



UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

CEA – Centre de Cadarache

École Doctorale 352 : Physique et Sciences de la matière

Laboratoire de **Matériaux Divisés, Réactivité et Electrochimie-CNRS**

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et Sciences de la matière

Spécialité : Physique Théorique et Mathématique

Helena MASTORI

Mécanismes de dégradation des bétons lors de
l'Interaction Corium-Béton

Soutenue le 11/03/2019 devant le jury :

Pr.	Antoni Mickaël	AMU-CNRS-MADIREL	Directeur de thèse
Mme.	Balat-Pichelin Marianne	PROMES-CNRS	Examinatrice
M.	Denoyel Renaud	AMU-CNRS-MADIREL	Examinateur
Pr.	Nonat André	Université de Bourgogne	Rapporteur
M.	Piluso Pascal	CEA-Cadarache	Co-directeur de thèse
Pr.	Smith Agnès	Université de Limoges	Rapporteur

Remerciements

*Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du **Laboratoire d'Études et d'Expérimentations pour les Accidents Graves (LEAG)** au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) sur le centre de Cadarache et au sein du laboratoire des **Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité et Électrochimie (MADIREL)** à Marseille. Ces quelques lignes sont dédiées à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, en m'excusant d'avance auprès de ceux ou celles que je n'aurais pas eu la délicatesse de mentionner.*

*Tout d'abord je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, **Pr. Mickaël Antoni**, pour son aide précieuse, son suivi étroit ainsi que son accompagnement constant dans les aspects expérimentaux et analytiques de ce travail de recherche depuis ses toutes premières étapes conceptuelles jusqu'à son achèvement.*

*Je remercie mon encadrant de thèse **M. Pascal Piluso** pour la qualité de son encadrement. Pépé, le succès de ce travail est dû en grande partie à ton aide, ton soutien et à tes encouragements. Tu m'as bien inspirée pendant les moments difficiles où j'avais besoin de mots d'encouragement, merci.*

*Un remerciement particulier à **M. Renaud Denoyel** puisqu'il m'a fait l'honneur d'exercer les fonctions de président du jury. Je le remercie pour ses commentaires, ses conseils indispensables, pour son aide fondamentale à toutes les étapes du développement de ce travail et pour son renfort précieux dans les moments où les résultats étaient difficiles à interpréter.*

*Je remercie également **M. Daniel Borschneck** qui a eu la gentillesse de nous accueillir au CEREGE dans le cadre des expériences de tomographie aux rayons X qui ont été d'une grande importance dans la phase analytique de ce travail.*

*Je remercie **M. André Nonat**, professeur à l'Université de Bourgogne et **Mme Agnès Smith**, professeure à l'Université de Limoges, qui ont bien voulu participer à mon jury de thèse et pour leurs remarques pertinentes. Je remercie également **Mme Marianne Balat-Pichelin** qui, de par sa participation à mon jury de thèse, nous a permis d'effectuer les tests expérimentaux nécessaires au laboratoire PROMES à Odeillo et nous a fourni l'installation expérimentale nécessaire pour nos mesures.*

J'aimerais également remercier le personnel du laboratoire : José, Fred, Brigitte Valentin, Brigitte Tormos, Patricia, Pascal Sauvecane, Josselin et Damien. Sans leur précieuse contribution, ce travail de recherche n'aurait pas été possible.

*J'adresse mes plus vifs remerciements au padré, à la madré et au frerot pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse en arriver là. Merci pour tous vos sacrifices, votre soutien, pour l'ultime protection familiale qui nous soude et pour la motivation grâce à laquelle j'ai vécu des hauts et survécu des bas. **Merci Georges, Claire et Costy.***

*Je tiens à remercier l'homme qui m'a tant donné sans rien attendre en retour, qui m'a toujours dit que tout allait bien se passer quand je savais que c'était faux, qui m'a défendu quand j'étais indéfendable, qui était à mes côtés dans les moments les plus durs de ma vie. Rien n'est plus rassurant que de savoir que tu es là pour me soutenir dans tout ce que je fais. **Merci Jean-Christophe.***

*Je suis très reconnaissante envers **Gérard, Véronique, Claire et Joan**, ma deuxième petite famille avec qui je partage les mêmes valeurs. Ces dernières années, vous êtes devenus une source de réconfort pour moi. Merci de m'avoir si bien accueillie parmi vous. Aujourd'hui, avec la distance qui me sépare des miens, vous êtes devenus ma famille de substitution et j'en suis fière.*

*Enfin, je ne peux pas oublier mes amis, "my precious". C'est vrai que je n'ai pas tant d'amis, mais c'est une vraie amitié que je partage avec vous. Merci d'être vous-mêmes. Dans cette bataille que nous appelons "la vie", peu importe qui se trouve dans le camps de mes adversaires car je sais que je vais toujours vous avoir dans le mien, et c'est le meilleur atout que je puisse jamais demander. **Merci Rita, Elie, Ben et Ana.***

Résumé

Cette thèse porte sur la caractérisation de bétons siliceux et silico-calcaires lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées. Ils sont utilisés dans la construction des radiers du parc électronucléaire français et leur résistance a été étudiée dans des expériences d'interaction corium-béton menées sur le site du CEA de Cadarache. Dans ces expériences ils sont mis en contact avec des métaux et/ou des oxydes en fusion. Une hypothèse motivant ce travail est que la compréhension de la dégradation des propriétés de ces bétons, en avance du front de fusion, pourrait apporter de nouvelles pistes pour interpréter les résultats de ces expériences. Des échantillons n'ayant jamais été mis en contact avec des métaux/oxydes en fusion ont d'abord été étudiés. Trois techniques de caractérisation, la thermogravimétrie, la porosimétrie par intrusion de mercure et l'impédancemétrie complexe ont été utilisées pour décrire leurs propriétés après qu'ils ont été soumis à des températures pouvant atteindre 1000°C. Les analyses thermogravimétriques ont permis l'identification de domaines de température dans lesquels des mécanismes de dégradation spécifiques sont activés. Celles de porosimétrie ont montré que les volumes poreux et la taille typique des pores augmentent de manière importante avec la température. Il est par ailleurs démontré qu'à 1000°C, la surface d'échange des bétons silico-calcaires est deux fois plus importante que celle des bétons siliceux. Enfin, les tortuosités élevées obtenues par impédancemétrie suggèrent une topologie des réseaux poreux d'une grande complexité. Dans une deuxième partie de cette thèse, les échantillons de bétons étudiés ont été préalablement mis en contact avec des métaux et/ou des oxydes en fusion. Ils ont été analysés par tomographie X ou par microscopie électronique à balayage. Aucun phénomène d'imprégnation des phases métal/oxyde n'a pu être observé. Des signatures de possibles phénomènes de percolation de ces phases par des mécanismes de décarbonatation ont toutefois été mises en évidence.

Mots clés : Interaction Corium-Béton, Métaux, oxydes fusion, dégradation thermique, thermogravimétrie, porosité, tortuosité.

Abstract

This thesis deals with the characterization of siliceous and limestone-siliceous concretes when exposed to high temperatures. They are used in the construction of the rafts of French nuclear power plant and their resistance has been studied in molten corium-concrete interaction experiments carried out in CEA Cadarache. In these experiments they are in contact with molten metals and/or oxides. The understanding of the degradation of their properties, in advance of the melt front, is the hypothesis that motivates this work since it could bring new avenues to interpret the results of these experiments. Samples that have never been in contact with molten metals/oxides were first studied. Three characterization techniques, thermo-gravimetry, mercury intrusion porosimetry and complex impedancemetry were used to describe their properties after they were subjected to temperatures up to 1000°C. Thermo-gravimetric analyses allowed the identification of temperature domains in which specific degradation mechanisms are activated. Those of porosimetry showed that porous volumes and typical pore sizes increase significantly with the temperature. It is also demonstrated that at 1000°C, the exchange surface of limestone-siliceous concretes is twice as large as that of siliceous concretes. Finally, the high tortuosity obtained by impedancemetry suggests a topology of porous networks of great complexity. In a second part of this thesis, the studied concrete samples were previously in contact with molten metals and/or oxides. They were analysed by X-ray tomography or scanning electron microscopy. No phenomenon of impregnation of the metal/oxide phases could be observed. Signatures of possible phenomena of percolation of these phases by decarbonation mechanisms have however been demonstrated.

Keywords: Molten Corium-Concrete Interaction, Metal, Oxides, melt, thermal degradation, thermo-gravimetry, porosity, tortuosity.

Table des matières

Remerciements	2
Résumé	4
Abstract	5
Table des matières	6
1. Introduction générale	9
2. État de l'art	15
2.1. Contexte de l'étude : L'Interaction Corium-Béton	15
2.2. Éléments sur la composition et la structure des bétons	19
2.2.1. Composition	19
2.2.1.1. Les granulats	20
2.2.1.2. L'eau.....	21
2.2.2. La structure	22
2.2.2.1. La porosité	22
2.2.2.2. Zone de transition pâte cimentaire-granulat	23
2.2.3. Dégradation des bétons sous contrainte thermique	25
2.2.3.1. Généralités	25
2.2.3.2. Dégradation chimique.....	27
2.2.3.3. Modification de structure.....	28
2.2.3.4. Propriétés mécaniques.....	33
2.3. Conclusion	37
3. Matériels et méthodes	39
3.1. Expériences intégrales d'Interaction Corium-Béton (VULCANO)	39
3.1.1. L'installation VULCANO.....	39
3.1.2. Description des expériences VULCANO-ICB	42
3.2. Expériences exploratoires d'interaction métal-béton	44
3.2.1. Echantillons	44
3.2.2. Principe des expériences	45
3.3. Tomographie aux rayons X	48
3.3.1. Principe de la technique.....	48
3.3.2. Appareillage	49
3.4. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	50
3.4.1. Principe de la technique.....	50
3.4.2. Appareillage	51
3.4.3. Echantillonnage	52
3.5. Porosimétrie par intrusion de mercure	52
3.5.1. Principe de la technique.....	52
3.5.2. Appareillage	54
3.5.3. Echantillonnage et mise en température.....	55
3.5.4. Limitations et difficultés rencontrées	57
3.6. Mesure de tortuosité par impédancemétrie complexe	58
3.6.1. Principe de la mesure.....	58

3.6.2.	Appareillage	60
3.6.3.	Mesure de la tortuosité.....	62
3.6.4.	Difficultés rencontrées.....	63
3.7.	Analyses MEB des échantillons des essais VULCANO.....	65
3.7.1.	Appareillage	65
3.7.2.	Echantillonnage	66
3.7.3.	Difficultés et limitations du MEB.....	68
3.8.	Conclusion	70
4.	Dégradation thermique des bétons.....	71
4.1.	Analyses Thermo Gravimétriques (ATG).....	71
4.1.1.	Dégradation thermique des bétons et départ d'espèces gazeuses.....	71
4.1.2.	Analyses séparées du mortier et des agrégats	75
4.1.3.	Analyses des bétons S et SC	77
4.1.4.	Comparaisons des mesures ATG des bétons S et SC.....	79
4.2.	Pertes de masse par calcination.....	81
4.3.	Porosimétrie par intrusion de mercure	83
4.3.1.	Dégradation thermique des bétons et porosité	84
4.3.2.	Influence de la forme de l'échantillon sur la porosité.....	89
4.3.3.	Caractérisation par porosimétrie au mercure d'un béton siliceux.....	91
4.3.4.	Caractérisation par porosimétrie au mercure d'un béton silico-calcaire.....	97
4.3.5.	Bilan comparatif	98
4.3.5.1.	Volume poreux et distribution de la taille des pores.....	98
4.3.5.2.	La porosité	102
4.3.5.3.	Masse volumique apparente et absolue	103
4.3.5.4.	Surface d'échange	105
4.4.	Conclusion	107
5.	Évaluation de la tortuosité	109
5.1.	État de l'art	109
5.2.	Compléments pour les mesures de tortuosité	112
5.2.1.	Tortuosité par porosimétrie au mercure τ_c	112
5.2.2.	Tortuosité par impédancemétrie τ_e	112
5.3.	Résultats et Discussion.....	116
5.3.1.	Mesures de τ_c	116
5.3.2.	Mesures de τ_e	117
5.4.	Conclusion	121
6.	Interaction métal-béton	123
6.1.	Interaction zircon ou aciers béton-Essais PROMES.....	123
6.1.1.	Four solaire à concentration	125
6.1.2.	Essais sans charge.....	127
6.1.3.	Interaction ZrO_2 -Béton	131
6.1.4.	Interaction Acier Inoxydable - Béton.....	134
6.2.	Essais VULCANO-ICB.....	137
6.2.1.	Echantillons de béton siliceux.....	138
6.2.2.	Echantillons de béton Silico-Calcaire	143
6.3.	Conclusion	149

7. Conclusions et perspectives.....	151
Glossaire.....	155
A. Compositions des bétons et des coriums des essais VULCANO-ICB	161
B. Porosimétrie au mercure.....	167
C. Expériences PROMES-Odeillo.....	174
D. Observations au MEB	177
E. Modèles de tortuosité	181
Bibliographie	198

1. Introduction générale

Les centrales nucléaires actuellement en service en France utilisent de l'uranium enrichi obtenu par retraitement de combustibles nucléaires plus anciens contenant notamment des oxydes de plutonium et d'uranium. Elles utilisent de l'eau ordinaire comme fluide caloporteur. Cette eau est maintenue sous haute pression (155 bars) afin de rester à l'état liquide à la température de fonctionnement (300°C). Ces réacteurs sont connus sous le nom de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) et appartiennent à ce que l'on appelle communément la deuxième génération de réacteurs nucléaires. Les 19 centrales nucléaires en exploitation en France sont dotées de deux à six REP, soit un total de 58 réacteurs. Ces derniers sont répartis en trois séries: la série 900 MW (34 réacteurs), la série 1300 MW (20 réacteurs) et la série 1450 MW (4 réacteurs). Un nouveau réacteur EPR "Evolutionary Power Reactor", dont la puissance s'élève à 1600 MW, est en construction à Flamanville.

Pour assurer la sécurité des installations, le concept de défense en profondeur a été mis en œuvre. Dans un REP, la prise en compte de ce concept implique l'existence de 3 barrières de confinement séparant les produits radioactifs contenus dans le cœur du réacteur de l'environnement extérieur (cf. Figure 1-1).

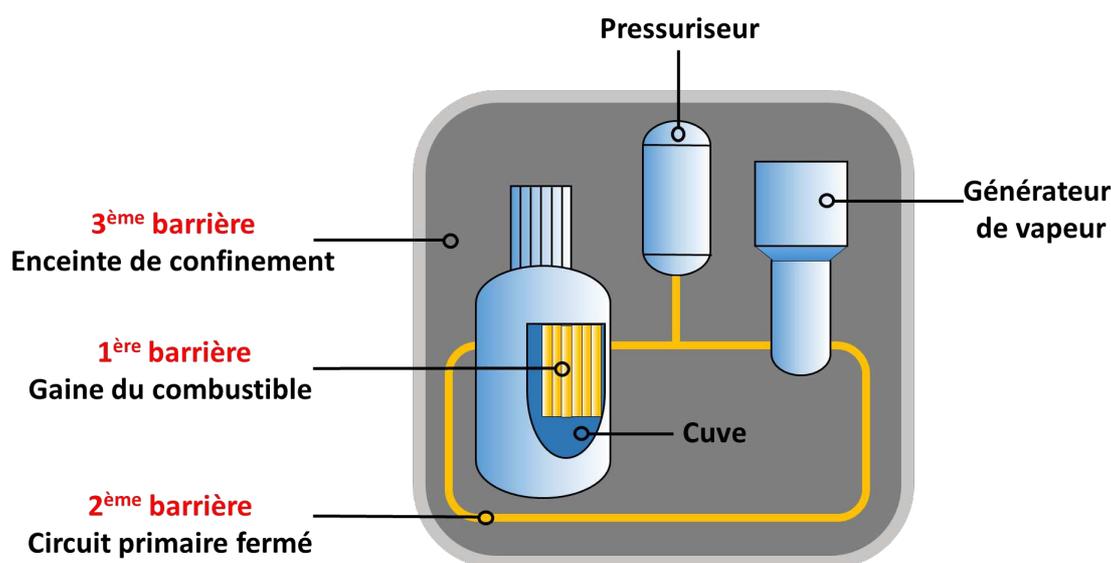


Figure 1-1: Schéma des trois barrières de confinement

La première barrière est constituée des gaines en alliage à base de zirconium qui entourent les pastilles de combustibles. Ces gaines retiennent, en conditions normales et incidentelles, les produits radioactifs créés lors des réactions de fission de l'uranium 235 qu'elles contiennent. En régime normal, le cœur de la pastille peut atteindre des températures de l'ordre de 1000°C et en périphérie de l'ordre de 300°C. Lors de l'arrêt du réacteur, des barres de contrôle sont insérées pour absorber les neutrons et arrêter la réaction de fission de l'uranium. Les produits de fission de l'uranium 235 vont continuer spontanément à se désintégrer et produire de la chaleur.

La deuxième barrière est constituée par le circuit primaire de refroidissement (cf. Figure 1-1). Elle est en acier inoxydable et sa fonction est d'assurer le refroidissement continu du cœur du réacteur en conditions normales, incidentelles ou accidentelles.

La troisième barrière de confinement est constituée par l'enceinte de confinement en béton armé du bâtiment du réacteur. Elle assure d'une part le confinement des substances radioactives en cas d'accident et d'autre part la protection du réacteur d'éventuelles agressions externes. La Figure 1-2 représente les principaux composants de l'enceinte de confinement. Elle abrite le puits de cuve sur lequel repose la cuve du réacteur. Ses parois reposent sur le radier lui-même en béton. Il constitue le socle du réacteur.

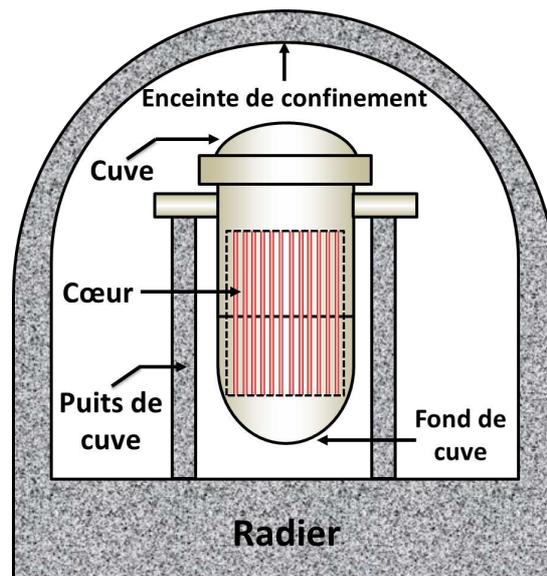


Figure 1-2: Schéma de principe de la cuve et du puits de cuve à l'intérieur de l'enceinte de confinement d'un REP

Après l'accident de la centrale de Tchernobyl en Ukraine en 1986, l'échelle INES (*International Nuclear and radiological Event Scale*) a été créée pour qualifier l'importance des dysfonctionnements nucléaires et radiologiques et les communiquer au public. Dans cette échelle, les événements sont classés sur huit niveaux. Le niveau 0, appelé « écart », est attribué aux événements sans importance pour la sécurité. Les niveaux 1 à 3 constituent des « incidents » alors que les niveaux 4 à 7 constituent des « accidents ». La Figure 1-3 représente la classification des événements selon cette échelle. Le niveau le plus élevé est le niveau 7. Ce niveau correspond aux accidents graves dans lesquels surviennent des rejets majeurs de produits radioactifs avec un impact direct sur la santé des populations et sur l'environnement.

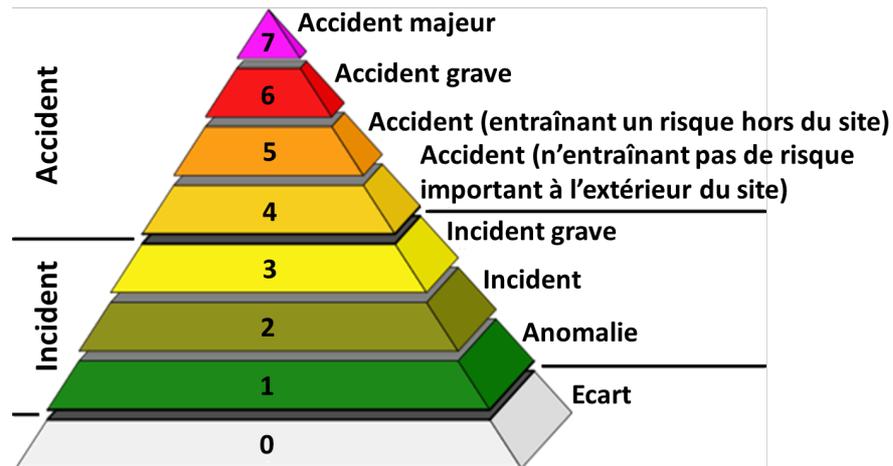


Figure 1-3: Echelle Internationale des Evénements Nucléaires (INES)

Les accidents graves conduisent à la fusion du cœur des réacteurs avec comme conséquence un risque d'endommagement et/ou de détérioration des fonctionnalités de la première, deuxième et troisième barrière de confinement. Ils surviennent la plupart du temps suite à une défaillance du système de refroidissement. La température dans le cœur du réacteur augmente alors de manière catastrophique à cause de l'emballement des réactions nucléaires. Même si ces réactions parviennent à être stoppées, les produits radioactifs continuent, eux, à générer de la chaleur par désintégration spontanée de radioéléments instables. Cette chaleur est connue sous le nom de « **puissance résiduelle** ». Dans ces conditions, un mélange très corrosif de combustible fondu, composé d'alliages de zirconium et de matériaux de structure interne de la cuve, appelé **corium**, va se former entre 2500 et 2800°C. Ce corium va s'accumuler en fond de la cuve et former un bain de corium fondu dont la température est maintenue élevée par la puissance résiduelle. Cette puissance dégagée par les produits de fission et les réactions d'oxydation du zirconium peut atteindre des valeurs entre 20 et 30 MW en début de l'accident pour un réacteur nucléaire de 900 MW.

La Figure 1-4 schématise l'évolution du corium dans l'enceinte de confinement suite à la fusion du cœur du réacteur. En l'absence de moyens de refroidissement, la cuve, deuxième barrière, va être percée par le bain de corium. Celui-ci va alors impacter le puits de cuve et s'étaler. Un processus dit **d'Interaction Corium-Béton (ICB)** va alors débuter avec comme conséquence l'ablation et la dégradation du béton du radier et entraîner un risque de dissémination de substances radioactives à l'extérieur de l'enceinte de confinement.

Les réacteurs de Génération 2 en fonctionnement sur le territoire français ont été dimensionnés sans prendre en compte le risque d'accidents graves associé à la rupture de la cuve par des phénomènes de type interaction corium-béton. En revanche pour les réacteurs de Génération 3, de types EPR, le risque d'accident grave et de formation du corium a été pris en compte dès la conception du réacteur. Sous la cuve est placé un système de rétention temporaire qui débouche ensuite sur un récupérateur de corium

constitué d'une chambre d'étalement d'une grande surface (environ 170 m²). Celle-ci va permettre un refroidissement plus efficace du corium [1], [2].

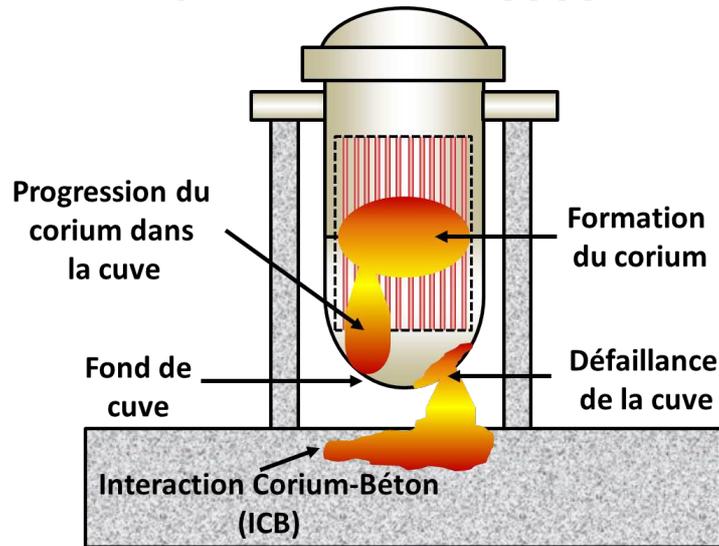


Figure 1-4: Schéma de la cuve durant un accident grave de réacteur nucléaire de type REP

Les épaisseurs des radiers dans le parc électronucléaire français varient entre 4 m et 1,2 m pour la centrale de Fessenheim [3]. Pour cette dernière le radier a été renforcé récemment avec une épaisseur supplémentaire de béton (de l'ordre de 50 cm). Deux familles de béton ont été employées pour la réalisation des radiers et des puits de cuve: des bétons dits **Siliceux**, notés par S dans ce manuscrit (utilisés notamment dans la centrale de Fessenheim) et des bétons dits **Silico-Calcaires**, notés SC (utilisés par exemple dans la centrale de Gravelines). L'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) indique que dans le cas d'un accident de niveau supérieur à 4, les bétons S s'altèrent pour des températures entre 1380°C et 1430°C et entre 1330°C et 1630°C pour les bétons SC. Dans ces conditions extrêmes, les bétons perdent en fait leur intégrité à cause de leur décomposition. Cette décomposition implique des processus complexes dont l'effet principal est l'élimination progressive du béton et donc, potentiellement, une réduction des épaisseurs des radiers et leur éventuel percement. Ce phénomène porte le nom générique **d'ablation**. Les principales phases mises en jeu dans un accident de niveau supérieur à 4 sont les suivantes :

- Le corium, initialement constitué d'une phase oxyde liquide (UO₂ et ZrO₂) et d'une phase métallique (Fe, Cr, Ni et Zr) à 2500°C va entrer en contact avec le béton. La phase d'ICB est alors initiée.
- Les bétons S et SC sont principalement constitués de silice (SiO₂), de carbonate de calcium (CaCO₃) et d'eau (H₂O). Leur décomposition aux hautes températures va conduire à la création de nouvelles phases solides et à la libération de phases gazeuses (H₂O et CO₂ principalement) mais dans des proportions différentes suivant la nature du béton.

- Lors de l'ICB, le mélange corium-béton est constitué des trois phases : solide, liquide et gazeuse et sa composition va évoluer en fonction notamment de son enrichissement en béton par dissolution.
- La décroissance de la puissance résiduelle et l'abaissement de la température de solidus du mélange corium-béton qui en résulte va finalement permettre la solidification de ce mélange. C'est dans cette phase que l'ICB s'arrête.

L'ICB se caractérise donc par le couplage de nombreux phénomènes tels que des mouvements hydrodynamiques induits par les bulles de gaz et les transferts de chaleur, la physico-chimie de l'ablation, l'oxydation de métaux, les processus de solidification et notamment la solidification partielle de la masse fondue auxquels s'ajoutent les effets thermo-hydrauliques ou encore des phénomènes d'émulsification dans lesquels la phase métallique est dispersée dans la phase oxyde [2].

Compte tenu des enjeux de sécurité des installations nucléaires, la compréhension et la modélisation de tous ces phénomènes sont fondamentales pour estimer au mieux le temps de percement des radiers [4]. Dans ce contexte, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) poursuit depuis de nombreuses années un ambitieux programme de recherche de développement expérimental et de modélisation sur les accidents graves [5], [6]. Dans ce but, la plateforme PLINIUS (**PL**atform for **I**mprovements in **N**uclear **I**ndustry and **U**tility **S**afety) a été créée. Elle est située au centre de Cadarache du CEA et est dédiée à la réalisation d'expériences avec du corium prototypique, c'est-à-dire avec du dioxyde d'uranium appauvri [7]. L'installation VULCANO [8] est un équipement appartenant à la plateforme PLINIUS. Elle est consacrée à l'étude du comportement du corium en interaction avec des matériaux réfractaires ou du béton.

Le programme expérimental VULCANO-ICB vise à reproduire, à l'échelle du laboratoire, l'ICB pour des configurations en oxydes et en matériaux prototypiques [9]. Ces expériences sont expliquées en détail dans le chapitre 3 et constituent en fait le socle motivant les travaux développés dans ce manuscrit. Les expériences VULCANO-ICB ont démontré qu'il existait un comportement spécifique dépendant de la nature du béton, S ou SC, lorsque l'ablation par du corium oxyde ou oxyde-métal est étudiée [10] : l'ablation a une tendance à montrer un comportement ***anisotrope pour les bétons S avec une ablation plus prononcée dans le voisinage des parois verticales*** alors ce ***comportement est isotrope pour les bétons SC***. Cette différence de comportement ne peut pas être expliquée par les modèles couplant thermo-hydraulique et physico-chimie actuellement disponibles dans la littérature [11].

Jusqu'à présent, les études réalisées pour comprendre la cinétique l'ablation des bétons S et SC se sont focalisées sur la phénoménologie du bain de corium-béton. Les propriétés du matériau en avant du front d'ablation, c'est à dire le béton dégradé uniquement par la montée en température, n'ont été que peu étudiées. Le béton dans cette zone constitue pourtant le « matériau consommable », c'est-à-dire celui devant résister à l'environnement extrêmement sévère spécifique des accidents nucléaires

graves. Plusieurs phénomènes de nature différente vont se produire simultanément ou successivement dans le béton en avant du front d'ablation :

- Thermiques : choc thermique, création d'un gradient de température, dégagement de gaz.
- Mécaniques : dégradation des propriétés mécaniques, formation d'un milieu poreux, fissurations, écaillage.
- Dissolution et éventuelle percolation/imbibition du corium dans le béton.

Tous ces phénomènes pourraient être responsables, au premier ordre, des comportements des bétons S et SC observés dans les expériences VULCANO-ICB.

Cette thèse vise à étudier les propriétés de ces bétons après qu'ils ont été dégradés thermiquement mais sans nécessairement avoir été mis en contact avec des métaux ou des oxydes en fusion. Elle s'articule en 7 chapitres. Après cette introduction, le chapitre 2 présente une synthèse des connaissances sur l'ICB ainsi que sur les propriétés des bétons lorsqu'ils sont soumis à des températures croissantes. Les modifications de leur microstructure, de leur composition et plus généralement de leurs propriétés physico-chimiques seront discutées. Dans le chapitre 3, les techniques expérimentales de caractérisation utilisées lors de la thèse sont présentées ainsi que leurs limitations. Les difficultés ayant demandé une adaptation des protocoles opératoires sont également discutées. Le chapitre 4 se concentre sur des analyses thermogravimétriques d'échantillons de bétons S et SC ainsi que sur la modification de leur porosité en fonction de la température par des mesures de porosimétrie au mercure. Les échantillons de béton analysés dans ce chapitre n'ont jamais été en contact avec des métaux ou des oxydes en fusion. Le chapitre 5 présente les mesures de tortuosité obtenues pour les bétons du chapitre précédent et, plus spécifiquement, leur tortuosité topologique évaluée ici par des mesures d'impédancemétrie complexe. Le chapitre 6 est consacré à des expériences exploratoires d'interaction entre des métaux et des oxydes en fusion et des échantillons de bétons S et SC. Ces expériences ont été réalisées grâce aux installations du laboratoire PROMES à Odeillo. Ce chapitre se concentre également sur l'étude d'échantillons de bétons extraits des expériences VULCANO-ICB c'est-à-dire ayant été en contact direct avec du corium prototypique. Le chapitre 7 conclut ces travaux de recherche et trace des perspectives de recherche pouvant être développées suite à ces travaux.

2. État de l'art

2.1. Contexte de l'étude : L'Interaction Corium-Béton

Ces travaux de thèse sont développés dans le cadre d'études, menées notamment au CEA de Cadarache, sur la compréhension de l'interaction entre des bains d'oxydes et d'alliages métalliques à l'état liquide et des bétons dans les configurations dites « hors cuve ». Un des enjeux lié aux études de sûreté nucléaire consiste à évaluer le temps de percement du radier du puits de cuve, c'est-à-dire de la structure en béton située sous la cuve, en l'absence de tout moyen de mitigation.

Ce problème motive depuis des décennies une intense activité dans la communauté scientifique. De nombreuses expériences ont été réalisées et des modèles développés pour tenter de comprendre la complexité des phénomènes mis en jeu dont quelques exemples sont présentés dans les références [12], [13], [14]. La température des mélanges oxydes et métalliques à l'état liquide peut dépasser 2500°C au début de l'interaction et générer une dégradation des bétons dont la conséquence principale est la propagation d'un front d'ablation du béton. Le résultat est une réduction plus ou moins rapide de l'épaisseur des radiers et donc une aggravation potentielle des risques d'endommagement de l'enceinte de confinement (cf. Figure 1-2).

Le phénomène d'Interaction Corium-Béton implique des mécanismes complexes et couplés que l'on peut décomposer spatialement de la manière suivante :

1. Le bain de corium-béton.
2. Les interfaces du bain de corium-béton, côté corium : interfaces à la surface libre horizontale, interfaces verticale et horizontale avec le béton.
3. Les interfaces du bain de corium-béton, côté béton : interfaces verticale et horizontale avec le bain de corium.

Jusqu'à présent, les approches se sont focalisées sur les deux premiers volets pour expliquer les phénomènes spécifiques liés à l'interaction corium béton et notamment le comportement différencié *des bétons Siliceux (S) pour lesquels l'ablation est anisotrope, plus prononcée sur les côtés et les bétons Silico-Calcaires (SC) pour lesquels l'ablation est isotrope* [10], [15]. Des modèles physiques couplés décrivent cette phénoménologie, comme le couplage thermo-hydraulique-physico-chimique [11] mais cette approche ne rend pas compte du comportement spécifique lié à la nature du béton. Les travaux de cette thèse s'attachent au troisième volet, à savoir les interfaces côté béton et leur évolution lors de l'ICB. Une approche pluridisciplinaire, associant réactivité chimique, résistance des matériaux et hydrodynamique, s'avère indispensable à la description des phénomènes survenant dans de tels systèmes.

Lors de la première étape de l'ICB, le corium va venir localement provoquer un choc thermique puis s'étaler en fonction de la surface disponible. L'interaction avec le béton génère alors un milieu multi-constituants (oxydes, métaux, gaz) et multiphasique (liquide, solide, gaz) dont la composition et les propriétés physiques évoluent dans le temps sous l'action de réactions chimiques à hautes températures, de la décomposition du béton et des écoulements suivant différents régimes. Par la suite, en régime établi, le mélange corium-béton va progressivement ablater le béton.

Les bétons étant composés majoritairement de dioxyde de silicium (SiO_2), de carbonate de calcium (CaCO_3), d'eau et d'armatures en acier, leur décomposition conduit au relâchement de phases condensées (SiO_2 , CaO , Fe) et gazeuses (H_2O , CO_2). Ces phases vont réagir avec le corium liquide initialement constitué majoritairement d'un mélange de combustible nucléaire fondu, c'est-à-dire d'oxydes lourds en provenance du cœur du réacteur nucléaire (UO_2 , ZrO_2) et des métaux constitutifs de la cuve (Fe , Cr , Ni). Lors de l'ICB, l'ensemble de ces constituants est soumis à un intense brassage turbulent induit notamment par les gaz de décomposition du béton et les forts gradients thermiques. Le mélange des métaux avec les espèces oxydes condensées ou gazeuses peut donner lieu à des réactions d'oxydo-réduction potentiellement exothermiques et à la formation de nouvelles espèces gazeuses comme par exemple des oxydes de silicium [16]. De même, mis en contact avec des métaux fondus, le béton peut se fracturer et des fragments peuvent être transportés dans le corium puis s'y dissoudre. Toute cette phénoménologie montre la complexité des processus à prendre en compte dans la description de l'ICB.

Les premières études d'ICB ont montré que la vitesse du front d'ablation des parois en béton pouvait être estimée par le rapport entre le flux thermique φ (W.m^{-2}) reçu par les parois et l'enthalpie nécessaire pour chauffer et faire fondre un volume unitaire de ces parois. Déterminer la cinétique d'ablation revient alors dans la pratique à faire un bilan du flux de chaleur aux limites du bain de corium. Il est donné par l'équation suivante si le régime quasi-stationnaire d'évolution est supposé [17]:

$$v = \frac{\varphi}{\rho(H_{fus} - H_0)} \quad \text{Eq. 2-1}$$

Avec :

v : vitesse moyenne du front d'ablation (m.s^{-1})

ρ : masse volumique du béton (kg.m^{-3})

H_{fus} : enthalpie de fusion du béton à la température de « fusion » du béton ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

H_0 : enthalpie standard du béton à T_0 ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Le flux thermique φ de l'équation 2-1 est obtenu à partir du coefficient d'échange de chaleur moyen aux interfaces corium-béton (cf. Figure 2-1) :

$$\varphi = h(T_p - T_i) \quad \text{Eq. 2-2}$$

Avec :

h : coefficient d'échange de chaleur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

T_i : température au niveau de l'interface béton/corium (K)

T_p : la température du bain (K).

Cette approche, développée il y a une quinzaine d'années, a été validée dans des modèles à une dimension et utilisée dans différents codes accidents graves [18]. Les hypothèses suivantes sont nécessaires [11], [19], [20].

Une première hypothèse consiste à supposer que le bain de corium peut être considéré comme étant homogène par zone dans un régime établi du fait du brassage induit par les gaz du béton relâchés dans le bain de corium comme illustré dans la Figure 2-1. La partition du système permet la prise en compte des forts gradients de température pouvant survenir au voisinage des interfaces. Dans cette zone, les mécanismes d'échanges peuvent être considérés comme diffusifs (cf. zoom de la Figure 2-1). Cela permet de ramener le problème à la détermination d'un coefficient d'échange de chaleur entre le bain de corium et le milieu séparant le béton du corium. Les flux de chaleurs étant liés aux températures, toute la difficulté ici est d'estimer la valeur de la température d'interface T_i , la température du bain T_p étant plus facilement accessible. L'estimation de la température d'interface T_i consiste à modéliser les mélanges dans l'intervalle de température entre la ligne du solidus et la ligne du liquidus en fonction de l'évolution de la composition à partir de base de données thermodynamiques [21].

Une dernière hypothèse consiste à introduire une « *enthalpie de fusion moyenne* » du béton et à définir une « *température de fusion du béton* ». Elle est évaluée sur la base des enthalpies de fusion de ses différents constituants et de leur fraction massique. Cette approche moyennée peut être utile du point de vue des calculs et de la modélisation, mais n'est pas représentative de l'évolution de la physico-chimie des bétons en fonction de la température. Le béton est en effet un matériau composite et ce sont les constituants qui individuellement vont fondre lors de la montée en température.

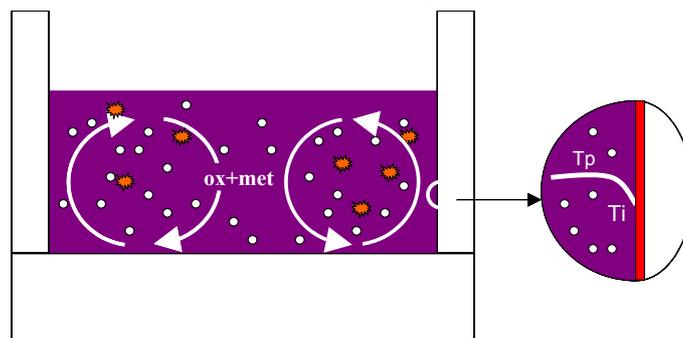


Figure 2-1: Gauche: Représentation schématique d'un bain de corium en configuration homogène mélangée. Les flèches représentent le brassage [18]. Droite: zoom sur l'interface corium/béton. T_i est la température de l'interface corium-béton, T_p est la température du bain, loin de l'interface.

Pour résumer, ce modèle implique l'existence d'une couche limite de faible épaisseur entre le béton et le bain de corium. Les processus de transport de masse et de chaleur sont modélisés dans une géométrie unidimensionnelle avec des propriétés des matériaux constantes. La température à l'interface est par ailleurs supposée égale à la température de liquidus et enfin les flux de chaleurs basés sur des mécanismes diffusifs.

Il résulte de ces hypothèses que les échanges de chaleur et de matière s'opèrent dans un front plan dans lequel coexistent les phases liquides et solides.

Si le couplage thermo-hydraulique et physico-chimique a permis de progresser dans la compréhension de la phénoménologie de l'ICB, les résultats des essais VULCANO et CCI (Corium Concrete Interaction) en matériaux prototypiques ont montré que ces modèles n'étaient pas adaptés à la géométrie 2D ni aux configurations utilisant des matériaux prototypiques (corium et béton). Ils ne permettent en effet pas de prévoir les différences de profil d'ablation entre les bétons siliceux (S) et silico-calcaires (SC) ni le fait que les températures mesurées dans ces expériences peuvent se trouver 250°C en deçà de la température de liquidus. Cela est probablement dû au fait que la température moyenne du béton ne dépend plus de son état physique à cette température. La macro-ségrégation, mécanisme lié au couplage thermo-hydraulique physico-chimique, n'a pas pu être observée aux interfaces corium-béton lors des analyses post-test des essais VULCANO en matériaux prototypiques [10].

Le couplage thermo-hydraulique/physico-chimie est bien adapté pour décrire l'interaction entre un fluide chaud et un solide homogène, inerte et qui n'évolue pas en température, cas où les hypothèses mentionnées ci-dessus peuvent être vérifiées. C'est le cas par exemple pour les matériaux réfractaires comme la zircone ou des alliages métalliques comme les aciers inoxydables.

En revanche, pour décrire les mécanismes prépondérants de l'ICB, ces hypothèses ne sont plus vérifiées : un béton ne peut pas être considéré comme un matériau homogène. C'est un matériau composite contenant des granulats de natures différentes et du mortier et chaque composé possède des propriétés physico-chimiques propres. Le béton est également un matériau poreux. La surface d'échange initiale béton/corium est donc bien plus grande que celle considérée dans les modèles. Les températures atteintes dans l'interface béton lors de l'ICB, entre 2500°C et 20°C, vont par ailleurs impliquer des modifications profondes dans la structure du béton, en aval du front d'ablation, notamment dans la porosité du mortier. Elles surviennent dès 100°C et conduisent à la perte complète de tenue mécanique à 1000°C. Ce domaine de température sera étudié en détail dans ce manuscrit. Le mélange corium-béton, quant à lui, ne présente pas non plus une composition homogène au niveau des interfaces : des gradients de composition existent mais avec des enrichissements locaux en éléments du béton [10], [15].

Même si globalement, il est possible de modéliser de manière satisfaisante l'interaction corium-béton à l'échelle d'un réacteur [18], les modèles actuels ne permettent pas une prédiction suffisamment robuste à l'échelle locale, notamment pour expliquer les phénomènes d'anisotropie/isotropie observés pour les bétons siliceux (S) et silico-calcaires (SC) dans les expériences VULCANO.

L'approche proposée dans cette thèse est de se focaliser **du côté béton** en supposant que l'ICB est conditionnée au premier ordre par les processus suivants en avance de la progression du bain de corium :

1. Propagation du front de chaleur dans le béton : on va s'intéresser ici au domaine de température entre 20°C et 1000°C. Formation de « *béton dégradé thermiquement* » (épaisseur de l'ordre du cm).
2. Modifications multi-échelle du béton et de ses constituants.
3. Imprégnation et/ou percolation, dissolution des constituants du béton par le bain de corium-béton.

Pour étudier la validité de cette hypothèse de travail, il est nécessaire de connaître précisément la porosité du *béton dégradé thermiquement* en aval, c'est-à-dire dans la direction du béton sain, d'un front de propagation thermique et de décrire la structure, in situ, de ce milieu poreux. Cet objectif constitue l'axe de recherche principal de cette thèse.

2.2. Éléments sur la composition et la structure des bétons

2.2.1. Composition

Le béton est un matériau composite constitué de sable, de granulats, parfois de fibres, d'eau et d'un liant, le ciment. C'est un composé possédant des caractéristiques spécifiques à plusieurs échelles de taille (cf. Figure 2-2).

A l'échelle macroscopique (centimètre), il est constitué de granulats de composition variable.

A l'échelle microscopique (micromètre), il apparaît comme un matériau poreux contenant de l'eau libre et chimiquement liée dans des hydrates.

L'échelle submicronique, les propriétés des bétons sont déterminées par la pâte de ciment. Elle peut être considérée comme un matériau multiphasique constitué de clinker non hydraté, de produits hydratés (les hydrates) et de pores. Le clinker non hydraté est constitué de silicates de calcium, dont le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S), le silicate dicalcique (Ca_2SiO_4 ou C_2S) et l'aluminate tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A). Les produits hydratés peuvent comprendre des hydrates de silicate de calcium (CSH), de l'hydroxyde de calcium (CH), des sulfo-aluminates de calcium, de l'étringite et du mono-sulfate de diverses tailles et géométries.

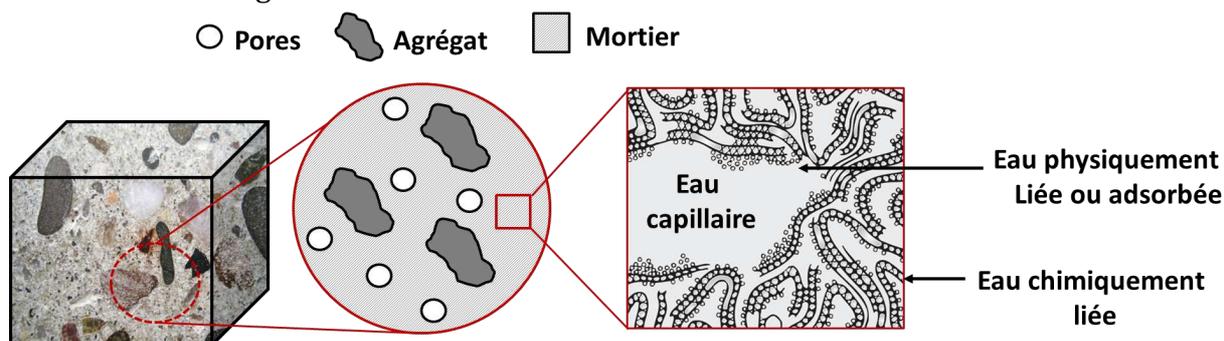


Figure 2-2: Description schématique de la structure du béton

Les caractéristiques de tous ces composés ont été étudiées en détail dans la littérature avec pour objectif principal la production de bétons aux propriétés contrôlées. Elles sont passées en revue dans les sections ci-dessous.

2.2.1.1. Les granulats

Les granulats dans les bétons ont une granulométrie en général calibrée qui est fonction de l'utilisation prévue. Les granulats les plus grossiers, c'est-à-dire de taille comprise entre quelques millimètres et quelques centimètres jouent un rôle important dans l'industrie du béton puisqu'ils occupent généralement plus du tiers du volume. Leur composition chimique permet d'ajuster les propriétés de résistance et de rupture.

Dans la pratique, des tests de traction et de compression approfondis sont réalisés. Ces caractéristiques dépendent de la nature des granulats, de leur composition, de leurs tailles et de leurs proportions [22]. Des études comparatives de bétons à haute résistance mécanique (résistance à la compression supérieure à 40 MPa) ayant les mêmes proportions de granulats mais contenant quatre types différents de granulats ont permis d'établir que les granulats donnaient une charge élevée à la rupture en compression. En revanche, dans les bétons à résistance normale (résistance à la compression entre 20 et 40 MPa), il a été démontré que les propriétés des granulats ont peu d'impact sur la résistance à la compression [23]. Des travaux se sont spécifiquement concentrés sur les effets du calcaire et du basalte sur la résistance à la compression de bétons à haute résistance [24]. Dans ceux contenant du basalte, des fissures induites par la charge se sont développées principalement aux interfaces entre la matrice cimentaire et les granulats tandis que dans les bétons contenant du calcaire, la quasi-totalité des granulats a été fracturée. Il a été observé également que les bétons contenant des granulats basaltiques présentaient des forces de liaison plus élevées (résistance à la compression d'environ 345 MPa) avec la pâte de ciment que les bétons contenant du calcaire (résistance à la compression d'environ 103 MPa) [25].

Le rôle de la distribution en taille des granulats sur les propriétés des bétons a également été étudié. Ce problème soulève aujourd'hui encore de nombreuses questions principalement sur l'énergie nécessaire à leur fracturation. Des études ont montré qu'elle augmentait avec la taille des granulats ce qui indique une résistance accrue des bétons avec la taille des granulats [26]. Cependant, dans le cas des bétons à haute résistance, il apparaît que les granulats les plus volumineux 'cassent' eux aussi dans les processus de fracturation. Tout comme pour l'énergie de fracturation, il a été établi que la résistance à la compression augmentait avec de la taille des granulats [27]. Mais, ici encore, les résultats ne concordent pas toujours. Il a par exemple été observé qu'une augmentation de la taille des granulats pouvait aussi entraîner une diminution de la résistance à la compression [28].

Dans toutes ces études, le rapport eau-ciment (E/C) est un paramètre de contrôle fondamental. Pour une valeur donnée de ce rapport et pour des résistances à la compression supérieures à 69 MPa, il a été démontré que les granulats de plus petites taille produisaient des résistances plus élevées [29]. Il a également été constaté que la

résistance à la compression du béton augmentait avec la teneur en granulats jusqu'à ce qu'un volume critique soit atteint [30]. La teneur en granulat est exprimée sous forme d'une fraction volumique qui est obtenue par le rapport entre le volume des granulats et celui du mortier. Le volume critique est de 45% pour un rapport eau-ciment $E/C=0,4$ et de 55% pour un rapport $E/C=0,6$ [31]. Ces seuils sont toutefois discutés car d'autres auteurs ont trouvé peu de corrélations entre la résistance à la compression et la teneur en agrégats [32].

2.2.1.2. L'eau

L'eau est le constituant de base des bétons car elle entre en jeu non seulement dans les différentes étapes de leur élaboration mais aussi dans leur vitesse de séchage dont le contrôle est primordial. Elle participe à la structure chimique des bétons, notamment par sa présence dans la pâte de ciment, et est susceptible de conduire à d'importantes réactions de déshydratation aux fortes températures. Outre la vapeur d'eau présente naturellement dans les pores des bétons, il est possible d'identifier plusieurs types d'eau [33].

1. L'**eau capillaire** se trouve piégée dans les pores de petites tailles. Elle n'est pas affectée par les forces microscopiques d'attraction (notamment de Van der Waals) exercées par les surfaces solides et résulte uniquement des équilibres chimiques se développant dans les milieux poreux. Deux sous-catégories d'eau capillaire sont définies en fonction de la taille des pores. L'eau présente dans les pores de rayon *supérieur à 50 nm* est appelée **eau libre**. Son élimination ne change pas de manière significative le volume de la pâte de ciment. L'eau qui se trouve dans les pores dont le rayon entre *5 nm et 50 nm* est maintenue dans le réseau poreux par la tension capillaire. Contrairement à l'eau libre, son élimination peut provoquer une dégradation de la pâte de ciment [33].
2. L'**eau adsorbée** est physiquement liée à la surface du solide par des liaisons de Van der Waals. Sous l'influence de ces forces physiques d'attraction, l'eau peut former jusqu'à cinq couches superposées. Une grande partie de cette eau peut être perdue lorsque l'humidité relative dans le béton devient inférieure à 30% [33], le départ de cette eau commence entre 100 et 250°C [34].

Une autre forme d'eau adsorbée peut également se trouver chimiquement liée à la surface du solide. En effet, les molécules d'eau qui se trouvent entre les feuillettes des hydrates, sont liées aux hydroxyles de ces hydrates par des ponts hydrogène qui sont dix fois plus importantes que les liaisons de Van der Waals (voir eau intercalaire). Cependant, les molécules d'eau qui se trouvent sur la surface externe des hydrates sont liées à d'autres molécules d'eau ou bien fixées sur les hydroxyles des hydrates par des liaisons de Van der Waals [35].

3. L'**eau intercalaire** se trouve piégée entre les couches de la structure du CSH. Cette eau est éliminée lorsque l'humidité relative passe sous 11% [33] ou lorsque les CSH se déshydratent.
4. L'**eau chimiquement liée** constitue une partie intégrante de la microstructure des hydrates. Elle est consommée au cours de l'hydratation du ciment et ce sont les hydroxyles (OH) qui sont chimiquement liés aux atomes de silice et de calcium. Ce type d'eau ne peut pas être éliminé en diminuant uniquement l'humidité relative du milieu. Elle est évacuée uniquement lorsque les hydrates sont chauffés de sorte à activer thermiquement les processus de déshydratation. Il est important de noter ici que la plus grande fraction de l'eau présente dans le C₃A et la portlandite Ca(OH)₂ est de l'eau chimiquement liée en raison des fortes liaisons, covalentes ou ioniques, présentes entre les molécules de vapeur d'eau et le solide [36].

2.2.2. La structure

2.2.2.1. La porosité

Les bétons sont des matériaux pour lesquels la porosité est un paramètre important puisqu'elle détermine, entre autre, leurs propriétés mécaniques. Pour un matériau de composition donnée, une porosité plus importante conduira de manière générale à une tenue mécanique moindre. La caractérisation de la porosité peut donc constituer un indicateur de performances mécaniques. La difficulté avec les bétons est leur forte hétérogénéité. Ils sont bien plus complexes que d'autres matériaux comme les polymères, les alliages métalliques ou les céramiques. Dans un béton, la porosité résulte de la contribution de l'ensemble de ses constituants, c'est-à-dire de celle de la pâte de ciment, des zones de jonction entre granulats et pâte de ciment et de la porosité éventuelle des granulats. Cela conduit à une distribution parfois complexe de la taille des pores qui peut varier de quelques millimètres à quelques angströms [37]. Il est à noter qu'une pâte de ciment contient à elle seule déjà plusieurs niveaux de porosité : celle du gel de CSH, la porosité capillaire et celle associée aux bulles d'air présentes lors du séchage [38]. La topologie des pores peut elle aussi s'avérer d'une grande variabilité. Outre l'existence d'une porosité fermée, donc inaccessible aux mesures, des constrictionnements peuvent également apparaître dans la géométrie des pores. Ces dernières tendent à limiter les flux de masse ce qui peut, par exemple, favoriser la rétention des gaz lors de montées en température. C'est donc l'ensemble de ces caractéristiques qui va déterminer les comportements mécaniques et physico-chimiques des bétons étudiés.

Une distribution typique de la taille des pores pour des bétons durcis comme ceux étudiés dans ce manuscrit présente des pores dont la taille se situe entre 10 µm et 0,5 nm. Les pores les plus grands, ceux de rayon entre 10 µm à 10 nm, représentent les espaces résiduels définis comme des pores capillaires. L'étude de ces pores sera l'objet du chapitre 4. On verra dans l'étude menée dans le chapitre 4 sur la porosité des bétons siliceux et silico-calcaires que les distributions sont étalées. Elles indiquent que les

échantillons présentent simultanément une mésoporosité et une macroporosité. C'est une des conséquences directes de l'hétérogénéité des bétons [39].

Les pores les plus petits, 0,5 nm à 10 nm, sont appelés pores de gel car ils constituent l'essentiel de la porosité interne de la phase du CSH [40]. Il est à noter que les CSH sont qualifiés de gel, c'est-à-dire des composés comme étant dans un état amorphe. Les CSH se présentent sous forme de composés nanocristallins formés de particules nanométriques agrégées les unes aux autres [41]. Ce gel peut également se présenter sous la forme d'un film colloïdal de particules qui serait formé par enroulement lors du séchage [42]. Les CSH se distinguent des autres hydrates cristallins, comme la portlandite, par leur stœchiométrie variable et le fait qu'ils sont mal structurés [36].

Les pores ayant des rayons compris entre 5 nm et 5 µm sont appelés des pores capillaires et appartiennent à la famille des *mésopores*. Des pores isolés de taille typique supérieure à 10 µm, appartenant à la famille des *macropores*, sont souvent observables dans les bétons. Ils résultent soit du piégeage involontaire d'air pendant le mélange suite à un compactage inadéquat, soit du piégeage intentionnel d'air visant à la formation contrôlée de bulles [40].

Cette dernière technique permet de réduire les pressions dues au gel dans les pores. Elle consiste à rajouter, lors de la fabrication du béton, des agents chimiques, notamment des surfactants, qui entraînent l'air.

La structure poreuse des bétons peut être envahie par l'eau environnante, qui en cas de gel, va exercer une pression en raison de son expansion volumique. Ceci provoquera des fissures supplémentaires et une détérioration du béton. Les bulles d'air pouvant être comprimées, permettent une dilatation du béton sans causer des contraintes supplémentaires. Les surfactants sont parfois ajoutés et se composent d'une chaîne hydrocarbonée non polaire avec un groupe anionique polaire. À l'interface air-eau, les groupes polaires sont orientés vers la phase aqueuse, ce qui diminue la tension superficielle, favorise la formation de bulles et empêche la coalescence des bulles dispersées. Les bulles d'air ainsi produites lorsque le béton est mélangé persistent même après son durcissement. À l'interface solide-eau les groupes polaires se lient au solide. En raison de l'orientation des groupes non polaires vers l'eau, la surface du ciment devient hydrophobe de sorte que l'air puisse déplacer l'eau tout en restant attaché aux particules solides [43].

2.2.2.2. Zone de transition pâte cimentaire-granulat

Deux constituants, la pâte de ciment et les granulats, vont se trouver en contact dès le début du processus d'élaboration des bétons et interagir. La solution porale, composée d'eau libre, de calcium (quelques mmol/l), de sulfate (une dizaine de mmol/l) et d'alcalins (plusieurs centaines de mmol/l) [44], est fortement alcaline avec un pH compris entre 12 et 13 en raison de la présence d'ions hydroxydes [45]. La pâte de ciment va favoriser les réactions chimiques entre les solutions porales et la silice présente à la surface des granulats. La microstructure de la pâte de ciment, quant à elle, va être modifiée au voisinage des granulats du fait que les particules de ciment en

suspension dans l'eau de gâchage voient leur cinétique d'agrégation fortement perturbée lorsqu'elles se trouvent à proximité d'un corps solide plus volumineux. Il s'agit d'un phénomène général associé au compactage des particules, appelé « effet de paroi » (*ou wall effect*) [46], [47], [48]. Lorsque les particules de ciment se trouvent en contact avec la paroi du granulat, une région de forte porosité est créée en raison des contraintes « d'enrobage » imposées par la surface du granulat [49], [50]. Cette région est appelée Zone de Transition Interfaciale (ou *Interfacial Transition Zone (ITZ)*). Comme le diamètre moyen des granulats est grand comparé à celui des particules de ciment, localement la surface des granulats apparaît plate vis-à-vis des particules de ciment. De ce fait, l'épaisseur de l'ITZ dépend uniquement de la taille moyenne des particules de ciment et non de celle des granulats [51]. De manière générale, le diamètre moyen de la plupart des particules de ciments couramment utilisés est d'environ 10 à 30 μm [52]. Ceci est donc l'ordre de grandeur que l'on peut associer à l'ITZ. D'autres auteurs estiment l'épaisseur de l'ITZ à 30-50 μm [53], [54].

La description de la structure de l'ITZ est donc primordiale pour la compréhension des propriétés mécaniques des bétons [39], [55]. Peu d'études ont été menées dans ce sens probablement en raison des difficultés expérimentales à caractériser cette zone. Ses propriétés microstructurales ont été décrites en suivant la séquence de son développement en partant d'un béton initialement à l'état liquide [56]. Dans un premier temps, des films d'eau se forment autour des granulats les plus volumineux, ceci peut être dû à l'infiltration de l'eau lors du compactage du béton, de ce fait un ratio Eau/Ciment (E/C) important est observé au voisinage des granulats. Dans un second temps, des ions calcium, sulfate, hydroxyle et aluminates, produits par la dissolution des composés de sulfate de calcium et d'aluminate de calcium, se mélangent pour former l'ettringite et l'hydroxyde de calcium [57]. En raison de la forte proportion eau/ciment, ces produits cristallins au voisinage du granulat sont constitués de cristaux relativement grands, et forment donc une structure plus poreuse que celle de la pâte de ciment. Les cristaux de portlandite, en plaques, tendent à se former suivant l'axe perpendiculaire à la surface des granulats [58] (cf. Figure 2-3). Finalement, au fur et à mesure que l'hydratation se poursuit, des cristaux de plus petites tailles de portlandite, d'ettringite ainsi que du CSH commencent à combler l'espace créé par les cristaux les plus grands, contribuant ainsi à l'amélioration de la densité et donc de la résistance de l'ITZ.

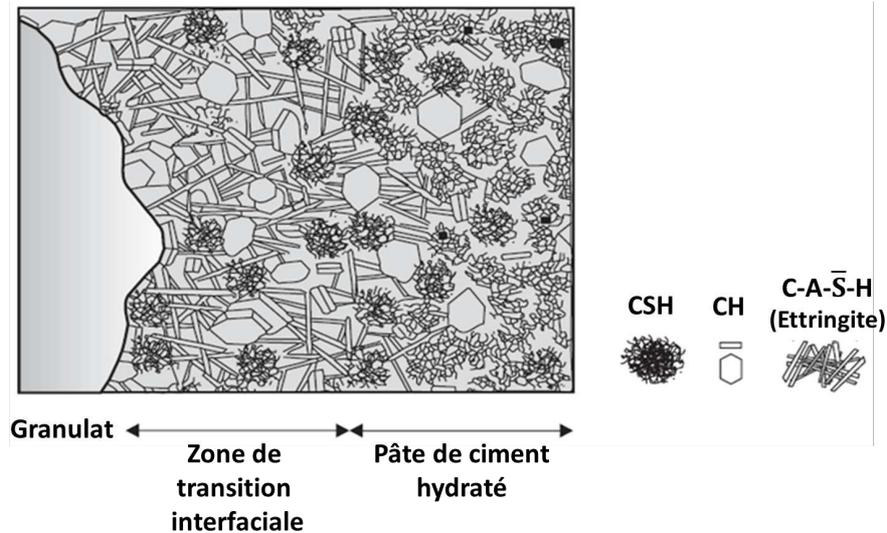


Figure 2-3: Représentation schématique de la zone de transition interfaciale dans un béton [38]

2.2.3. Dégradation des bétons sous contrainte thermique

2.2.3.1. Généralités

Le comportement des bétons aux hautes températures est depuis longtemps un domaine de recherche dans lequel l'activité de recherche est très riche et soutenue. Leur utilisation comme matériau de structure dans des applications critiques, telles que les bâtiments publics ou d'habitation ou plus spécifiquement les centrales nucléaires, a motivé de nombreuses études sur leur résistance au feu. Les bétons présentent une meilleure résistance à la chaleur que tout autre matériau de construction à cause de leur faible conductivité thermique [59]. Ils sont le siège de réactions chimiques complexes, notamment aux températures élevées car leurs constituants réagissent différemment lorsqu'ils sont soumis à des contraintes thermiques. Ce sont ces différences qui rendent la modélisation du comportement des bétons dans des conditions extrêmes particulièrement complexe.

Lorsqu'ils sont soumis à des hautes températures, les bétons subissent des modifications chimiques et des dégradations dans leur microstructure. Dans la pratique, ces phénomènes coexistent puisque la cinétique et/ou la réactivité chimique accrue aux hautes températures va modifier la structure du béton qui, en retour, change la nature des mécanismes chimiques en cours. Ainsi, les flux de matière dus à la déshydratation ou à la décarbonatation vont conduire à une montée en pression dans la structure poreuse du béton. Celle-ci va créer des contraintes mécaniques qui, selon la résistance des bétons considérés, produisent une fracturation et/ou des phénomènes de rétention notamment de l'eau et du CO_2 .

Le problème de la migration de l'eau dans les bétons et de l'augmentation de la pression qui lui est associée est dans le contexte de ce travail de thèse fondamental pour

la compréhension du comportement des radiers des centrales nucléaires lorsqu'ils sont exposés à des conditions extrêmes de température [60], [61], [62]. Le transfert de l'eau libre peut en effet affecter la résistance du béton, sa dilatation thermique, son rétrécissement et son fluage [63]. La phase de déshydratation survenant dans la dégradation des bétons est appelée phase *thermo-hydriques* et est schématiquement illustrée dans la Figure 2-4. Lorsque la température augmente, l'eau partiellement évaporée génère une surpression dans le réseau poreux. Il en résulte un gradient de pression qui est la principale force motrice du transfert massique. Ce processus associé à la montée en température engendre des contraintes thermomécaniques dont une conséquence est la dilatation thermique globale du béton [64], [65], [66], [67], [68], [69]. Il en résulte des contraintes de traction perpendiculaires à la face chauffée, contrainte pouvant conduire à une fracturation et donc à l'effritement dans le cas de bétons de faible perméabilité. La Figure 2-4 illustre le fait que la vapeur est évacuée vers la surface chauffée mais qu'elle peut aussi migrer dans le sens opposé, en aval du front thermique, où le béton est sain. L'eau peut alors se re-condenser et former une couche quasi-saturée. Un béton soumis à un flux de chaleur est donc schématiquement constitué d'une zone sèche et déshydratée, d'une zone en cours de déshydratation et d'une zone quasi-saturée en eau agissant comme une paroi imperméable aux gaz.

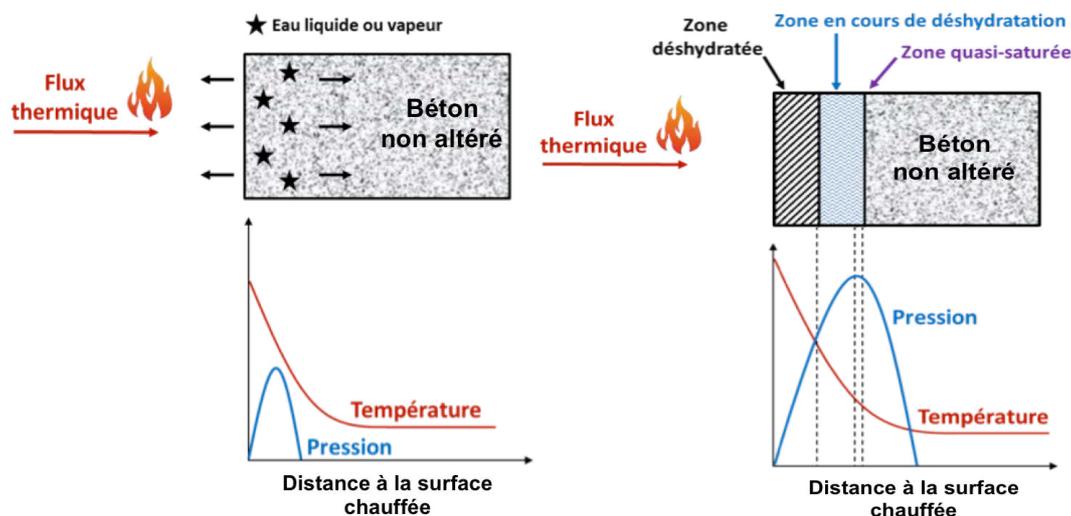


Figure 2-4: Illustration des mécanismes en jeu dans les bétons sous l'effet d'un gradient de température [60]

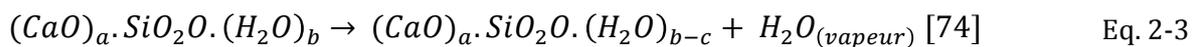
Lorsqu'ils sont amenés à des températures hautes ($T \geq 900^{\circ}\text{C}$), les granulats contenus dans les bétons se déforment par expansion ou retrait et conduisent à l'apparition de contraintes supplémentaires affectant en premier lieu l'ITZ. Il se produit alors une perte d'intégrité structurale des bétons et une chute de leur résistance mécanique. Ce phénomène se rajoute au problème de la déshydratation évoqué plus haut.

Les changements des propriétés des bétons à haute température résultent donc de trois processus principaux : (i) les transformations physico-chimiques (perte d'eau libre, décarbonatation), (ii) l'évolution de la structure poreuse (variation de la taille des pores avec la température), (iii) les processus mécaniques générés par le comportement thermo-mécanique des granulats.

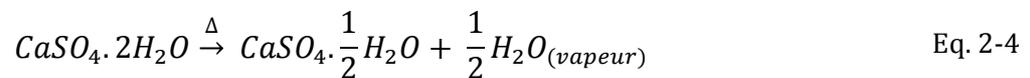
2.2.3.2. Dégradation chimique

a. Pâte de ciment

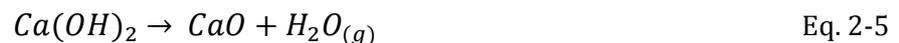
Lorsque la température de la pâte de ciment est comprise entre la température ambiante et $T=120^{\circ}\text{C}$, c'est la libération de l'eau libre qui est le phénomène dominant avec des flux de masse maximaux lorsque $T=100^{\circ}\text{C}$ [67], [70]. A cette température, une décomposition totale de l'ettringite est également observée [71], [72]. Aux températures plus élevées, typiquement entre 130 et 170°C , le gypse se décompose par une réaction endothermique [73].



La décomposition du CSH est initiée dès 100°C et se poursuit jusqu'à $400-450^{\circ}\text{C}$ [71], [72].



Pour des températures légèrement supérieures, c'est-à-dire pour T comprise entre 450 et 550°C , la portlandite se décompose en chaux et en vapeur d'eau [67], [71], [72], [75]:



Une deuxième décomposition du CSH est activée entre 600 et 700°C accompagnée par la formation de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [67]. Finalement la décomposition du carbonate de calcium survient pour $T > 750^{\circ}\text{C}$ [67], [71], [75].



Tous ces intervalles de température peuvent varier en fonction de la composition des bétons et les conditions, notamment de pression et d'humidité, dans lesquelles ils se trouvent. Il est également important de noter que la chaux (CaO) créée par la décomposition du carbonate de calcium ou de la portlandite peut réagir avec l'oxygène de l'air, par exemple lors d'une diminution de température, pour former de nouveau de la portlandite.

b. Granulats

Les granulats occupent typiquement 60 à 80% du volume des bétons. Les comportements de ces derniers à température élevée sont donc fortement influencés par le type de granulats et les fractions massiques utilisés. Les granulats peuvent subir des transformations de phase à l'état solide conduisant à des augmentations de volume. Par exemple, la transformation cristalline du quartz- α (trigonal) en quartz- β (hexagonal) entre 500 et 650°C est accompagnée d'une augmentation de volume de plus de 1% [64]. Les granulats siliceux ou calcaires peuvent parfois présenter une déshydratation modérée lorsque la température augmente et produire des retraits volumiques. C'est le

cas par exemple de certaines opales qui présentent un retrait pouvant atteindre 13% à $T \approx 373^\circ\text{C}$.

La plupart des granulats non siliceux sont stables jusqu'à environ 600°C . À des températures plus élevées, les granulats calcaires, la magnésite et la dolomite se décomposent en oxyde et en CO_2 . Le carbonate de calcium étudié dans cette thèse commence à se dissocier pour $T \approx 700^\circ\text{C}$ et a réagi en totalité lorsque $T \approx 900^\circ\text{C}$ [76]. Pour des températures supérieures à 900°C , des granulats basaltiques présentent un dégazage important et une forte dilatation thermique [64]. Les granulats à base de roches cristallines ont des comportements variables en température en raison des différences des réponses thermiques de leurs composés. Des granulats *réfractaires*, tels que l'alumine, peuvent également entrer dans les compositions pour améliorer la résistance en température des bétons. La porosité de certains granulats peut varier de 0 à 50% et l'eau présente dans ces agrégats peut être éliminée par chauffage ce qui conduit à une augmentation de la pression interstitielle [77].

2.2.3.3. Modification de structure

a. Porosité et densité

Les modifications générées dans la structure des bétons soumis à des contraintes thermiques peuvent être abordées par plages de températures. Aux basses températures, c'est essentiellement l'eau qui détermine les pertes de masse. La perte d'eau libre et de l'eau physiquement liée a lieu entre 100 et 200°C . La perte de l'eau chimiquement liée se produit à des températures supérieures à 100°C . La dissociation de l'hydroxyde de calcium survient entre 450 et 550°C et la décarbonatation à des températures supérieures à 600°C [77].

Entre la température ambiante et 100°C , l'élimination de l'eau libre et de l'eau capillaire n'affecte pas de manière importante la porosité de la pâte de ciment. La déshydratation en revanche contribue à l'augmentation de la porosité lorsque la température augmente [78] car la taille moyenne des pores augmente au fur et à mesure que la structure du gel de CSH est altérée [79]. À $T = 850^\circ\text{C}$, la porosité peut être supérieure de 40% en volume à celle observée à $T \approx 100^\circ\text{C}$ [78]. Cette figure montre que l'augmentation de la taille des pores conduit à une diminution de ρ_{app} tant que $T < 850^\circ\text{C}$. A $T \approx 105^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{app}} = 1,45 \text{ g/cm}^3$ alors que pour $T \approx 800^\circ\text{C}$ cette densité tombe à $1,25 \text{ g/cm}^3$ [78].

La Figure 2-5 présente les variations des densités apparente ρ_{app} et absolue ρ_{abs} ainsi que celle de la porosité ε pour une pâte de ciment Portland [78].

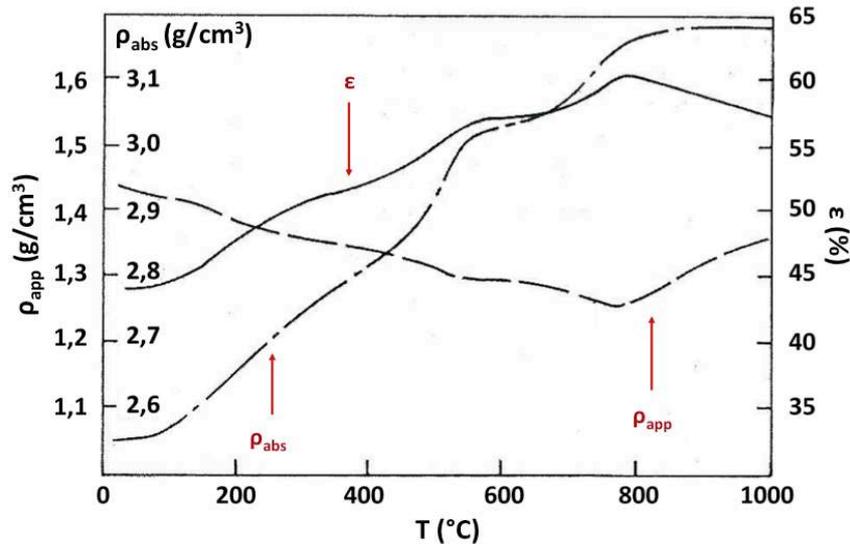


Figure 2-5: Variation des densités absolue et réelle ainsi que de la porosité en fonction de la température pour une pâte de ciment portland [78]

La Figure 2-6 montre l'effet de la nature des granulats sur la densité apparente des bétons [77]. Pour les granulats de calcaire, dans la gamme de températures 150°C et 600°C, cette densité est constante. Au-delà, pour 600°C < T < 900°C, la réaction de décarbonatation du calcaire est activée et produit une chute de la densité de plus de 25% [67]. D'un point de vue microscopique, les mesures de porosité au mercure présentées dans le chapitre 4 montrent qu'elle produit une modification importante de la structure poreuse du béton. Les granulats siliceux présentent eux une chute limitée à 15% sur l'ensemble de la plage en température étudiée (20°C à 1000°C). Elle est pour partie due à la dilatation thermique du quartz. Finalement, la Figure 2-6 montre que c'est le basalte qui présente la plus faible diminution de densité en raison notamment de sa moindre dilatation thermique [78].

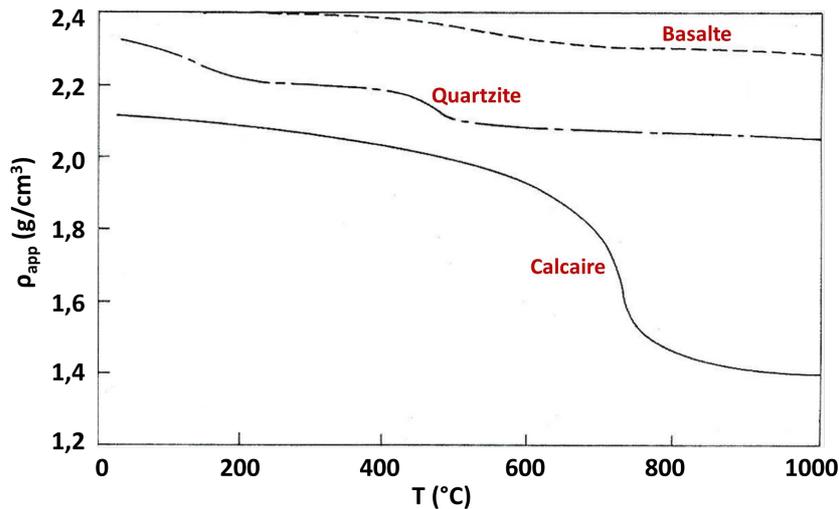


Figure 2-6: Variation de la densité apparente avec la température pour des bétons contenant différents types de granulats [77]

b. Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique isobare β représente le changement de volume d'un matériau à pression constante dû au changement de sa température et est exprimé comme une variation de longueur relative par degré de température. Il est défini par l'équation 2-7:

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{dV}{dT} \right|_p \quad \text{Eq. 2-7}$$

Pour les matériaux cristallins, ce coefficient est caractéristique de la variation de la maille cristalline en fonction de la température. A l'échelle macroscopique, et pour des températures modérées ($T < 300^\circ\text{C}$), la dilatation thermique de tels matériaux est une transformation en général réversible. Pour des matériaux hétérogènes et réactifs comme les bétons, la dilatation thermique s'accompagne souvent d'une importante irréversibilité. C'est notamment le cas au niveau des ITZ où de faibles dilatations des granulats sont susceptibles de générer des contraintes mécaniques très localisées et peuvent par conséquent fragiliser le lien entre granulats et pâte de ciment. Cela conduit à une perte de l'intégrité structurale des bétons et entraîne des fissurations et de l'écaillage. Dans la pratique, l'étude de β est rendue compliquée par différents facteurs accompagnant les variations de température tels que les changements de volume supplémentaires causés par des variations de teneur en humidité, des réactions chimiques causant la déshydratation ou encore le fluage [80].

La dilatation thermique d'un béton dépend essentiellement de l'interaction de ses deux composants principaux - la pâte de ciment durcie et les granulats - qui ont chacun leurs propres coefficients de dilatation thermique. Lorsque ces différences sont importantes, le chauffage provoque des micro-contraintes dont la conséquence la plus directe est l'apparition de microfissures [64]. La pâte de ciment durcie peut se dilater de manière réversible jusqu'à environ 150°C avec une variation de volume maximale de l'ordre de 0,2% [64]. Celle-ci résulte de l'agitation moléculaire accrue à haute température dans la pâte de ciment mais aussi des pressions provoquées par la diminution de la tension capillaire de l'eau. Cette composante de la dilatation cesse entre 150°C et 300°C [81], [82]. Pour des températures entre 300 et 800°C la pâte de ciment subit une contraction qui peut atteindre 1,6 à 2,2% à 800°C . Cette réduction de volume est irréversible et résulte d'un bilan entre dilatation thermique et diminution de volume consécutif à la déshydratation.

Du fait de leur fraction volumique élevée, les granulats ont une influence prépondérante sur la dilatation thermique des bétons. L'utilisation de granulats ayant une faible valeur de β peut aider à limiter la fissuration aux températures modérées ($T < 300^\circ\text{C}$). Mais le principal facteur affectant le coefficient de dilatation thermique des granulats est leur teneur en silice. Le Tableau 2-1 présente des valeurs typiques des coefficients de dilatation de différents granulats et bétons (pour des températures proches de 20°C). Il apparaît que les granulats de calcaire présentent de faibles valeurs de β alors qu'il est presque deux fois plus grand pour le quartz.

Type d'agrégat	%Silice (massique)	β moyen ($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	
		Agrégat	Béton
Quartz	94	10,3	12,1
Basalte	51	6,4	9,3
Silico-Calcaire	45	8,3	10,7
Calcaire	≈ 0	5,5	8,6

Tableau 2-1 : Coefficients de dilatation thermique des différents agrégats et bétons pour des températures voisines de 20°C [83]

Le Tableau 2-2 présente une comparaison des valeurs de β pour des granulats de calcaire et de granite en fonction de la température. Les valeurs pour le granit sont 30% plus grandes sur l'ensemble de la gamme de température étudiée. L'élaboration d'un béton plus résistant thermiquement est donc le résultat d'un compromis entre dégradation chimique et modification de structure. En effet, ces mesures montrent que l'intérêt de l'inertie chimique des granulats à forte teneur en silice comparée à celle des granulats calcaires doit être pondéré par leur dilatation thermique qui est plus grande et qui les expose davantage à la fracturation.

Intervalles de température ($^\circ\text{C}$)	β ($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	
	Calcaire	Granit (66% silice)
20-100	3	4
100-300	9	13,5
300-500	17	26
500-700	33	47,5

Tableau 2-2 : Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique de deux types d'agrégats [84], [85]

La littérature met en évidence une augmentation monotone du coefficient de dilatation thermique des bétons jusqu'à $T \sim 600^\circ\text{C}$, c'est-à-dire avant que ne débute les réactions de décarbonatation. La Figure 2-7 représente la variation de ce coefficient pour différents bétons en fonction de la température [86]. Les granulats qu'ils contiennent peuvent être siliceux, basaltiques, calcaires ou à base de quartz. Il apparaît que, pour $T < 600^\circ\text{C}$, la dilatation thermique des bétons calcaires est la plus petite. Au-dessus de cette température, les bétons siliceux et basaltiques voient leur valeur de β diminuer.

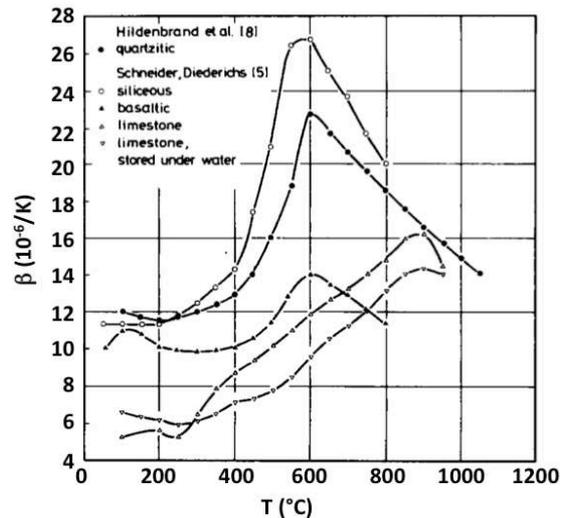


Figure 2-7: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différents types de bétons [86]

c. Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau est sa capacité à transmettre un flux de chaleur transmis lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Cette propriété, grandeur macroscopique, est dépendante de la température et de l'évolution microstructurale du matériau [87].

Bien que la conductivité thermique d'un béton dépende de tous ses constituants, elle est largement déterminée par la nature des granulats utilisés (qui représentent de 60 à 80% du volume) et par sa teneur en eau. Ainsi, une augmentation (resp. une diminution) du rapport massique granulats/ciment (resp. eau/ciment) tend à augmenter (resp. diminuer) la conductivité thermique.

A température ambiante, les granulats utilisés dans la fabrication des bétons ordinaires tels que les granulats basaltiques présentent une conductivité thermique entre 1 et 1,7 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, la calcite entre 2,3 et 2,8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ tandis que les granulats siliceux (quartzite) présentent une conductivité thermique entre 3,3 et 4,2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ [88], [89]. Il en résulte que les bétons siliceux possèdent généralement une conductivité thermique plus élevée que les bétons constitués d'autres types de granulats (basaltiques, calcaires). La conductivité thermique de la pâte de ciment, pour des températures entre 5 et 15°C, est, quant à elle, comprise entre 1,1 et 1,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, et est généralement plus faible que celle des granulats [90]. La conductivité thermique des bétons augmente avec la fraction volumique des granulats et est estimée entre 1,4 et 3,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ [91], [92].

Lorsque la température augmente, différents comportements de la conductivité thermique de la pâte de ciment ont été constatés. Certaines études montrent qu'elle ne subit pas de variations importantes, même lorsque $T=1000\text{°C}$ [78]. D'autres études ont montré qu'elle augmente avec la température jusqu'à $T=400\text{°C}$ puis qu'elle baisse. Lorsque la température est comprise entre 400°C et 1000°C une chute importante de la conductivité thermique est notamment observée [93]. Cela peut être attribué à la

formation de microfissures causées par l'augmentation de la porosité de la pâte de ciment aux hautes températures ce qui limite les transferts de chaleur [94], [95]. En ce qui concerne les granulats, il a été démontré que leur conductivité thermique baisse lorsque la température augmente [78], [96]. De plus, une corrélation entre la conductivité thermique et la dilatation thermique a été proposée [90]. En effet, les granulats ayant un faible coefficient de dilatation thermique montrent une légère chute de leur conductivité thermique avec la température, ce qui n'est pas le cas pour les granulats siliceux [97].

La Figure 2-8 montre la variation de la conductivité thermique de bétons contenant différents types de granulats en fonction de la température selon leurs auteurs. Si l'on exclut les études de Hundt [100] et de Harmathy [76] sur les bétons calcaires, cette figure montre que la conductivité thermique des bétons à base de granulats calcaires est supérieure à celle des bétons à base de granulats siliceux dans une large gamme de température. Les mesures de Hundt et de Harmathy sur des bétons calcaires montrent en revanche une conductivité plus petite que celle des bétons siliceux du fait de leur plus grande porosité [98]. Ces derniers résultats sont en meilleure cohérence avec les valeurs des conductivités des granulats puisque celle du calcaire (resp. de la silice) est la plus petite (resp. plus grande). Pour une température donnée, la comparaison des conductivités des bétons siliceux et calcaires reste donc problématique.

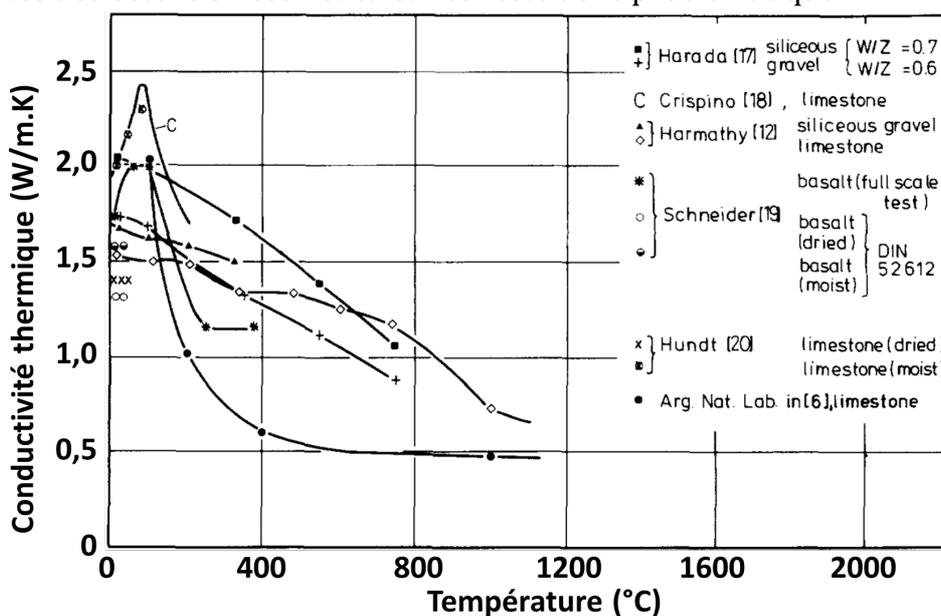


Figure 2-8 : Variation de la conductivité thermique de différents types de bétons en fonction de la température [67], [76], [81], [99], [100]

2.2.3.4. Propriétés mécaniques

La résistance à la compression des bétons est généralement considérée comme la propriété mécanique la plus importante. Elle est définie comme la résistance à la rupture sous l'action de forces de compression établies par une pression (MPa). Son évolution avec la température a été étudiée de manière détaillée [101], [102], [103]. Les proportions de mélange, le type de granulats, le type de ciment et la durée de

l'exposition sont les paramètres clés à prendre en compte [104]. L'influence de la nature des granulats est par exemple illustrée dans la Figure 2-9 et montre que les bétons siliceux sont plus résistants à la compression à haute température que les bétons calcaires. Cette figure permet de définir trois domaines de températures :

1. Températures comprises entre $20^{\circ}\text{C} < T < 120^{\circ}\text{C}$. Dans ce domaine la résistance à la compression des deux bétons tend à diminuer [65], [72]. Cette baisse de résistance peut avoir deux origines : La première est associée à la réduction des forces de cohésion entre les couches de gel CSH. Lorsque l'eau adsorbée sur les couches subit une expansion, la distance entre les couches augmente entraînant la réduction des forces de Van der Waals. Etant donné que la résistance à la compression est liée aux contraintes de cisaillement, les liaisons les plus faibles entre les hydrates peuvent provoquer des micro-défauts. Ceci facilitera alors les phénomènes de glissement. La deuxième explication concerne l'accumulation de la pression interstitielle interne générée par l'évaporation de l'eau ce qui induit des contraintes internes importantes exercées sur le squelette du béton.
2. Températures comprises entre $120^{\circ}\text{C} < T < 250^{\circ}\text{C}$. Dans ce domaine la résistance à la compression tend à augmenter. Cette augmentation peut être attribuée à l'évaporation de l'eau du béton ainsi qu'à la réduction de la pression interstitielle. Pour les bétons présentant un faible rapport E/C, tels que SS-C3 et SC-C3 sur la Figure 2-9, la phase de récupération de la résistance à la compression semble être retardée. Cela peut s'expliquer par la faible perméabilité de ces bétons, car ils ont une structure plus compacte.
3. Températures $T > 400^{\circ}\text{C}$, la résistance à la compression des bétons diminue en raison de la décomposition de la portlandite, la déshydratation du gel de CSH et l'incompatibilité des déformations entre la pâte de ciment, qui subit un retrait, et les granulats qui subissent une expansion [105].

Le contrôle de la température d'exposition maximale atteinte dans les expériences permet dans certaines conditions de retrouver la résistance initiale après refroidissement [65]. La teneur en humidité a un effet significatif sur les propriétés de résistance des bétons lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. En effet, lorsque les échantillons sont préalablement séchés, la réduction de la résistance à la compression, observée dans le premier domaine de températures, peut être évitée [106].

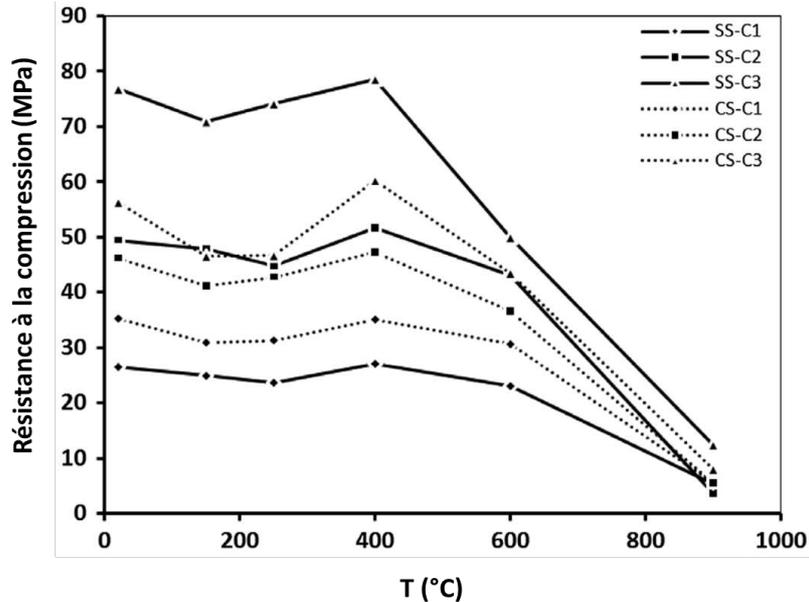


Figure 2-9: Effet de la température sur la résistance en compression des bétons contenant des granulats calcaires (CS) et ceux contenant des granulats siliceux (SS) avec différents ratios E/C : C1 correspond à E/C=0,6. C2 correspond à E/C=0,42. C3 correspond à E/C=0,27 [107].

De même que pour la résistance à la compression, les mesures de résistance à la traction disponibles dans la littérature montrent que la composition des granulats et les proportions des mélanges sont déterminants [104]. La résistance à la traction à une température donnée $f_t(T)$ est souvent couplée à sa résistance à température ambiante $f_t(20)$. La Figure 2-10 montre la variation de la résistance à la traction pour des bétons siliceux et calcaires en fonction de la température.

Si le comportement à la traction de ces derniers s'avère moins bon que pour les bétons siliceux lorsque $T < 400^\circ\text{C}$, les performances s'inversent lorsque $T > 450^\circ\text{C}$, la résistance à la traction des bétons calcaires devenant alors supérieure à celle des siliceux.

Cette différence dans les résistances à la traction est la conséquence du fait que les granulats de quartzite présents dans les bétons siliceux ont des géométries voisines de sphères (granulats roulés). Ils présentent une surface lisse alors que les granulats de calcaire, produits par broyage et concassés, ont une texture rugueuse. Au-delà de 600°C , la perte de résistance à la traction du béton calcaire devient plus importante en raison de la dissociation du carbonate de calcium [108].

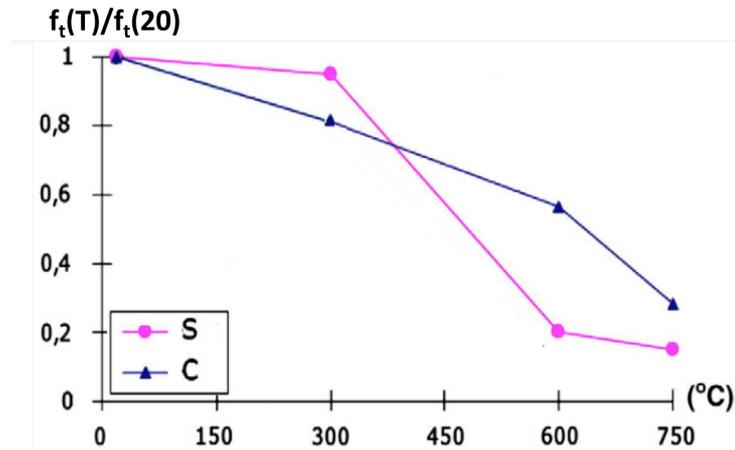


Figure 2-10: Effet de la température sur la résistance en traction des bétons. Triangles : granulats calcaires. Cercles : granulats siliceux [108]

Pour terminer ce rapide panorama des propriétés mécaniques des bétons, il est important de discuter les valeurs de leur module d'élasticité. Ce module permet d'évaluer la rigidité et/ou la résistance à la déformation des matériaux ce qui fait que son utilisation est très répandue dans l'analyse des structures en béton armé. Le module d'élasticité donne donc des informations de base sur les contraintes susceptibles de se développer dans les bétons notamment lors de changements de température. La Figure 2-11 représente la variation du module d'élasticité, normalisé à celui de la température ambiante, de différents bétons en fonction de la température.

Elle montre que le séchage du béton réduit globalement la valeur du module élastique lorsque T augmente [79]. Les variations restent toutefois faibles jusqu'à 80°C. Pour des températures supérieures à 100°C, la diminution du module tend à être linéaire jusqu'à environ 400°C, température à laquelle le béton subit une détérioration sévère. C'est la raison pour laquelle le béton à base de calcaire subit une réduction plus importante du module d'élasticité [77]. Dans le cas particulier des bétons siliceux et calcaires, la Figure 2-12 indique un module élastique plus grand pour les siliceux lorsque $T < 500^\circ\text{C}$. Ainsi, à $T=300^\circ\text{C}$, il est d'environ 60% pour les bétons calcaires et de 75% pour les siliceux soit une différence de plus de 15% traduisant par conséquent un niveau de facturation plus important dans ces derniers.

Dans la littérature, il y a peu de travaux sur les effets de la teneur en granulats (fraction volumique) sur le module d'élasticité du béton. Une étude a montré qu'il augmentait avec l'augmentation de la teneur en granulats [109]. La Figure 2-12 montre la variation du module élastique d'un mortier en fonction de la fraction volumique des granulats pour différents rapports E/C.

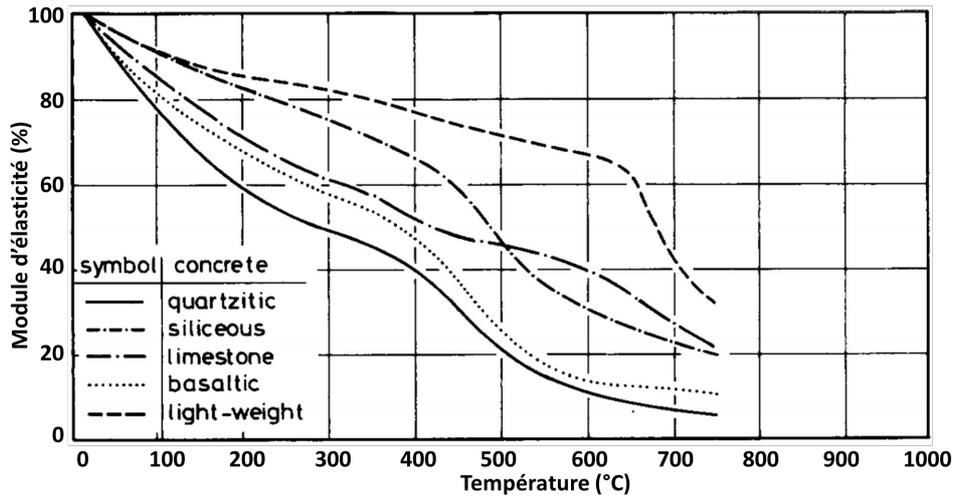


Figure 2-11: Variation du module d'élasticité de bétons contenant différents types de granulats en fonction de la température [67]

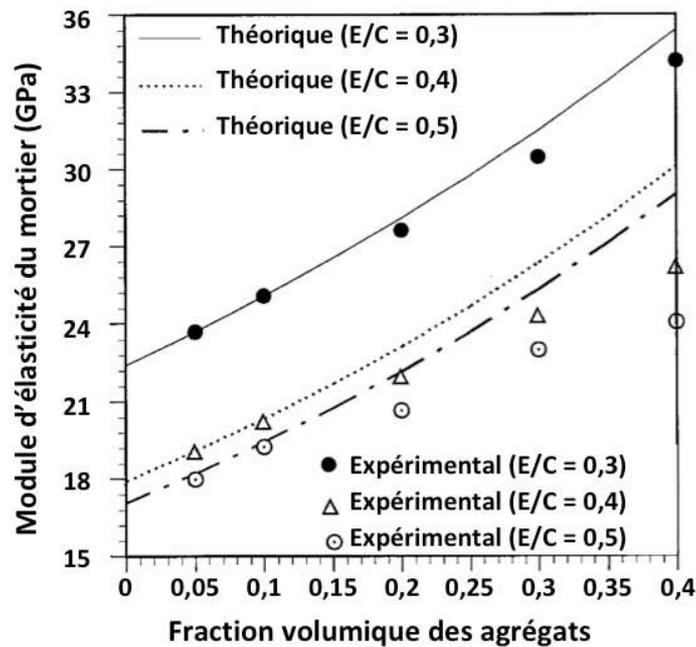


Figure 2-12: Module élastique en fonction de la fraction massique des agrégats pour différents ratios E/C [110]

2.3. Conclusion

La première section de ce chapitre s'est concentrée sur l'état des connaissances de l'Interaction Corium-Béton et des questions qui restaient ouvertes comme les phénomènes d'anisotropie/isotropie de l'ablation suivant la nature du béton (Siliceux (S) ou Silico-Calcaire (SC)). L'état des connaissances sur les propriétés générales des bétons lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées a ensuite été présenté. La problématique de leur résistance aux contraintes thermiques a été posée dans le contexte de l'étude d'accidents graves au cours desquels l'intégrité des radiers des centrales nucléaires pourrait se trouver affectée.

La deuxième section a été consacrée à la description de la structure des bétons et à des généralités sur leurs propriétés de base et notamment le rôle des granulats et de l'eau. L'accent a été mis sur les problèmes soulevés par leur hétérogénéité et la complexité de leur microstructure. L'évolution de la porosité et des interfaces entre granulats et pâte de ciment, deux éléments fondamentaux pour la cohésion des bétons a été discutée. La section 2.2.3 a été consacrée aux phénomènes de dégradation lorsque les bétons sont soumis à des élévations en température pouvant aller jusqu'à 1000°C. Il a été rappelé que l'activation de réactions chimiques, notamment celles de déshydratation et décarbonatation, conduit à une modification importante de la microstructure poreuse. A l'échelle macroscopique, cela se traduit par une croissance de la densité absolue. Le problème de la dilatation thermique a également été abordé dans cette section. Comme chaque élément constitutif des bétons a des propriétés physiques spécifiques, l'effet de leurs modifications de volumes différents conduit à l'apparition de fractures dont la conséquence est une perte de résistance mécanique. Une rapide synthèse des données de la littérature sur les mesures de résistance à la compression, dilatation et des modules élastiques de différents bétons a également été présentée. Les bétons perdant progressivement leur intégrité lorsque la température croît, ces paramètres ont tous tendance à décroître. Pour finir, ce chapitre a également permis de mettre en évidence les différences fondamentales entre bétons siliceux et calcaires, différences sur lesquelles les chapitres 4, 5 et 6 de ce manuscrit vont se concentrer.

3. Matériels et méthodes

Dans cette section, les techniques expérimentales employées pour la caractérisation des bétons et de l'ICB sont présentées. Pour chaque technique, le principe de la mesure à effectuer, l'appareillage nécessaire, l'échantillonnage ainsi que les limitations et les difficultés rencontrées lors des manipulations de ces techniques, le cas échéant, sont développés. Une partie des bétons analysés dans ce manuscrit provient de blocs coulés lors de la fabrication des sections d'essai des expériences VULCANO. Etant donné le volume réduit de ces blocs ($\approx 6\text{kg}$ cf. Annexe A Figure A - 1), une partie des bétons analysés a été fabriquée au cours de cette thèse. Ces derniers sont identiques aux bétons des sections d'essai.

3.1. Expériences intégrales d'Interaction Corium-Béton (VULCANO)

3.1.1. L'installation VULCANO

La plateforme PLINIUS (Platform for Improvements in Nuclear Industry and Utility Safety) située au centre de Cadarache du CEA est dédiée à la réalisation d'expériences avec du corium prototypique, c'est-à-dire un mélange fondu à base de dioxyde d'uranium appauvri. Les études réalisées sur la plateforme PLINIUS portent sur différents sujets et notamment sur l'interaction corium-béton (ICB) [111]. Plusieurs installations de cette plateforme sont consacrées à l'étude de ce problème. Cette thèse est motivée par les expériences réalisées à l'installation VULCANO (Versatile UO_2 Lab for Corium ANALysis and Observation) illustrée dans la Figure 3-1. Ces expériences ont été réalisées dans le cadre du programme de recherche expérimental VULCANO-ICB dont l'objectif principal était de reproduire l'ICB à l'échelle d'une section d'essai de quelques dizaines de centimètres. Elles ont montré des comportements inattendus de l'ICB et notamment des cinétiques et des profils d'ablation très différents selon la composition des bétons étudiés [10], [112].

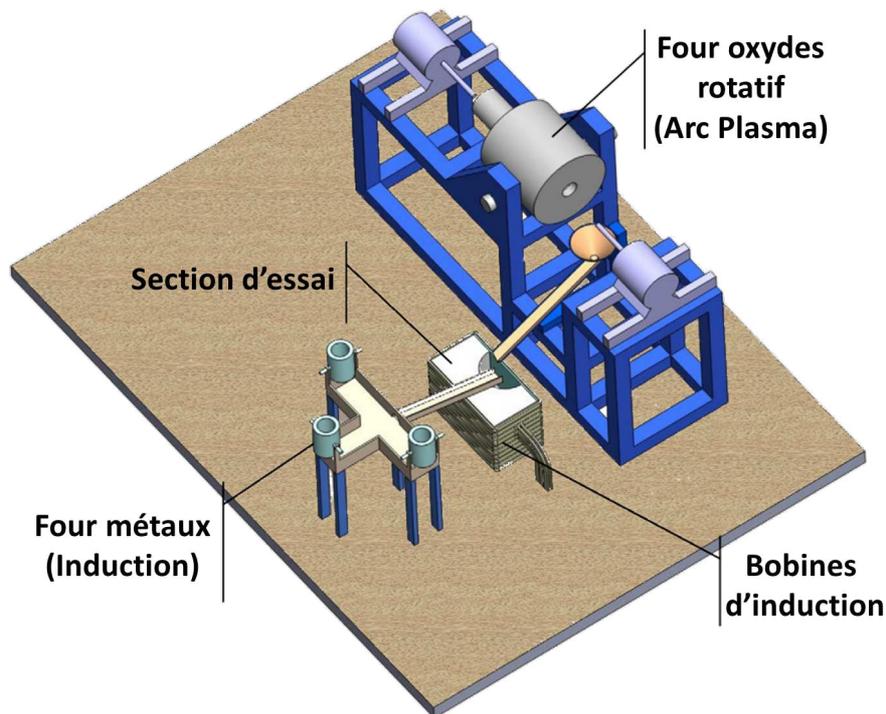


Figure 3-1: Schéma de l'installation VULCANO-ICB à deux fours et une section d'essai

L'installation VULCANO [8] est principalement composée d'un four rotatif à plasma de type arc transféré [9] pour amener les oxydes à leur point de fusion, d'un four à induction pour les métaux (pour les essais d'ICB avec une phase métallique) et d'une section d'essai qui peut être adaptée à la spécificité de chaque expérience. Lorsque la fusion des oxydes et des métaux est atteinte, les deux fours sont basculés et les charges (oxydes et métalliques) sont coulées dans la section d'essai en béton. A la fin du remplissage de cette dernière, la vidange des charges est arrêtée et les fours sont remis en position initiale. La Figure 3-2 donne une représentation schématique du four à plasma utilisé.

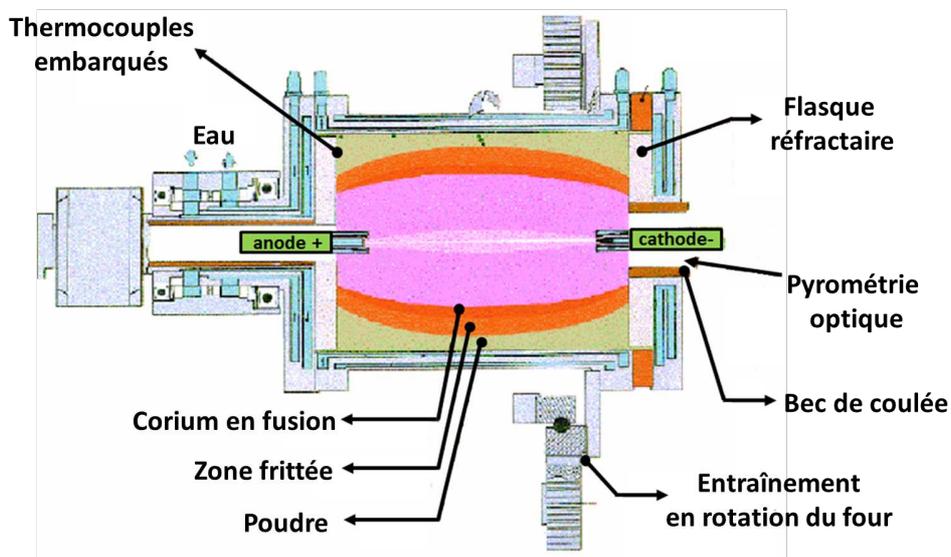


Figure 3-2: Four à plasma rotatif de l'installation VULCANO

La section d'essai est constituée d'un bloc de béton dont les dimensions sont données dans la Figure 3-3. A l'intérieur de celle-ci se trouve un creuset demi cylindrique de 300 mm de diamètre et de 250 mm de hauteur dans lequel est versé le corium.

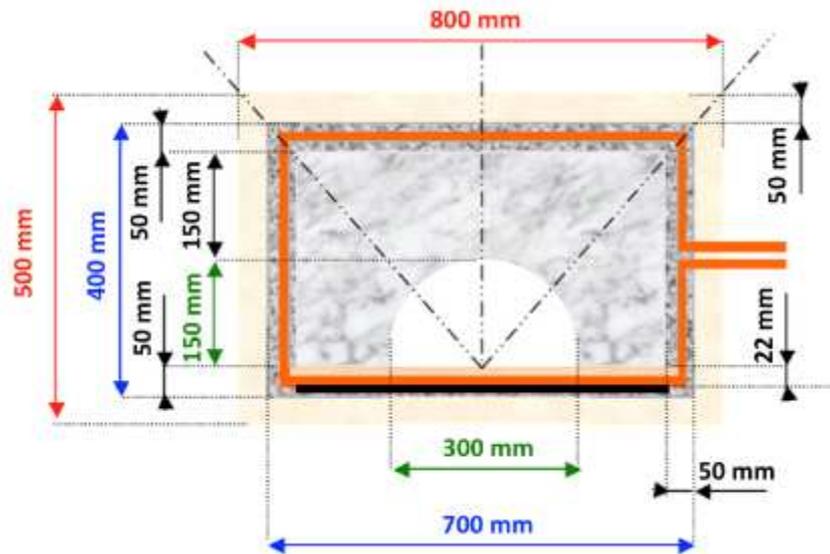


Figure 3-3: Vue de dessus de la section d'essai

Le bloc de béton est inséré dans un inducteur rectangulaire comme l'indique la Figure 3-4. L'inducteur est ensuite entouré de blocs de siporex et l'espace (d'environ 50 mm) entre ces derniers et la section d'essai est comblé, pour des motifs de sécurité, par de la silice. Sur la face plane du creuset une plaque de zircone de 12 mm d'épaisseur est disposée, permettant d'éviter un contact direct entre le bain et l'inducteur. L'inducteur a été réalisé avec 14 spires en cuivre (25 x 10 mm) espacées chacune de 5 mm. Compte tenu des volumes d'oxydes et de métaux et du possible phénomène de stratification (phase métallique en dessous, phase oxyde au-dessus), les quatre spires actives ont été positionnées de façon à être en vis à vis des oxydes, la phase oxyde portant la puissance résiduelle dans le cas réacteur. Cette configuration permet d'optimiser le champ électromagnétique au niveau du creuset et de chauffer principalement la phase oxyde (cf. Figure 3-4).

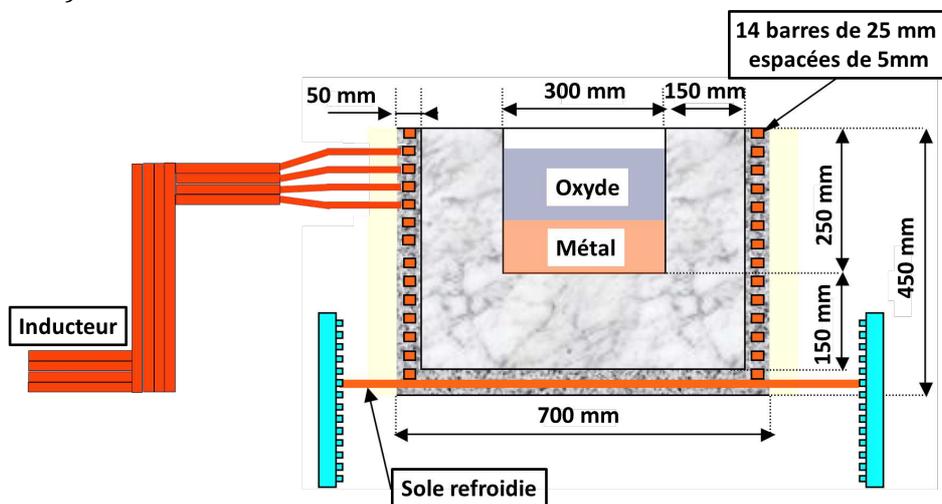


Figure 3-4: Vue de face de la section d'essai

La section d'essai est équipée de 129 thermocouples de type K, de 1,5 mm de diamètre et de 8 thermocouples de type W. Ils sont positionnés suivant trois azimuts (45, 90 et 135°) à plusieurs hauteurs et rayons. Des fils de nylon de 1 mm de diamètre servent d'armature pour assurer leur positionnement au moment de la coulée du béton. Chaque thermocouple est ligaturé sur le fil de référence, sa soudure chaude étant excentrée de 12 mm vers le centre du creuset. Ces thermocouples doivent permettre, en traitant les signaux qui en sont issus, de déduire la vitesse et la forme de l'évolution de la température au cours du temps.

La Figure 3-5 présente deux photos d'une section d'essai post-test et pré-test. Elles sont constituées de bétons siliceux ou silico-calcaires.



Figure 3-5: Gauche : Vue de dessus d'une section d'essai VULCANO après remplissage par le corium. Droite : Vue de face de la section d'essai avant le remplissage

3.1.2. Description des expériences VULCANO-ICB

Ce manuscrit se concentre sur deux essais particuliers parmi l'ensemble des expériences VULCANO-ICB ayant été réalisées au CEA. Ils concernent deux bétons représentatifs du parc nucléaire français : l'essai VBS-U1 et l'essai VBS-U3. Le premier met en jeu un béton Silico-Calcaire (SC) le second un béton Siliceux (S). Le Tableau 3-1 donne une présentation synthétique de la matrice expérimentale de ces deux essais. Les compositions des deux bétons ainsi que celles des coriums sont présentées en Annexe A. Si ces bétons sont représentatifs du parc nucléaire français, leurs caractéristiques n'en restent pas moins assez différentes. Ainsi, le ratio surface/volume est par exemple plus grand d'un facteur 6 à 10 pour les bétons des expériences VULCANO-ICB que pour le radier d'un puits de cuve d'un réacteur. Cela résulte des étapes et des techniques mises en œuvre notamment pour leur coulage qui s'avère bien plus complexes pour les centrales [16]. Comme les bétons des essais VULCANO sont bien moins denses, leur vitesse d'ablation par le corium est plus grande. De ce point de vue, les expériences VULCANO-ICB posent donc naturellement des problèmes de dimensionnement. Elles n'en offrent pas moins des conditions uniques pour l'identification et l'étude de l'ensemble des mécanismes susceptibles de survenir dans le cas d'accident grave hors cuve.

Essai	VBS-U1 (SC)	VBS-U3 (S)
Béton	67% CaCO ₃	25% CaCO ₃
	26% SiO ₂	63% SiO ₂
Masse initiale d'oxyde	35 kg	36 kg
Masse initiale d'acier inoxydable 304L	15 kg	15 kg
Durée de chauffage	4 heures	4 heures

Tableau 3-1: Matrice expérimentale des essais VULCANO VBS-U1 et VBS-U3

La fusion des phases oxydes et métalliques est effectuée séparément. Un four à arc plasma rotatif sert à synthétiser le corium et est chargé par deux fois avec des matières premières sous forme de poudre de manière à obtenir la composition visée, à savoir : 69% UO₂, 17% ZrO₂, 1% CaO, 6% SiO₂ et 7% Fe₂O₃. Les métaux sont amenés à fusion dans trois fours à induction haute fréquence. Dans un premier temps, l'alliage métallique se présente sous forme de barreaux de 700g lors du chauffage. Suite à la formation d'un premier bain métallique, de l'acier sous forme de billes d'environ 100 g est introduit afin d'atteindre la masse de charge métallique souhaitée.

Les fours à induction sont instrumentés par deux thermocouples placés dans le pisé pour déterminer la température de travail (cf. Figure 3-6). Outre ces deux thermocouples, des thermocouples W gainés ont été fabriqués pour mesurer les températures des bains métalliques.

Ces fours sont également équipés de systèmes permettant, à distance, de les recharger en billes d'inox, de mettre en place un couvercle afin d'éviter une oxydation trop importante en surface. Lorsque les charges sont toutes en phase liquide et portées à la température souhaitée ($T > T_{\text{liquidus}}$), les fours sont finalement basculés et les métaux en fusion versés successivement dans la section d'essai en béton. Dans les séquences de versement, le corium oxyde est versé en premier et la phase métallique est versée en second.

La température du corium au cours des essais n'est pas accessible directement car aucun thermocouple ne résiste à une phase métallique à base d'acier et une phase oxyde à base de dioxyde d'uranium en fusion. Des techniques sans contact, notamment l'utilisation de pyromètres, sont utilisées. La difficulté est qu'elles sont perturbées par les dégagements gazeux survenant pendant les expériences et que ces mesures ne donnent des informations que sur la température de surface. Les données sont donc parfois difficilement exploitables. Les estimations les plus fiables donnent des températures de surface du corium de l'ordre de 1400°C. Le suivi des températures de surface, du comportement du four VULCANO, des fours de fusion et de l'ICB peut être effectué grâce à sept caméras et sept pyromètres optiques.

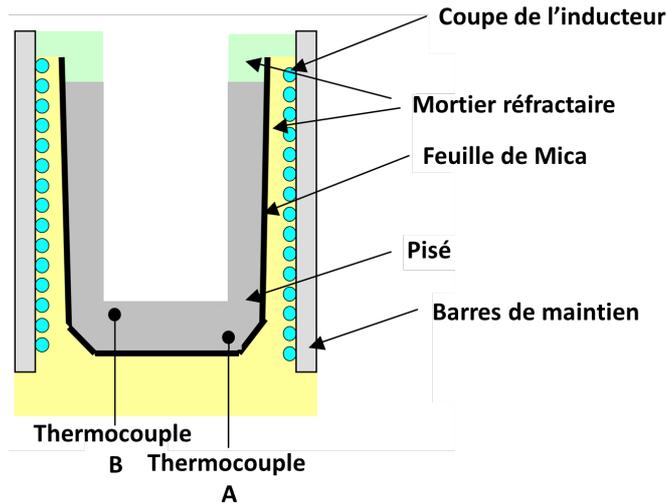


Figure 3-6: Coupe d'un four de fusion métal, vue de face des thermocouples

3.2. Expériences exploratoires d'interaction métal-béton

Une hypothèse étudiée dans le cadre de cette thèse est la possible imbibition des bétons S et SC par des métaux ou des oxydes en fusion. Cette idée est motivée par le fait que les oxydes constituant le corium initial ont des viscosités dynamiques faibles et leurs propriétés de mouillage sur les bétons ne sont que partiellement connues. Les bétons étant des milieux poreux, des phénomènes d'imprégnation par capillarité pourraient éventuellement entrer en ligne de compte dans les mécanismes d'ablation. L'apparition d'éventuelles digitations, consistant en des zones riches en corium s'enfonçant dans un béton sain (ou peu altéré), devrait constituer dans ce contexte une signature d'une éventuelle imbibition. Dans le but de vérifier l'existence d'un tel mécanisme, des expériences ont été réalisées au four solaire à Font Romeu-Odeillo au laboratoire PROMES (**PRO**cédés, **Mat**ériaux et **Energie** Solaire). Les expériences ont consisté à faire fondre de petites charges de dioxyde de zirconium ou d'acier inoxydable (304L) dans un creuset en béton (S ou SC).

3.2.1. Echantillons

Les échantillons ont des compositions identiques à celles des bétons des radiers de la centrale de Fessenheim (béton S) et de Gravelines (béton SC) ou des essais VULCANO (les caractéristiques sont données dans l'annexe A). Ils se présentent sous la forme de cubes de 5 cm de côté, percés d'un creuset sur l'une des six faces. La Figure 3-7 en montre une photographie. Les creusets sont des cylindres calibrés de 15 ± 0.5 mm de diamètre et 15 ± 0.5 mm de hauteur et ont été réalisés par taraudage. Cette précision à 5 dixièmes des taraudages s'est avérée nécessaire pour assurer un contact minimal entre

les charges métalliques et le béton avant la montée en température. Il a été impossible de faire plus précis du fait de l'hétérogénéité des bétons.

Le taraudage a été effectué à faible vitesse, sans lubrification et par séquences de 5 secondes. Un jet d'air froid a été utilisé pour éviter les montées en température. Une mesure de la température du creuset a été réalisée avec une caméra thermique toutes les 5 secondes et a permis d'établir qu'elle n'excédait pas 30°C. Cette procédure d'usinage a été mise au point après de nombreux tests préparatoires. Son avantage est d'éviter l'altération de la chimie, de la structure ou encore des propriétés mécaniques des bétons.

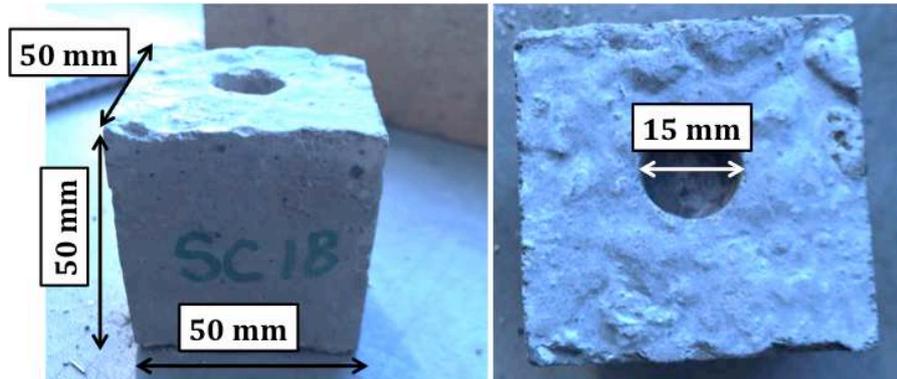


Figure 3-7: Illustration de l'aspect d'un échantillon. Le diamètre du creuset et sa profondeur sont ajustés à 15 mm

Les caractéristiques des charges utilisées dans les expériences figurent dans l'annexe C. Elles se présentent sous la forme d'une pastille d'acier inoxydable 304L d'environ 13g (cf. Figure 3-8-A) ou de poudre de dioxyde de zirconium (cf. Figure 3-8-B). La dimension des pastilles d'acier a été ajustée au diamètre des creusets par tournage mécanique de sorte à pouvoir y pénétrer et bien entrer en contact avec le béton des creusets.

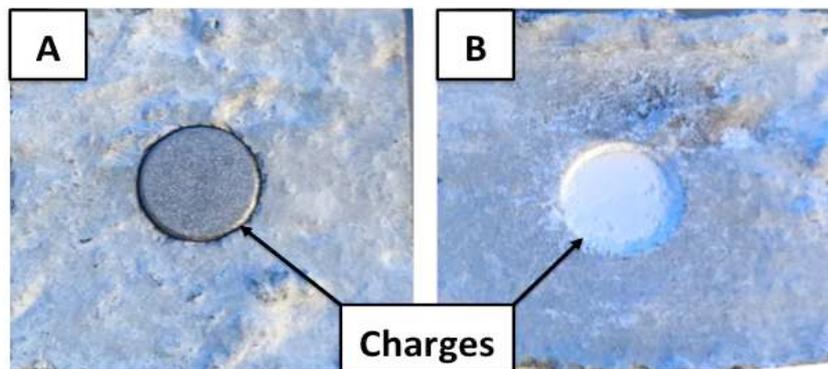


Figure 3-8: A: charge en acier inoxydable 304L. B: charge d'oxyde de zirconium (ZrO_2)

3.2.2. Principe des expériences

La fusion des charges est effectuée sur le principe de la double réflexion (cf. Figure 3-9). Un héliostat mobile renvoie les rayons solaires vers un miroir parabolique de 2 mètres de diamètre. L'héliostat est mobile autour de deux axes et est piloté de manière à ce que les rayons réfléchis solarisent toujours la même surface de la parabole. Ces

derniers sont ensuite concentrés en son foyer où est placée la charge à fondre à l'aide d'un porte-échantillon. La puissance maximale disponible avec ce dispositif est 15 MW/m^2 .

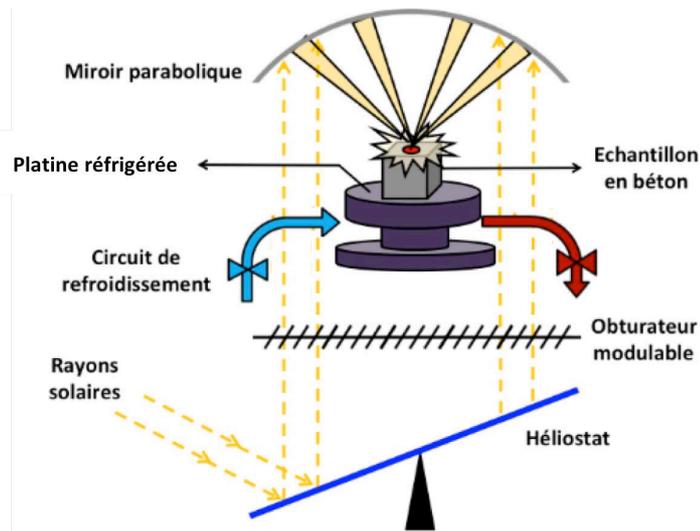


Figure 3-9: Schéma du dispositif expérimental à PROMES

Une photo du dispositif expérimental utilisé pour les expériences est présentée dans la Figure 3-10. L'échantillon est placé sur une platine refroidie par un circuit d'eau. Cela permet d'éviter une montée en température trop rapide des échantillons. Les risques d'endommagement des équipements, notamment des miroirs de l'héliostat situés une dizaine de mètres en contrebas de la platine, par un éventuel éclatement de l'échantillon sont en effet élevés. La platine est solidaire d'une table coulissant sur des rails métalliques et est munie d'une tige qui permet son actionnement. Celle-ci permet d'amener l'échantillon dans la zone d'insolation et d'ajuster son positionnement de façon à ce que le foyer se situe précisément sur la charge.

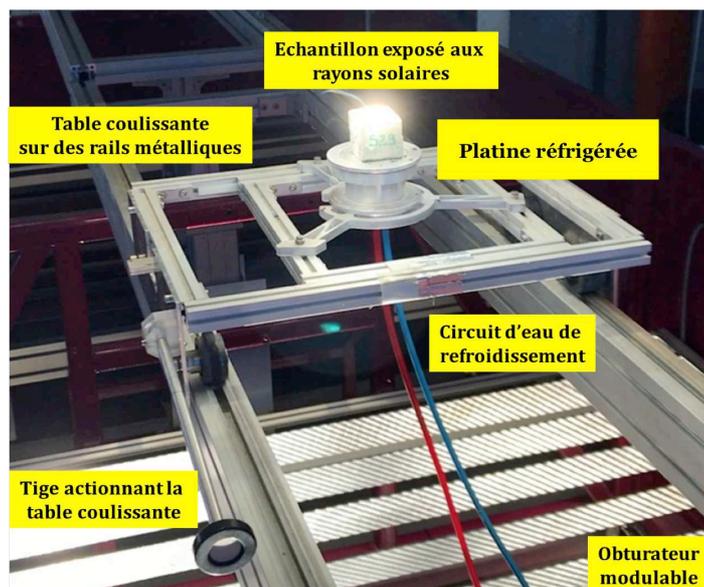


Figure 3-10: Une image prise lors des expériences de fusion montrant le dispositif expérimental

L'intensité du rayonnement incident est contrôlée grâce à un obturateur à ouverture variable exprimée en %. 0% (resp. 100%) correspond à une situation dans laquelle l'obturateur est totalement fermé (resp. ouvert) conduisant à une insolation nulle (resp. maximale). Lorsque l'obturateur est ouvert, la puissance injectée est maximale et l'échantillon subit une montée en température pouvant atteindre plusieurs dizaines de degrés par seconde. La fermeture partielle de l'obturateur permet de réduire le flux d'énergie et donc de diminuer la température.

L'exposition aux rayonnements solaires peut-être limitée à une zone de diamètre 1.5 cm au point focal. Ce diamètre est identique à celui des creusets ce qui permet de limiter l'injection de puissance uniquement aux creusets et d'éviter ainsi que les conditions expérimentales ne viennent altérer le béton dans son voisinage. C'est un point important ici car il est indispensable que seule la charge en fusion soit à l'origine de l'altération du béton. L'ensemble des expériences est suivi via une caméra munie d'un filtre optique protégeant les opérateurs de la forte luminosité générée pendant la phase de solarisation des charges.

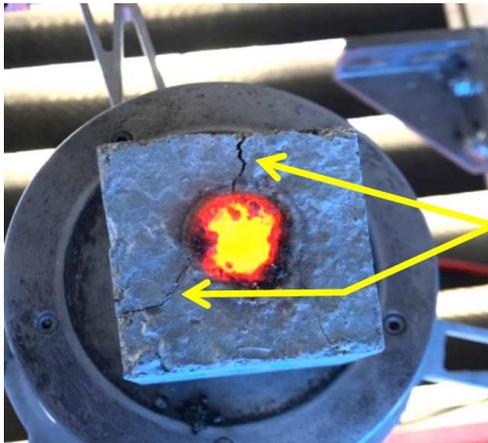
Compte tenu de la difficulté de ces expériences, un plan d'expérience a été élaboré. Il est présenté dans l'annexe C et a consisté à identifier les principaux paramètres contrôlables. Outre le type de béton (S ou SC) et la nature de la charge (Acier Inoxydable ou ZrO_2), l'effet des temps d'exposition et du flux solaire ont également été pris en compte. Ces deux grandeurs sont ajustables et l'objectif était de les optimiser non seulement pour amener les charges à leur température de fusion mais aussi pour les maintenir précisément à cette température suffisamment longtemps pour permettre à la charge de fondre en totalité.

Le dispositif utilisé permet des montées en température rapides rendant les conditions opératoires complexes et le contrôle précis des expériences parfois difficile à mettre en œuvre. Lors de ces expériences, il n'a par exemple pas été possible de mesurer la température. Seule était accessible le moment où la température de fusion était atteinte puisque cela était directement observable. Le chauffage a donc été modulé sur le seul critère visuel de la fusion de la charge. Pour les pastilles en acier, la température de fusion est d'environ 1500°C et est atteinte après 15 secondes lorsque l'obturateur est ouvert à 100%. La fusion du ZrO_2 nécessite un temps d'exposition plus long. Etant donné que la température de fusion du ZrO_2 est supérieure à celle des constituants du béton, les expériences avec une ouverture de l'obturateur à 100% ont dû être interrompues au bout de 20 secondes car les échantillons montraient des signes de décomposition caractérisée par un dégagement gazeux important et par l'apparition de fractures.

Tout comme pour la température, l'arrêt des expériences a également été déterminé sur le seul critère visuel. La Figure 3-11 montre une photo d'une charge d'acier inoxydable quelques secondes après avoir été retirée de la zone d'insolation.

Des fractures sont visibles autour du creuset dans lequel la charge fondue en acier inoxydable est clairement visible. Les fractures résultent des fortes contraintes thermiques et elles apparaissent à l'interface métal fondu-béton puis se propagent vers

des zones périphériques plus froides. Elles traduisent une fragilisation de l'échantillon et constituent un critère pour interrompre les expériences.



**Fissures créées suite
à l'exposition de l'échantillon
aux rayons solaires**

Figure 3-11: Fusion de l'acier inoxydable observée peu après l'arrêt du chauffage

Le fait d'avoir basé la poursuite ou l'arrêt des expériences uniquement sur des critères visuels limite clairement la précision des expériences. Dans le cas de la température de fusion par exemple, il est impossible de déterminer si la charge est en fusion dans sa totalité ou uniquement en surface (ce point sera discuté dans le chapitre 6). Par ailleurs, une fois la charge amenée en fusion, des projections de gouttes de métal en fusion peuvent survenir si la puissance injectée n'est pas rapidement réduite par une fermeture partielle de l'obturateur. L'inertie thermique de la charge et la puissance en excès créent dans ces conditions des instabilités dues à l'activation des réactions de dégazage du béton et/ou à la création de phase gazeuse au sein des charges. Il en résulte une intensification des projections et donc un risque accru de détérioration des équipements.

3.3. Tomographie aux rayons X

La tomographie est une technique d'imagerie qui génère des images de plans transversaux à travers un objet dense. La différence par rapport à une radiographie conventionnelle qui, elle, est représentée sous forme d'une image de plusieurs plans superposés les uns sur les autres, l'analyse par tomographie X donne une représentation tridimensionnelle de l'échantillon étudié. C'est donc une technique adaptée à l'identification de phénomènes d'imbibition et ce, d'autant plus, que les composés à analyser sont métalliques. Les résultats des expériences effectuées au four solaire d'Odeillo se prêtent donc bien à cette analyse puisqu'elle permet une mesure directe de la distribution spatiale de la charge dans les échantillons.

3.3.1. Principe de la technique

La tomographie est une technique qui permet de résoudre le problème du faible contraste et l'incapacité des radiographies classiques à fournir des informations en

volume. Elle consiste à acquérir une série d'images d'un échantillon mis en rotation sur lui-même puis à les associer numériquement pour en reconstruire une vue tridimensionnelle. Dans la pratique, lors d'une analyse tomographique X, la cible est soumise à un faisceau de rayons X qui la pénètrent et, par transmission, produisent une image en 2D constituée de différents niveaux de gris. Ces derniers dépendent des différents niveaux d'adsorption des électrons et donc de l'épaisseur de l'échantillon, de sa densité et surtout de sa composition chimique.

La tomographie X utilise un tube à rayons X dans lequel les électrons sont produits par émission thermo-ionique d'une cathode constituée d'un filament chauffé et d'une coupelle de focalisation. Ils sont ensuite accélérés par une haute tension et focalisés sous forme de faisceau couvrant l'objet à analyser qui joue le rôle de l'anode comme illustré dans la Figure 3-12.

Les rayons X sont alors produits par le freinage des électrons accélérés. Cette décélération est provoquée par les interactions coulombiennes entre les électrons accélérés et les atomes de la cible, et par la collision des électrons accélérés et des électrons des atomes de la cible. Dans le premier mécanisme (interaction électrons-atomes), les électrons ralentis perdent leur énergie cinétique qui est convertie en rayonnement électromagnétique. Dans le second mécanisme (interaction électron-électron), la collision provoque l'excitation des couches internes des atomes. Les électrons de ces couches électroniques étant fortement liés à leur noyau, ils émettent des rayons X lorsqu'ils retournent à leur état fondamental. Ces émissions produisent une signature spécifique des éléments constitutifs des échantillons. L'intérêt de la tomographie X est de pouvoir les localiser même dans des matériaux aussi hétérogènes que les bétons.

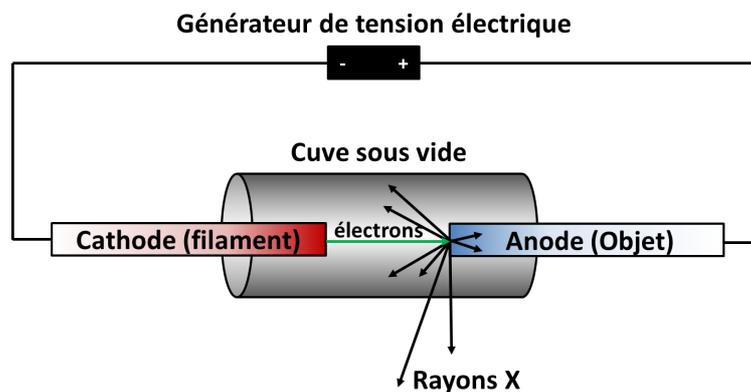


Figure 3-12: Schéma de principe sur la génération de rayons X

3.3.2. Appareillage

Les analyses de tomographie X ont été effectuées au **C**entre de **R**echerche et d'**E**nseignement de **G**éosciences de l'**E**nvironnement (**C**EREGE) à l'aide d'un micro XCT-400 commercialisé par la société Zeiss-Xradia. La zone de mesure est montrée dans la Figure 3-13. Cet appareil possède une tourelle de scintillateurs et des objectifs optiques (x0.4, x4, x10, x20, x40) dont l'intérêt est d'ajouter au grandissement

géométrique de l'objet, un grandissement optique. De plus, il permet de révéler la structure interne de l'échantillon avec une imagerie 3D complète des caractéristiques avec une résolution inférieure à 1 micron. Le temps d'analyse d'un échantillon en béton est d'environ 3 heures.

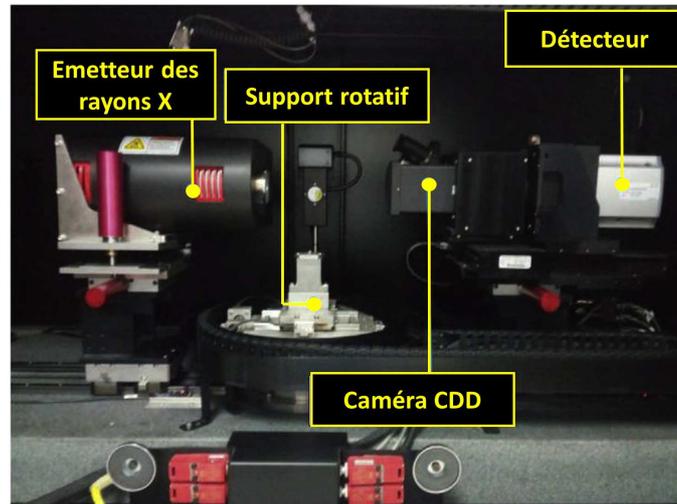


Figure 3-13: Micro XCT-400 du CEREGE

3.4. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

3.4.1. Principe de la technique

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant l'étude de la variation de masse d'un échantillon lors de traitements thermiques. Pour cela l'échantillon est placé dans un creuset en platine et sa variation de masse est suivie en temps réel à l'aide d'une balance. Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo-balance qui comporte trois parties : une balance qui pèse de manière continue l'échantillon, un four régulé en température et un dispositif d'acquisition et d'enregistrement des données. La balance est basée sur un système de fléau et de contrepoids comme le montre la Figure 3-14.

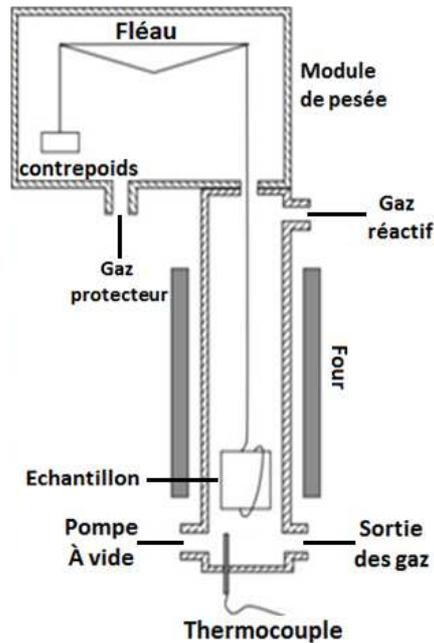


Figure 3-14: Principe de fonctionnement d'un analyseur thermogravimétrique

Dans les expériences courantes d'ATG, l'atmosphère doit être inerte pour éviter que l'échantillon ne réagisse avec son environnement par des réactions d'oxydation. Dans les mesures de cette thèse le gaz utilisé est de l'argon. La raison principale de son utilisation est sa faible conductivité thermique qui augmente la sensibilité de la mesure dans la plage des basses températures.

3.4.2. Appareillage

Les mesures de thermogravimétrie sont effectuées avec un analyseur thermogravimétrique TGA Q-500 de TA-Instruments (Figure 3-15) qui permet d'atteindre une température maximale $T_{\max}=850^{\circ}\text{C}$ en atmosphère d'argon avec une sensibilité de $0,1 \mu\text{g}$. La température peut passer de l'ambiante à 850°C à raison de $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ avec une précision de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.



Figure 3-15: ATG-500 utilisé pour l'évaluation des pertes de masses des échantillons en fonction de la température

3.4.3. Echantillonnage

La masse des échantillons à analyser par ATG ne doit pas dépasser 300 mg pour éviter de dérégler la thermo-balance, élément le plus fragile du TGA Q-500. Les échantillons utilisés pour les analyses thermogravimétriques se présentent sous la forme de morceaux de béton d'une centaine de milligrammes (cf. Figure 3-16). Ils sont obtenus d'un bloc massif de béton d'environ 500 grammes qui est écrasé grossièrement à l'aide d'un marteau. Des échantillons de 300 mg sont ensuite prélevés des gravats ainsi obtenus. Ils sont représentatifs du morceau de béton initial, car ils ont des fractions de granulats et de mortier en bonne cohérence avec ceux des bétons S et SC.

Ce travail est réalisé visuellement et peut donc potentiellement conduire à des biais dans les mesures. L'origine d'éventuels biais est liée à l'hétérogénéité des bétons d'une part et à la taille réduite des échantillons d'autre part. Ils peuvent être dus : à la pâte de ciment qui présente une forte porosité, à la dispersion en taille et en composition des granulats et finalement à l'ITZ. Cette dernière a une forte sensibilité thermique puisqu'elle représente les zones de clivage des hydrates, des défauts d'adhérence, ou encore de concentration des contraintes générées par le chauffage.

Pour limiter ce problème et tenter de quantifier au mieux l'impact d'éventuels biais, quinze échantillons en moyenne sont préparés et analysés. La plupart des courbes ATG présentées dans ce manuscrit correspondent à des moyennes arithmétiques des résultats de ces quinze échantillons. L'écart type obtenu permet finalement de qualifier la dispersion des mesures et donc l'importance d'éventuels biais.



Figure 3-16: Echantillon de béton utilisé en ATG. Sa masse est de quelques centaines de milligrammes au maximum

3.5. Porosimétrie par intrusion de mercure

3.5.1. Principe de la technique

La porosimétrie par intrusion de mercure permet la mesure de la distribution en taille des pores d'un matériau. Elle est basée sur la mesure de la pression à appliquer

pour l'intrusion d'un liquide non mouillant dans un tel matériau. Le mercure convient parfaitement pour ces mesures du fait de son caractère non mouillant vis-à-vis de la quasi-totalité des solides. Contrairement à l'eau, il ne pénètre pas spontanément dans les pores par capillarité. Il est donc nécessaire d'appliquer une pression pour le faire pénétrer dans un matériau poreux. Le lien entre la pression à appliquer pour le faire entrer dans des pores de taille donnée est décrit par l'équation de Washburn :

$$d = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{P} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Avec :

d : le diamètre des pores (en m),

γ : la tension de surface entre le mercure et l'air (en N/m),

θ : l'angle de contact mercure/solide poreux (en degré),

P : la pression appliquée (en Pa).

Dans les conditions normales de température et de pression pour le mercure $\gamma=480$ mN/m et $\theta=130^\circ$. Cette équation montre que la pression à appliquer est d'autant plus forte que le rayon des pores à pénétrer est petit. La pression maximale d'intrusion accessible impose dans ces conditions la valeur minimale du diamètre de pores pouvant être sondés.

Les courbes d'intrusion peuvent être complétées par des courbes d'extrusion obtenues lorsque la pression maximale est abaissée jusqu'à atteindre la pression ambiante. Lors de l'exécution de cycles d'intrusion/extrusion, une hystérésis apparaît, montrant qu'un volume de mercure reste piégé dans les échantillons. La pénétration du mercure implique donc des processus irréversibles que l'on peut associer à la présence de constriction dans la topologie des pores. Une bonne reproductibilité est toutefois mise en évidence lorsque l'on procède à plusieurs cycles d'intrusion/extrusion. Ceci peut être vu comme une signature du fait que les microstructures du béton ne sont pas détruites par les mesures.

Les mesures de porosimétrie sont des mesures de quasi-équilibre, c'est-à-dire des mesures pour lesquelles aucune cinétique ne doit être prise en compte. En toute rigueur cette hypothèse est discutable car le mercure est introduit dans l'échantillon suivant une pression croissante avec le temps. L'évolution temporelle du débit de mercure devrait en toute rigueur être prise en compte. Le processus d'intrusion consiste en effet à transférer une masse de mercure dans un espace poreux confiné. Ce processus n'est pas instantané comme l'illustre par exemple la loi de Hagen-Poiseuille :

$$Q = \frac{V}{t} = \left(\frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \right) \cdot \left(\frac{\Delta P}{l} \right) \quad \text{Eq. 3-2}$$

Avec :

Q : le débit de liquide (en m³/s) ;

V : le volume du liquide (en m³) ;

t : le temps (en s) ;

r : le rayon du capillaire (en m) ;

η : la viscosité du liquide (en Pa.s) ;

$\Delta P/l$: la chute de pression par unité de longueur du capillaire (en Pa.m⁻¹).

Cette loi est applicable pour les mouvements de fluides visqueux, incompressibles et Newtoniens à travers un tube de section transversale circulaire constante, avec un écoulement laminaire et des forces d'inertie négligeables. La validité de l'équation 3-2 est souvent une hypothèse fondamentale dans la modélisation des écoulements mono et multiphasiques en milieu poreux. Dans la littérature différentes études expérimentales mettent en évidence des déviations, souvent surestimées, de la loi de Poiseuille [113], [114], [115]. Les résultats montrent que l'écoulement dans des capillaires de diamètres micrométriques est plus compliqué que l'écoulement dans des capillaires de diamètres millimétriques en raison d'une chute de pression importante et de modifications du profil de la vitesse, en particulier lorsque la paroi du tube est rugueuse [103]. La rugosité de la surface des capillaires peut avoir un double effet sur le débit volumique. D'une part, elle définit une section transversale irrégulière qui modifie la relation entre le débit et le rayon dans la loi de Poiseuille. D'autre part, la rugosité affecte le profil de vitesse et augmente la perte de charge qui se traduit par une chute de pression considérable sur la longueur du canal [103], [116], [117].

3.5.2. Appareillage

Le porosimètre utilisé pour l'analyse de la structure poreuse de nos échantillons est un Quantachrome POREMASTER-60 (Figure 3-17). C'est un équipement conçu pour sonder des pores dont la taille se situe dans l'intervalle de 1 mm à 35 Å. Il comprend deux postes de mesure à basse pression (jusqu'à 3,45 bars) et un poste de mesure à haute pression. Les mesures à haute pression s'effectuent entre la pression atmosphérique et une pression maximale d'environ 4150 bars.

L'échantillon est placé dans une « macrocell » d'un volume de 2 cm³ montrée dans la Figure 3-18-B. Elle possède une tige capillaire, appelée stem, de 17 cm et un godet plus grand que celui des cellules qui servent habituellement aux mesures de porosimétrie (en général elles présentent un volume maximal de 0,5 cm³). Le choix de la macrocell est défini par nos échantillons dont le volume doit être suffisamment important pour être représentatifs des bétons étudiés. Cette cellule de grand volume permet donc de limiter les problèmes éventuels de biais discutés dans la section précédente pour les mesures d'ATG.

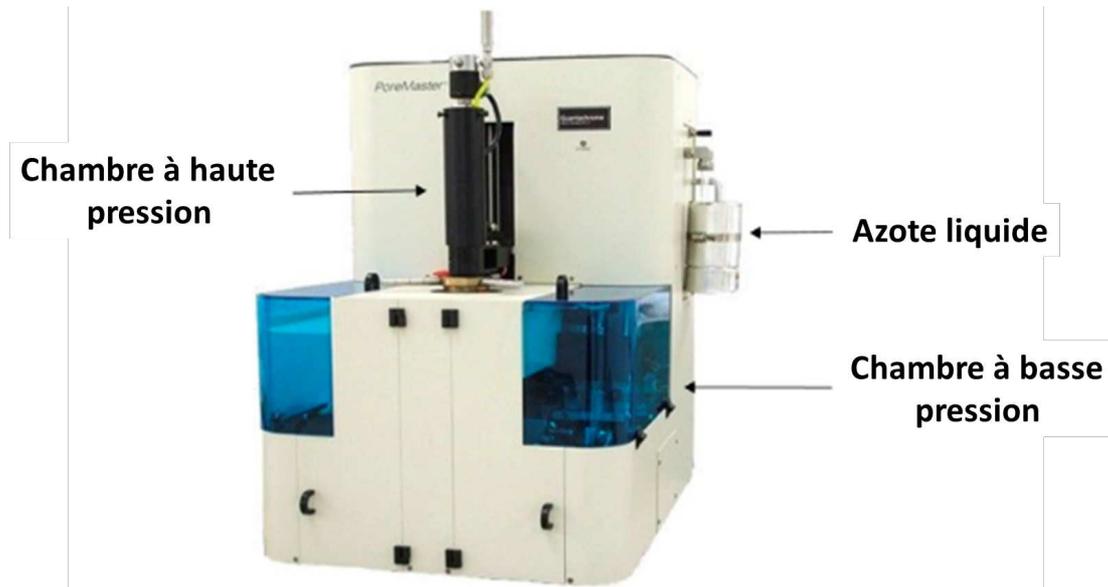


Figure 3-17: Porosimètre Quantachrome POREMASTER-60

L'appareillage utilisé permet une montée continue en pression avec un protocole d'intrusion dans lequel le système est en quasi-équilibre et qui permet d'utiliser l'équation 3-1. Cette technique présente une répétabilité et une reproductibilité élevées. Les petites différences entre les propriétés des échantillons analysés sont donc systématiquement détectées. Pour assurer malgré tout une estimation satisfaisante des éventuelles erreurs, 5 échantillons différents ont été systématiquement analysés et, comme pour les mesures d'ATG, les courbes obtenues dans la suite du manuscrit résulteront des moyennes sur ces expériences.

Le détail des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour ces expériences est donnée dans l'annexe B. Le Tableau 3-2 présente le niveau de précision des mesures pouvant être atteint.

Intervalle de pression (en bar)	Diamètre détecté (en μm) et précision	Résolution (en bar)
0 - 3,5	> 950-4,26 \pm 0,11%	5×10^{-5}
0 - 105	10,66 - 0,142 \pm 0,11%	1×10^{-3}
0 - 4000	10,66 - 0,0036 \pm 0,1%	6×10^{-2}

Tableau 3-2: Spécification de l'appareillage PoreMaster-60 [118]

3.5.3. Echantillonnage et mise en température

Les mesures de porosimétrie posent le même problème d'échantillonnage que les analyses ATG mais avec moins de risques de biais car l'utilisation d'une macrocell permet l'étude d'échantillons plus grands. Ces derniers se présentent sous forme de monolithes ou de béton désagrégé (Figure 3-18). Les bétons désagrégés résultent eux du broyage d'un morceau de béton et se présentent sous la forme de gravats millimétriques. Les monolithes consistent en des cylindres de 3 cm de hauteur et 1,5 cm

de diamètre comme illustré dans la Figure 3-18-A. Ils sont obtenus par carottage de blocs de béton. Ce carottage est fait mécaniquement avec des scies-cloche haute résistance à faible vitesse de rotation et sans lubrification. Comme pour les creusets des essais PROMES-Odeillo (cf. §3.2.1), le béton est attaqué par des séquences de 5 secondes entre lesquelles sont réalisées des mesures de température. Un jet d'air froid est utilisé pour limiter les montées en température. La température est suivie tout au long du processus via une caméra thermique et n'a pas dépassé 37°C ce qui est suffisamment bas pour prévenir une éventuelle altération thermique.

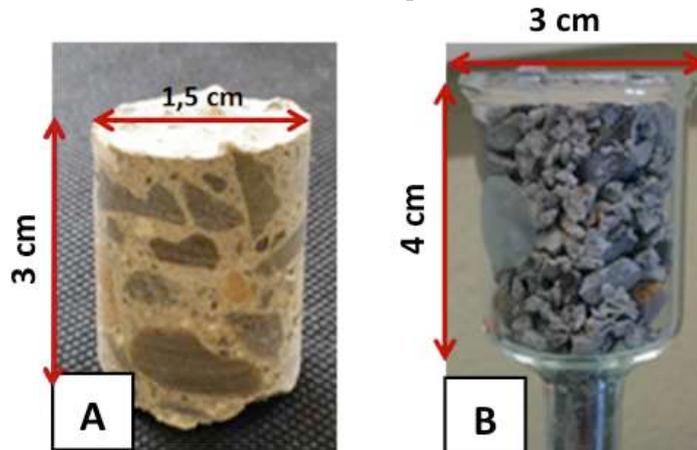


Figure 3-18: A: Monolithe cylindrique. B: béton désagrégé. Ce dernier est dans une macrocell et donc prêt à être analysé par porosimétrie au mercure

Les monolithes ont une masse d'environ 30 g mais ceux traités thermiquement ont une masse plus petite (une quinzaine de grammes). Cela s'avère nécessaire pour éviter que le volume poreux à analyser ne soit trop important et donc ne demande un volume de mercure dépassant celui contenu initialement dans le stem de la macrocell. Lorsque cela survient, la pression maximale ne peut plus être atteinte ce qui rend impossible l'étude des pores les plus petits (ici quelques dizaines de nanomètres). En ce qui concerne les échantillons désagrégés, la masse ne doit pas excéder 5g car ils présentent une porosité inter particulaire importante. Lors de l'intrusion du mercure, celui-ci occupera tout l'espace qui lui est accessible, y compris l'espace inter particulaire. Par conséquent, plus la masse de l'échantillon sera grande, plus le volume de mercure remplissant la porosité inter particulaire deviendra important. Dans certains cas, notamment lors de l'analyse des échantillons ayant subi préalablement une calcination, le même problème que pour les monolithes survient du fait du volume trop petit du stem de la macrocell. Toutes les analyses de porosimétrie au mercure sont effectuées à température ambiante (20°C).

L'objectif de cette thèse étant de comprendre l'évolution de la porosité des bétons en fonction de la température, un traitement préalable des échantillons consistant à leur imposer des conditions de températures différentes a été mis en œuvre. Le protocole suivi consiste à les exposer pendant cinq jours complets à une température fixe et prédéterminée. Deux fours Thermolyne Furnace (38000 et 68000) ont été utilisés pour cela. Cinq campagnes d'expériences, identifiées par la température maximale à laquelle les échantillons de béton ont été exposés, ont été réalisées. Dans la première, ils n'ont

subi aucun traitement thermique. Pour les quatre autres, ils ont été confinés dans les fours et calcinés à 500°C, 700°C, 820°C et 1000°C. Les échantillons ont été analysés quelques heures après la fin du traitement thermique, le temps pour leur température de revenir à l'ambiante et d'éviter une reprise en eau.

3.5.4. Limitations et difficultés rencontrées

La porosimétrie par intrusion de mercure est utilisée en raison de sa facilité et de la simplicité des protocoles expérimentaux. Elle ne permet cependant pas d'avoir accès à l'ensemble de la distribution de tailles de pores dans les matériaux cimentaires. Dans ces matériaux, la porosité peut en effet présenter des constriction rendant l'accès du mercure aux pores impossible (cf. Figure 3-19).

La porosimétrie au mercure a tendance alors à représenter la taille de ces pores (D_2) comme ayant le même diamètre (D_1) que celui des gorges. Ce phénomène est connu sous le nom de « bouteille d'encre » [119].

Une autre limitation de la porosimétrie concerne l'existence éventuelle de pores fermés. Ces pores ne sont pas accessibles lorsque le matériau est mis en contact avec un fluide. Dans la pratique, lors d'un cycle d'intrusion-extrusion, le mercure ne pénètre que dans les pores qui lui sont accessibles, c'est-à-dire les pores ouverts et interconnectés. Comme les pores fermés ne sont pas accessibles, leur contribution ne sera pas prise en compte ce qui tend parfois à sous évaluer de manière importante le volume poreux.

Un dernier point important ici concerne la tenue mécanique des échantillons après calcination. Les échantillons sous forme de monolithes, rigides avant le traitement thermique, deviennent friables au point de désagréger sous la moindre contrainte mécanique lorsqu'ils ont subi un traitement thermique à haute température ($T \geq 700^\circ\text{C}$). La chute de leur tenue mécanique se traduit par la formation de fractures et des espaces inter particulaires importants. Cela a demandé une manipulation soignée pour éviter notamment de perdre des parties importantes des échantillons.

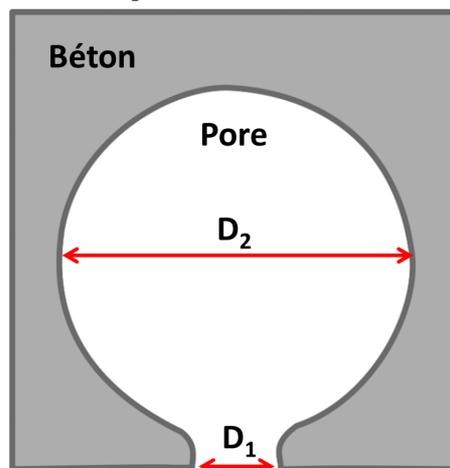


Figure 3-19: Effet de bouteille d'encre rencontré lors des mesures de porosimétrie

3.6. Mesure de tortuosité par impédancemétrie complexe

3.6.1. Principe de la mesure

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique utilisée pour caractériser les dispositifs électrochimiques [120]. Que ce soit en ajustant des modèles de circuit équivalents dans le plan complexe ou en analysant la distribution des temps de relaxation, il est possible d'étudier et de découpler les contributions relatives à l'impédance créée par les divers processus physiques et électrochimiques se déroulant dans une cellule [121].

Les mesures de tortuosité par impédancemétrie complexe consistent à appliquer une tension à fréquence variable et à mesurer le déphasage de l'intensité que les matériaux laissent circuler. Ce déphasage permet d'obtenir une résistance dont il est possible de déduire des propriétés structurales.

Une résistance électrique est la capacité d'un élément constitutif d'un circuit électrique à résister au passage d'un courant électrique. La loi d'Ohm définit la résistance comme une grandeur réelle à partir du rapport entre la tension E et l'intensité I . Bien que cette loi soit représentative des phénomènes électriques, son utilisation est corrélée à la notion de résistance idéale qui se révèle d'une validité limitée que sa valeur est en effet supposée indépendante de la fréquence du signal appliqué, et le courant et la tension sont toujours en phase.

Dans la pratique les systèmes électriques sont bien moins restrictifs et nécessitent l'utilisation d'une impédance complexe. Elle peut être évaluée en appliquant un courant alternatif, par exemple à une cellule électrochimique, et en mesurant le courant circulant dans cette dernière. Pour une tension appliquée sinusoïdale, la réponse en intensité obtenue est, pour les systèmes linéaires, elle aussi, sinusoïdale avec éventuellement un déphasage. Ce dernier peut être analysé et constitue une des clefs de l'impédancemétrie complexe.

Dans le domaine des circuits électriques, il existe des systèmes linéaires et des systèmes non linéaires. Dans le cas des cellules électrochimiques, l'entrée est en général le potentiel appliqué et la sortie le courant. Elles présentent un caractère non linéaire, c'est-à-dire, qu'elles ne possèdent pas de propriété de superposition des signaux pour les grandes amplitudes. La réponse à l'excitation peut alors contenir des harmoniques de la fréquence d'excitation. Pour de faibles amplitudes, la réponse est linéaire ou pseudo-linéaire comme l'illustre la Figure 3-20. Dans ces conditions, un potentiel d'excitation harmonique induit une intensité harmonique de même fréquence et éventuellement déphasée d'un angle φ (cf. Figure 3-21). Ce déphasage donne alors une information sur les propriétés des matériaux étudiés et notamment sur leur impédance [122], [123].

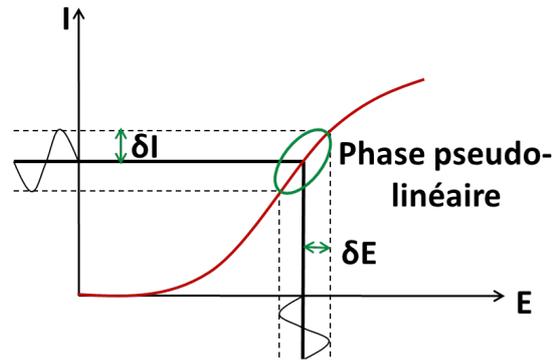


Figure 3-20: Signal caractéristique d'une perturbation de faible amplitude

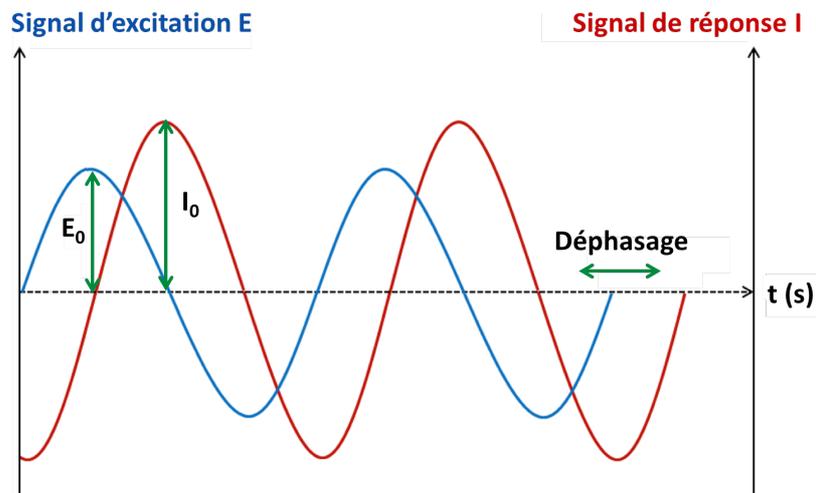


Figure 3-21: Signaux d'entrée (E) et de sortie (I) d'un courant alternatif en déphasage

Le comportement temporel d'un signal d'excitation harmonique s'exprime par l'équation:

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 3-3}$$

Avec :

$E(t)$: la tension à temps t ,

E_0 : l'amplitude de $E(t)$,

ω : la pulsation.

Dans le cas d'un système linéaire, si le signal de réponse $I(t)$ présente un déphasage, il prend l'expression:

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 3-4}$$

En coordonnées polaires, ces fonctions sont représentées par des vecteurs de longueur $|E_0|$ et $|I_0|$ évoluant dans le sens trigonométrique avec la pulsation $\omega=2\pi f$ où f est la fréquence. Ces fonctions sont donc plus facilement décrites avec des nombres complexes. Par analogie avec la loi d'Ohm, l'impédance du système prend l'expression :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. 3-5}$$

où Z_0 est le module de l'impédance défini comme le rapport entre E_0 et I_0 . Grâce à la relation d'Euler, le potentiel d'excitation $E(t)$, le signal de réponse $I(t)$ ainsi que l'impédance peuvent être exprimés comme des fonctions complexes :

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \text{Eq. 3-6}$$

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(j\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 3-7}$$

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \cdot \sin \varphi) \quad \text{Eq. 3-8}$$

En reportant sur un graphique la partie imaginaire de Z en fonction de sa partie réelle, il est possible de construire un diagramme de Nyquist (Figure 3-22). Il peut être interprété comme un spectre d'impédances puisqu'un point de ce diagramme correspond à une fréquence donnée. Sur ce diagramme, l'impédance est représentée par un vecteur de longueur $|Z|$. Lorsque les mesures sont répétées sur toute la gamme de fréquence il est possible d'avoir une image complète de l'impédance du système étudié.

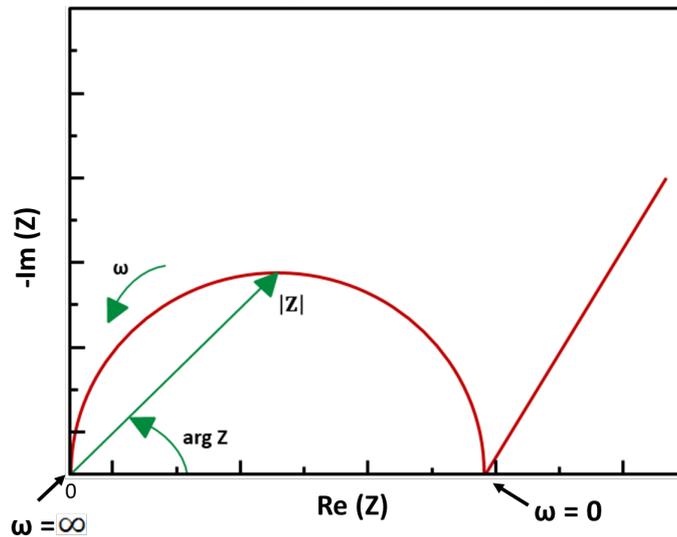


Figure 3-22: Schéma représentant le diagramme de Nyquist. Les flèches pour ω et $|Z|$ indiquent le sens des valeurs croissantes

La Figure 3-22 montre que les petites fréquences donnent une impédance du côté droit du diagramme, c'est-à-dire pour les grandes valeurs de $\text{Re}(Z)$, alors que les grandes fréquences donnent des impédances voisines de l'origine. La représentation de la Figure 3-22 est celle d'un cas idéal. Elle montre que la résistance du système est donnée par la valeur de Z pour $\omega \rightarrow 0$. Dans la pratique, la singularité de Z à ce point n'est jamais aussi nette et apparaît plutôt comme un domaine de forte courbure. La valeur de la résistance est alors obtenue par extrapolation du diagramme de Nyquist sur l'axe des abscisses.

3.6.2. Appareillage

Le montage utilisé pour les mesures d'impédance se compose d'un générateur de courant alternatif et un analyseur FRA (Frequency Response Analyser) « Solartron 1260 », l'ensemble étant contrôlé par ordinateur grâce au logiciel « Modulab XM ECS ». Il

comprend deux électrodes : l'électrode de travail (WE : Working Electrode) et la contre électrode (CE : Counter Electrode). Chacune de ces deux électrodes, en platine et de 5 mm de diamètre, est raccordée à une électrode de référence dont le potentiel est maintenu constant. La WE et la CE sont mises en contact avec l'échantillon de béton qui se présente ici sous la forme d'une lame dans une cellule électrochimique comme illustré sur la Figure 3-23. Elle contient un électrolyte à base de chlorure de sodium dans lequel plonge l'échantillon. La WE est branchée à la borne négative (-) du générateur alors que la CE est branchée à la borne positive (+). Une photographie et un schéma du dispositif sont donnés dans les Figure 3-24 et Figure 3-25.

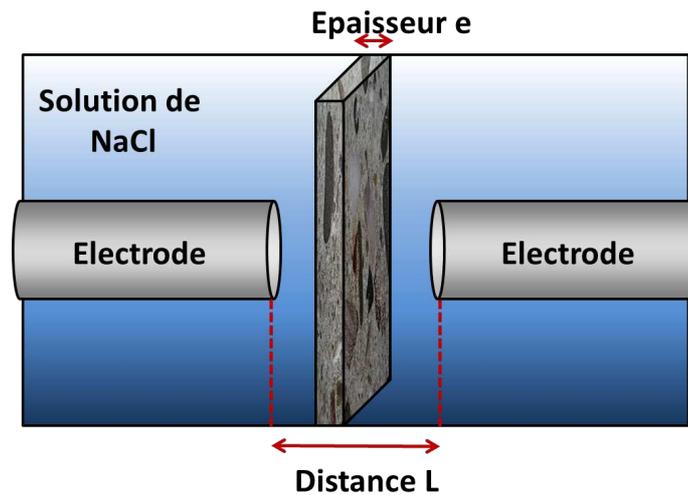


Figure 3-23: Schéma de la section interne de la cellule électrochimique. L'échantillon d'épaisseur e est situé entre deux électrodes séparées d'une distance L . L'ensemble plonge dans l'électrolyte.

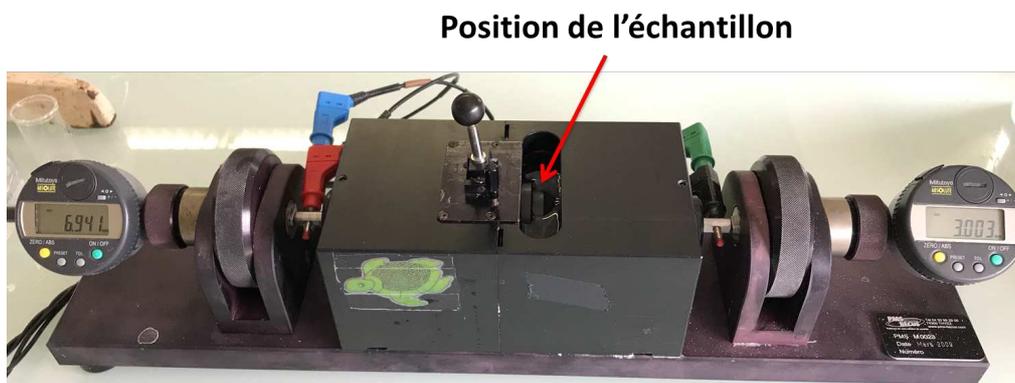


Figure 3-24: Photographie de l'analyseur Solartron 1260. L'échantillon est placé entre deux électrodes dans une cellule contenant un électrolyte dont l'ouverture est indiquée par la flèche rouge.

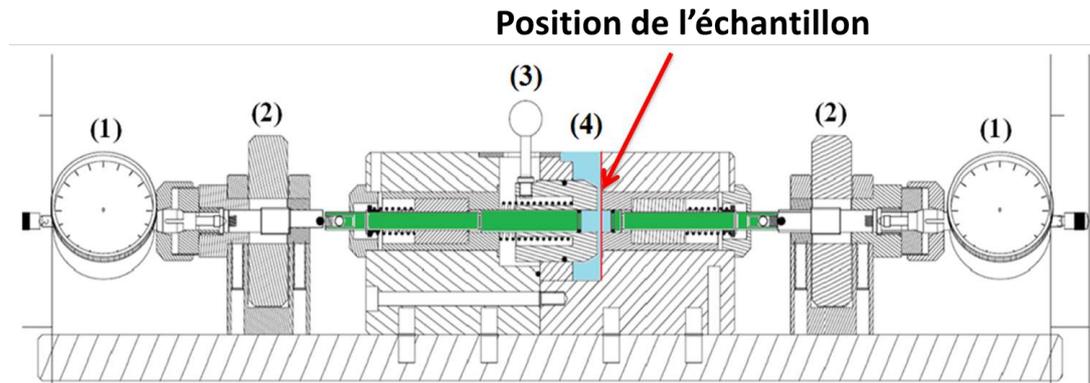


Figure 3-25: Schéma montrant la partie interne du dispositif. La flèche indique la cellule de mesure

La distance L séparant les deux électrodes (cf. Figure 3-23) est réglable grâce à deux vis micrométriques (2) de part et d'autre de la cellule électrochimique (cf. Figure 3-25). L'affichage des distances sur deux micromètres numériques (1) permet la visualisation de la position des électrodes (en mm) par rapport à une position de référence (représentée par le trait rouge sur la Figure 3-25). La cellule électrochimique (4) contient un électrolyte à base de chlorure de sodium dans lequel plonge l'échantillon à analyser. Une petite molette (3) permet la mise en contact des électrodes et de l'échantillon.

Pour ces expériences, des lames de béton d'épaisseur $e \approx 5$ mm ont été taillées dans les mêmes blocs de béton que ceux utilisés dans les sections précédentes. Par ailleurs, afin de s'assurer de la reproductibilité 3 échantillons par type de béton ont été analysés.

3.6.3. Mesure de la tortuosité

La détermination de la tortuosité τ est possible à partir de mesures de conductivité sur des milieux poreux remplis d'un électrolyte de conductivité σ_e . La section de l'échantillon remplie de liquide disponible pour le passage du courant ne représentera qu'une fraction ε du volume total de l'échantillon. Dans un espace poreux aléatoire isotrope (dans notre cas le béton), ε correspond à la porosité. La conductivité effective σ_b de l'échantillon poreux sera inférieure à $\sigma_e \cdot \varepsilon$ d'un facteur $1/\tau$, avec $\tau > 1$. L'équation de σ_b est donc :

$$\sigma_b = \frac{\sigma_e \cdot \varepsilon}{\tau} \quad \text{Eq. 3-9}$$

Ainsi, $1/\tau$ pourrait être défini comme la fraction de pores possédant la même efficacité pour le transport que l'électrolyte [124].

Le mode opératoire pour l'évaluation de la tortuosité peut se décomposer en deux étapes. Dans un premier temps, il s'agit de mesurer la valeur de la résistance R_e de l'électrolyte seul en fonction de la distance L entre les électrodes (cf. Figure 3-23). Pour une valeur de L donnée, une tension sinusoïdale d'amplitude 20 mV est appliquée sur une plage de fréquences variant entre 100 Hz à 1 MHz. Le principe de la mesure consiste

ensuite à construire de diagramme de Nyquist puis à en déduire la valeur de R_e . Cette résistance est par ailleurs donnée par l'équation :

$$R_e = \frac{L}{\sigma_e \cdot S} \quad \text{Eq. 3-10}$$

où σ_e et S représentent respectivement la conductivité électrique de l'électrolyte et la surface de contact électrode-électrolyte. Dans les conditions des expériences, $S=20 \text{ mm}^2$. Cette équation permet donc de déterminer les variations de R_e avec la distance L par l'équation 3-11 :

$$\frac{dR_e}{dL} = \frac{1}{\sigma_e \cdot S} \quad \text{Eq. 3-11}$$

La valeur de la résistance R_b en présence de l'échantillon dans la cellule est mesurée dans un second temps de la même manière que R_e . Elle s'écrit:

$$R_b = \frac{L - e}{\sigma_e \cdot S} + \frac{e}{\sigma_b \cdot S} = \frac{L}{\sigma_e \cdot S} + \frac{e}{\sigma_e \cdot S} \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_b} - 1 \right) \quad \text{Eq. 3-12}$$

$$R_b = R_e + e \cdot \frac{dR_e}{dL} \cdot \left(\frac{\tau}{\varepsilon} - 1 \right) \quad \text{Eq. 3-13}$$

Cette expression traduit le fait que les résistances de l'électrolyte et de l'échantillon sont en série. Les équations précédentes donnent :

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_b} = 1 + \frac{R_b - R_e}{e \cdot \frac{dR_e}{dL}} \quad \text{Eq. 3-14}$$

La tortuosité est évaluée en utilisant cette expression et l'éq. 3-9 qui conduit finalement à :

$$\tau = \varepsilon \left(1 + \frac{R_b - R_e}{e \cdot \frac{dR_e}{dL}} \right) \quad \text{Eq. 3-15}$$

3.6.4. Difficultés rencontrées

Lors d'un contact entre une électrode et un électrolyte, une région interfaciale dans laquelle des gradients de charges apparaît car les interactions entre le solide (électrode) et l'électrolyte sont différentes. Pour les électrodes qui sont soumises à une différence de potentiel, une influence supplémentaire s'ajoute, celle des charges maintenues sur l'électrode. Ces différents facteurs entraînent de fortes interactions entre les ions en solution et la surface de l'électrode. Cela génère une double couche électrique illustrée dans la Figure 3-26 qui induit des effets capacitifs, notamment aux hautes fréquences, susceptibles de perturber les mesures.

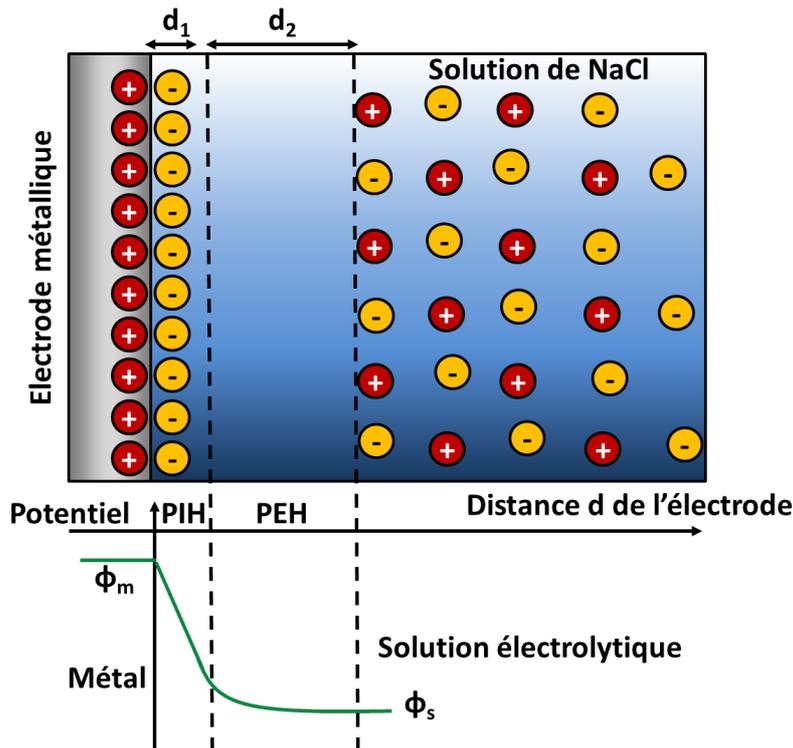


Figure 3-26: Schéma montrant structure de la double couche et le profil du potentiel à l'interface électrode-électrolyte

La zone interfaciale peut être divisée en deux couches : une couche interne, appelée Plan Interne de Helmholtz (PIH) et une couche externe appelée Plan Externe de Helmholtz (PEH) (Figure 3-26). La couche interne correspond aux ions adsorbés, qui sont à une distance d_1 de l'électrode, tandis que la couche externe correspond aux ions solvatés qui se situent à la distance d_2 de l'électrode. Du fait de l'agitation thermique, la couche externe peut s'étendre au-delà du PEH dans une région appelée couche diffuse. L'épaisseur de cette couche dépend fortement de la force ionique de l'électrolyte. Pour des concentrations importantes ($C > 10^{-2}$ M), ses effets deviennent négligeables. Par conséquent, pour limiter ses effets capacitifs et sa résistance, toutes les solutions électrolytiques pour les mesures de tortuosité auront une concentration de 1 mol/L en ions Na^+ et Cl^- .

L'eau utilisée lors de ces expériences peut contenir des ions et des composés organiques pouvant affecter les mesures électrochimiques. Comme la technique est très sensible du fait de la faible amplitude des signaux électriques, il est essentiel que l'eau utilisée produise une interférence minimale. Afin de minimiser sa contribution dans la mesure de l'impédance, les solutions électrolytiques sont préparées à l'aide d'une eau ultra pure de conductivité très faible (0,1 à 0,0555 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

3.7. Analyses MEB des échantillons des essais VULCANO

3.7.1. Appareillage

Le but des analyses réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) est, d'une part, d'étudier la microstructure des échantillons, notamment la taille des pores et des fissures créées suite aux chocs thermiques que les échantillons ont subi, et d'autre part, de faire une cartographie des éléments chimiques présents par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS). La cartographie va notamment permettre de localiser les éléments du corium dans le béton et caractériser la présence (ou l'absence) de phénomènes d'imprégnation qui ont éventuellement pu avoir lieu lors de l'interaction corium-béton.

Le Laboratoire de Maîtrise de la contamination et de la chimie des Caloporteurs et du Tritium (LMCT) du CEA de Cadarache dispose d'un microscope électronique à balayage Zeiss Evo HD15 MA (cf. Figure 3-27) couplé à un Spectromètre d'analyse élémentaire par dispersion d'énergie. Les caractéristiques essentielles du MEB sont données dans le Tableau 3-3:



Figure 3-27: MEB Zeiss Evo HD15 MA

Résolution	1,9 nm @ 30kV SE
	5 nm @ 3kV SE
	8 nm @ 1kV SE
Courant d'Accélération	0,2 – 30 kV
Grossissement	5 – 1,000,000x
Plage de pression	10-400 Pa

Tableau 3-3 : Caractéristiques du MEB Zeiss Evo HD15 MA

3.7.2. Echantillonnage

Les échantillons analysés au MEB proviennent de deux sections d'essais des expériences VULCANO-ICB. Ces deux sections d'essais sont constituées de bétons S et SC. Les images de la Figure 3-28 montrent les sections d'essai de ces bétons avant et après les expériences, c'est-à-dire après mise en contact du béton avec le corium prototypique.



Figure 3-28: Sections d'essais VULCANO: A: béton silico-calcaire. B: béton siliceux. Haut avant les expériences. Bas après mise en contact avec le corium prototypique. Pour B le corium a été extrait de la veine.

Trois échantillons de bétons siliceux notés S1, S2 et S3 ont été prélevés sur la veine de l'essai VULCANO-ICB (VB-U7) comme le montre la Figure 3-29. Le prélèvement sur la section d'essai est effectué de façon à avoir des échantillons qui contiennent à la fois du béton imprégné par le corium et du béton non dégradé.

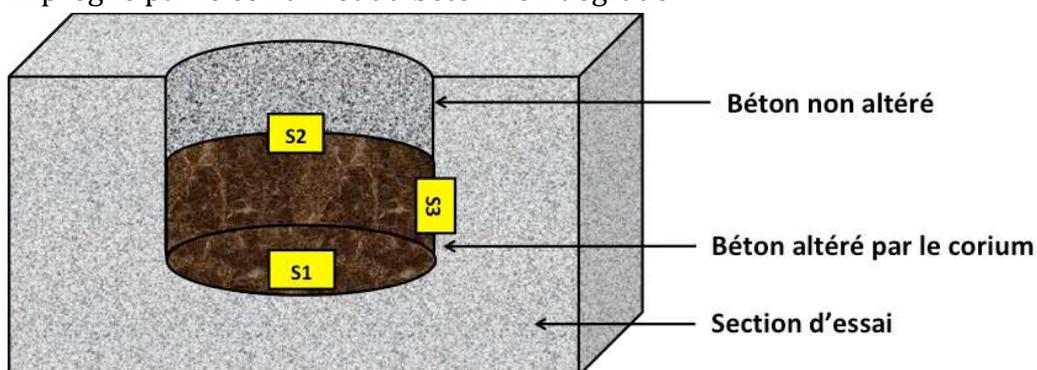


Figure 3-29: Localisation des échantillons S1, S2 et S3

La partie non dégradée des échantillons, c'est-à-dire qui n'a pas été atteinte par le corium, se trouve à une profondeur entre 1 et 2 cm. La partie dégradée, elle, se trouve en surface et donc en contact avec le corium.

Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'un marteau et d'un burin. La Figure 3-30 montre une première zone de prélèvement d'un échantillon siliceux avec deux zooms sur l'échantillon. Il apparaît fortement altéré et ne semble contenir aucun béton sain. La Figure 3-31 correspond à un second prélèvement sur la même veine. La zone de prélèvement se situe derrière le cadre de la Figure 3-31-A. Un grossissement sur l'échantillon est donné dans les Figure 3-31-B et Figure 3-31-C. Il montre cette fois un gradient net entre zone altérée et béton sain. Cet échantillon sera utilisé pour les analyses MEB dans le chapitre 6. Les plans de coupe réalisés sont représentés dans la Figure 3-31-D. Les échantillons ainsi récupérés présentent des dimensions d'environ 2,5cm x 2 cm après découpe et polissage.



Figure 3-30: Echantillon de béton siliceux prélevé du fond de la surface horizontale de la section d'essai

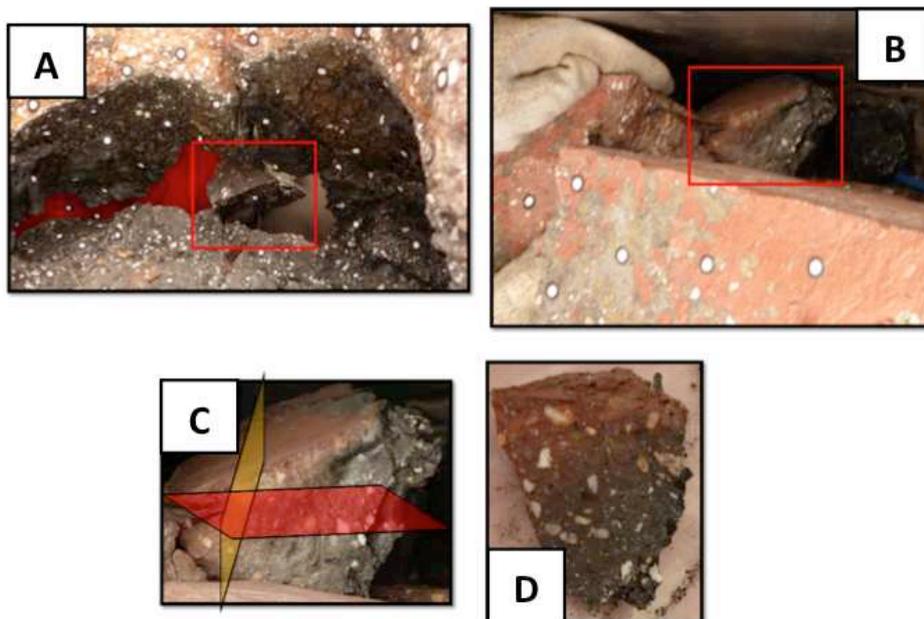


Figure 3-31: A, B, D: Echantillon de béton siliceux prélevé du fond de la surface verticale de la section d'essai. C: Les rectangles jaune et rouge représentent les plans de découpe de l'échantillon

Les images de la Figure 3-32 illustrent les deux prélèvements sur la veine Silico-Calcaire. L'image A (resp. B) correspond à l'échantillon prélevé au niveau de la position du fond de la veine avant l'essai (i.e. d'une surface verticale). Les deux échantillons obtenus montrent une forte altération et aucune zone de béton sain. D'autres tentatives ont été réalisées mais sans pouvoir extraire d'échantillons totalement satisfaisants pour nos études. Le problème principal ici est que les zones de contact corium/béton sont trop fortement altérées. Le béton y est totalement désagrégé et se trouve entouré d'une poudre fine constituée probablement de mortier calciné.

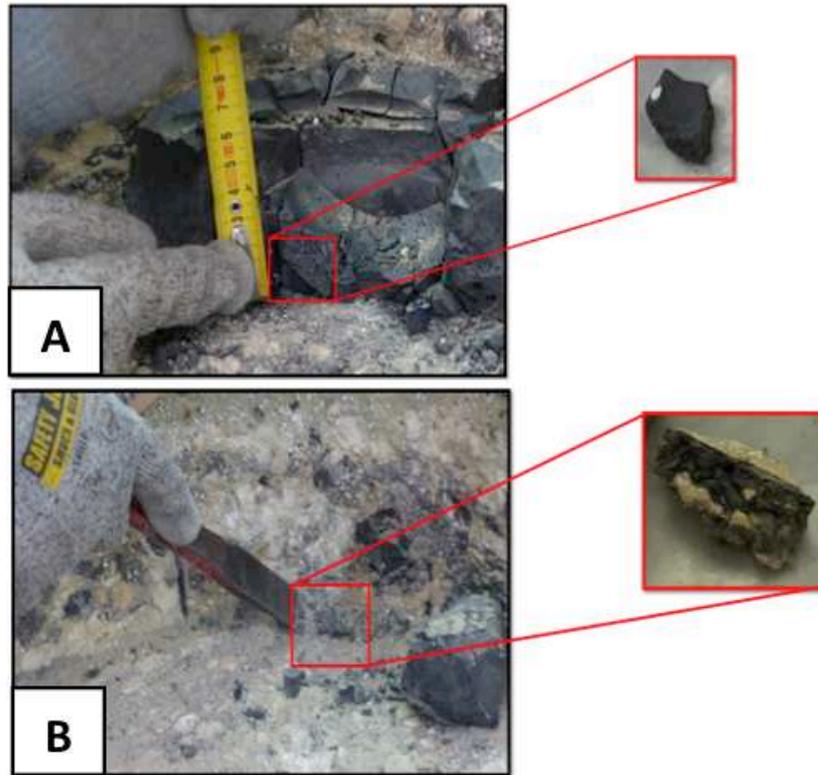


Figure 3-32: A: Echantillon de béton silico-calcaire prélevé du fond de la surface horizontale. B: Echantillon de béton silico-calcaire prélevé du fond de la surface verticale.

3.7.3. Difficultés et limitations du MEB

L'analyse au MEB nécessite de polir les échantillons et sa précision dépend de la planéité obtenue. À l'échelle microscopique, le béton se compose de plusieurs phases relativement dures (quartz, particules de ciment non hydratées et impuretés minérales) entourées d'une matrice de pâte de ciment de moindre résistance. Cette matrice est elle aussi hétérogène puisqu'elle contient des quantités variables en CSH, portlandite, ettringite, calcite et des impuretés. Cette hétérogénéité des échantillons entraîne d'importantes difficultés de polissage. En effet, certaines phases telles que le quartz se prêtent plus facilement au polissage que d'autres phases. C'est le cas notamment de la pâte de ciment qui présente une grande fragilité au polissage car elle peut se fissurer et rendre la surface de l'échantillon rugueuse. La technique adoptée a permis un polissage

suffisamment régulier pour rendre la rugosité indétectable dans les analyses MEB. Le mode opératoire utilisé pour la préparation des échantillons est expliqué en annexe D.

Tout en fournissant beaucoup d'informations utiles, la microstructure des bétons observée au MEB, est celle d'un échantillon qui a été séché, traité par des résines et enfin exposé au vide poussé du MEB. Étant donné la nature amorphe des produits d'hydratation, il est probable que des altérations de leur morphologie se soient produites lors de la préparation des échantillons. Le vide poussé appliqué contribue également à la déshydratation du béton modifiant ainsi sa microstructure. De plus, l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon lors du tirage au vide peut perturber le faisceau d'électrons et nuire à la clarté de l'image. Les échantillons doivent donc être bien secs avant les analyses au MEB.

Le numéro atomique des éléments analysés est le facteur principal pour la détermination du contraste en niveaux de gris dans les images obtenues au MEB. Généralement, ceux ayant le numéro atomique le plus élevé ont les coefficients de rétrodiffusion les plus élevés et produisent par conséquent des niveaux de gris bien contrastés. Les domaines dans lesquels ils se trouvent apparaîtront donc plus brillants dans les images. Lorsque les zones analysées ont des compositions complexes et qu'elles contiennent d'autres éléments que celui analysé sur une échelle inférieure au volume d'interaction électron-échantillon (il est de l'ordre de quelques μm^3 dans nos expériences), le coefficient de rétrodiffusion sera moindre et par conséquent l'image moins contrastée. C'est une des difficultés rencontrées dans l'analyse des échantillons de corium-béton dans lesquels les éléments majeurs (O, Si, Ca, Al, Fe, Ni, Cr, Zr et U) sont souvent intimement associés. Les mesures qualitatives de composition sont donc entachées d'une incertitude élevée pour les éléments légers. Elle peut par exemple atteindre 25% massique pour la quantification de l'oxygène dans des échantillons de corium-béton [21]. Le coefficient de rétrodiffusion est également affecté par la microporosité si celle-ci est plus fine que le volume d'interaction. Cette microporosité peut être intrinsèquement présente dans le matériau et/ou créée par le séchage pendant le tirage au vide du MEB [125], [126], [127]. Si cette microporosité se présente en grande quantité, elle peut réduire considérablement le coefficient de rétrodiffusion et, par conséquent, le niveau de contraste des images.

Les microanalyses aux rayons X obtenues dans le MEB pour les éléments présents dans les échantillons sont en général exprimées en termes de composants d'oxyde. En supposant que les corrections de la matrice ont été appliquées, les totaux d'analyse ainsi obtenus sont normalement proches de 100% (à l'exclusion de la composition en H_2O et CO_2). Ils devraient donc être, par exemple, proches de 100% pour les phases de clinker, de 76% pour le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de 56% pour le CaCO_3 . Pour le CSH, des valeurs d'environ 76% sont couramment obtenues [126], [128], [129]. Le déficit de 24% est beaucoup plus important que ce que l'on peut raisonnablement attribuer à l'eau présente dans le CSH exposé au vide poussé de l'instrument [127], [130]. La microporosité inhérente au CSH doit donc contribuer à ce déficit. Une corrélation entre les totaux d'analyse et la porosité capillaire locale a montré que les totaux d'analyse diminuaient à mesure que la porosité

locale augmentait. Cet effet peut être dû au retard des électrons incidents par les champs résultant de la charge interne sur les surfaces des pores [130].

3.8. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter et de discuter les différentes techniques analytiques utilisées dans ce manuscrit ainsi que leurs limitations. Le problème de l'échantillonnage a également été discuté. Il s'avère ici critique du fait de la nature hétérogène des bétons étudiés. C'est notamment le cas pour les mesures d'ATG qui ne permettent d'analyser que de faibles volumes d'échantillons. Pour assurer la représentativité des mesures, des moyennes sur plusieurs échantillons ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales lorsque cela était possible. Ainsi pour l'ATG, une base de 15 échantillons ont été analysés par béton, 5 par béton et par température de calcination pour les mesures de porosimétrie au mercure et 3 par béton pour celles de tortuosité. Enfin, trois échantillons de chaque béton ont été utilisés pour les analyses des prélèvements des veines VULCANO par MEB.

L'ensemble des techniques mises en œuvre présente une bonne complémentarité. C'est notamment le cas des analyses d'ATG et de porosimétrie permettant d'avoir des informations sur la modification de la chimie et de la structure des bétons lorsqu'ils sont soumis à des hausses de température. Idéalement, toutes les techniques auraient dues être systématiquement mises en œuvre pour tous les échantillons. Cela n'a malheureusement pas été possible dans le cadre de cette thèse. Une limitation a par exemple été l'impossibilité d'analyser la porosité des échantillons des veines VULCANO-ICB du fait de la présence de corium contenant de l'uranium appauvri.

4. Dégradation thermique des bétons

Lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées, les bétons subissent des modifications de composition chimique et de structure physique. Ces changements se produisent dans la pâte de ciment et dans les granulats et conduisent à des modifications des propriétés physiques et mécaniques discutées précédemment (cf. §2.2.3.4). Ce chapitre se concentre spécifiquement sur l'étude des bétons siliceux (S) et silico-calcaires (SC) représentatifs du parc électro nucléaire français et a pour objectif une description fine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est articulé en quatre sections. La section 4.1 est consacrée aux analyses par ATG qui sont effectuées de la température ambiante jusqu'à 850°C sous atmosphère d'argon. Des compléments bibliographiques sont d'abord proposés avant la présentation des résultats des analyses. Dans la section 4.2, des bilans de masse sont réalisés avant et après avoir soumis les échantillons de bétons à différentes températures. La section 4.3 est dédiée à l'étude du comportement de la porosité des bétons avec la température. Comme pour la section 4.1, des éléments bibliographiques sont d'abord proposés. Les modifications de la porosité sont ensuite étudiées. Une description séparée de la porosité des granulats et de la pâte de ciment est faite dans le but de distinguer la contribution des différents composants des bétons. Les mesures sont ensuite réalisées sur des monolithes ou sur du béton désagrégé (cf. Figure 3-18). La dernière section présente les conclusions et les perspectives de ce travail.

4.1. Analyses Thermo Gravimétriques (ATG)

4.1.1. Dégradation thermique des bétons et départ d'espèces gazeuses

Les analyses par ATG permettent d'accéder aux pertes de masses des échantillons et donc à leur composition chimique par une élévation de température. Une augmentation de la température peut affecter de manière irréversible les structures d'un béton (cf. Chapitre 2). Une faible élévation de la température ($T < 100^{\circ}\text{C}$) provoque l'évaporation des molécules d'eau libre. A des températures plus élevées, la déshydratation du béton survient, ce qui provoque une modification de sa porosité et de sa tenue mécanique. Le Tableau 4-1 présente une synthèse des changements subis par les composants des bétons lorsque leur température augmente [65], [72], [131]. Plusieurs plages de températures peuvent être définies.

Domaine	Intervalle de température	Phénomènes physico-chimiques
D1	20-150°C	<ul style="list-style-type: none"> • Perte de l'eau capillaire et réduction des forces de cohésion suite à la dilatation de l'eau intersticielle ; • 80-150°C : Déshydratation de l'ettringite et du gel de CSH;
	150-200°C	<ul style="list-style-type: none"> • 150-170°C : Décomposition du gypse (CaSO₄.2H₂O) et perte de l'eau adsorbée
D2	300-400°C	<ul style="list-style-type: none"> • 350°C : fissuration des granulats siliceux
	400-500°C	<ul style="list-style-type: none"> • 460-540°C : Décomposition de la portlandite
D _s	550-650°C	<ul style="list-style-type: none"> • Changement de phase α→β des agrégats de quartz
	600-700°C	<ul style="list-style-type: none"> • Deuxième phase de décomposition du CSH, formation du β-C₂S
D3	700-800°C	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition de la calcite avec dégagement de CO₂
	800-1000°C	<ul style="list-style-type: none"> • 840°C : décomposition de la dolomite
	1300°C	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition totale et fusion du béton

Tableau 4-1: Phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans les bétons à dans différentes plages de températures

Dans la première plage, entre 20 et 200°C, le chauffage entraîne un phénomène de séchage. L'eau s'évapore progressivement du milieu. Les mécanismes d'évaporation mis en jeu dépendent de l'énergie liant l'eau à la phase solide. C'est la raison pour laquelle, l'eau libre (molécules d'eau gazeuse déposées sur la surface du solide) s'évapore en premier, suivie de l'eau capillaire (dans les pores capillaires) et finalement de l'eau chimiquement liée aux hydrates de la pâte de ciment (dans les pores des hydrates). Les propriétés mécaniques de la pâte de ciment sont fortement dépendantes des liaisons chimiques et des forces de cohésion entre les feuilles de gel CSH. Elles sont, par conséquent, fortement modifiées par l'évaporation de l'eau [132] (cf. Chapitre 2 - §2.2.3.4). En fait, le gel de CSH et l'ettringite commencent à se décomposer avant même que la température n'atteigne 100°C.

Entre 300 et 400°C, les granulats siliceux se fracturent. Des études ont montré que les granulats siliceux, notamment le silex, présentent des instabilités thermiques qui conduisent à leur fragmentation à des températures comprises entre 110°C et 165°C [34] ou entre 150°C et 450°C [135]. Le silex peut contenir différentes formes de silice hydratée telles que l'opale et la calcédoine. La structure cristalline de l'opale peut contenir jusqu'à 20% de l'eau. Cette eau qui est piégée dans les micropores ou bien l'eau provenant de la deshydroxylation des groupes silanols du quartz sont à l'origine des instabilités thermiques du silex. L'augmentation des pressions de vapeur peut conduire alors à leur fragmentation en raison de leur faible perméabilité. Lorsque la température atteint 400°C, la teneur en portlandite subit une chute significative due à sa décomposition en chaux [131]. Elle produit une augmentation de la teneur en chaux

dans la pâte de ciment vers 550°C [72]. Le processus de déshydratation du gel CSH réduit son volume [107], ce qui va augmenter la porosité de la matrice cimentaire.

A partir de 500°C, les granulats qui occupent 60 à 80% du volume suivant la nature du béton ont leurs propriétés modifiées de manière significative. Leur stabilité physico-chimique à haute température a été étudiée par dilatométrie, analyses thermogravimétrique et thermique différentielle [65]. Ainsi, les granulats de quartz présentent un pic en analyse thermique différentielle (ATD) à 574°C. Ce pic est lié à une transition de phase à l'état solide du quartz- α en quartz- β . Cette transition implique une augmentation volumique et un pic endothermique dont une illustration est donnée pour le sable siliceux sur la Figure 4-1 [136]. Selon les bétons étudiés, ce pic peut survenir sur l'intervalle de température 550°C < T < 650°C. C'est par exemple le cas pour les sables silico-calcaires montrant un pic plutôt au voisinage de 600°C. Les granulats calcaires sont quant à eux stables jusqu'à 600°C mais au-delà de cette température, la calcite se décompose ce qui explique l'apparition des pics larges et intenses dans les thermogrammes de la Figure 4-1 au-delà de 700°C. D'autres carbonates se décomposent lorsque la température dépasse 800°C. C'est notamment le cas de matériaux associant plusieurs types de carbonates comme par exemple la dolomite (formée de carbonate de calcium et de magnésium). Aux très hautes températures (T > 1300°C), les granulats sont totalement décomposés et les bétons entrent en fusion. Ces régimes sont ceux survenant dans l'ICB dont il sera question dans le chapitre 6.

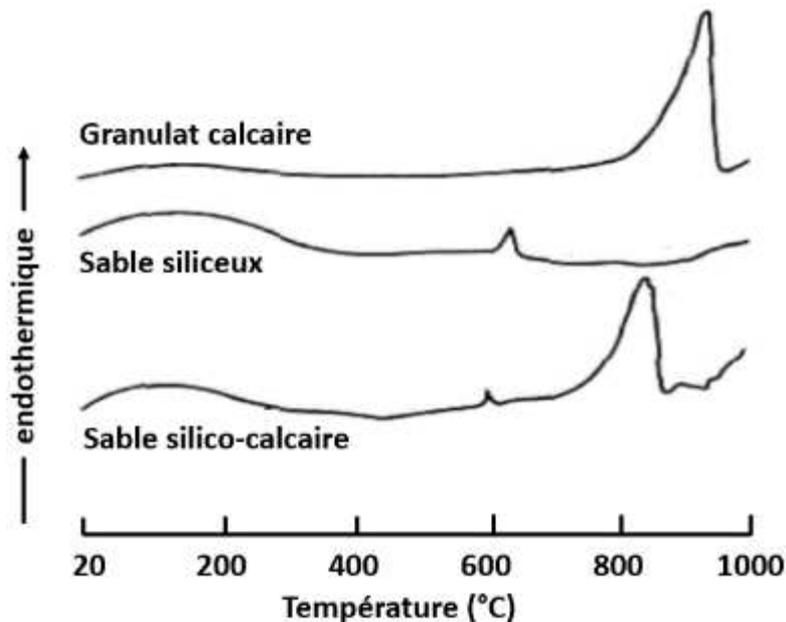


Figure 4-1: Analyse Thermique Différentielle de trois types de granulats effectuée avec un chauffage à 10°C/minute [65]

Les phénomènes figurant dans le Tableau 4-1 sont accompagnés de changements de volume. Ces changements sont observables indirectement en ATG. Ainsi, pendant le chauffage, la pâte de ciment subit par exemple une expansion de 2% [68] jusqu'à une température d'environ 150°C [68]. Cette expansion résulte des mouvements et de la dilation volumique des molécules d'eau libre causée par l'augmentation de pression dans le béton [137]. Cette dilatation est suivie d'un retrait à des températures

supérieures à 500°C. La déshydratation de la pâte de ciment conduit alors à une réduction de son volume du fait de la diminution de l'espace entre les feuillets de CSH. Les phénomènes de retrait et d'expansion des composants du béton ne sont pas observables sur les courbes d'ATG sauf s'ils sont accompagnés d'une perte de masse. Etant donné que les déformations de la pâte de ciment sont dues à la perte de l'eau qu'elle contient, une perte de masse continue est donc généralement observée.

Pour $T < 600^\circ\text{C}$, contrairement à la pâte de ciment, les granulats ne vont que se dilater sous l'effet de la hausse de température. Cette dilatation est d'origine thermique mais aussi structurale. La modification de la structure cristalline du quartz (quartz- α en quartz- β à 573°C), va par exemple produire une dilatation volumique de 1% [68] à 5% [138]. Celle-ci est bien supérieure à celle d'origine purement thermique qui est limitée à 0.03% [136]. Les bétons siliceux contiennent une fraction non négligeable de granulats de carbonate de calcium (cf. Annexe A). Pour des températures $T > 650^\circ\text{C}$ ce dernier se décompose en oxyde de calcium. Celle-ci peut se réhydrater lors du refroidissement du béton par combinaison avec les molécules d'eau de l'air pour former de l'hydroxyde de calcium. Une expansion en volume supérieure à 40% peut alors être observée [139], [140]. Cette expansion en volume semble importante mais elle tient compte de l'incorporation des molécules d'eau.

Le chauffage du béton fait donc croître le volume des granulats et en même temps provoque la contraction de la pâte de ciment qui les entoure. L'endommagement du béton est alors causé par la fracturation qui se produit en raison de contraintes thermiques incompatibles entre les granulats et la matrice cimentaire. L'ITZ est donc la région la plus sollicitée d'un point de vue mécanique lors de hausses en températures. La Figure 4-2 est une image MEB illustrant un exemple d'un béton silico-calcaire endommagé thermiquement [136]. Elle met en évidence d'importantes fractures (30-40 μm de large) dans la pâte de ciment, dans un granulat de quartz et au niveau de l'ITZ. Une inspection détaillée de cette image montre que l'ITZ dans le voisinage de tous les granulats observables a été altérée et donc que le mortier de cet échantillon a perdu son rôle de liant.

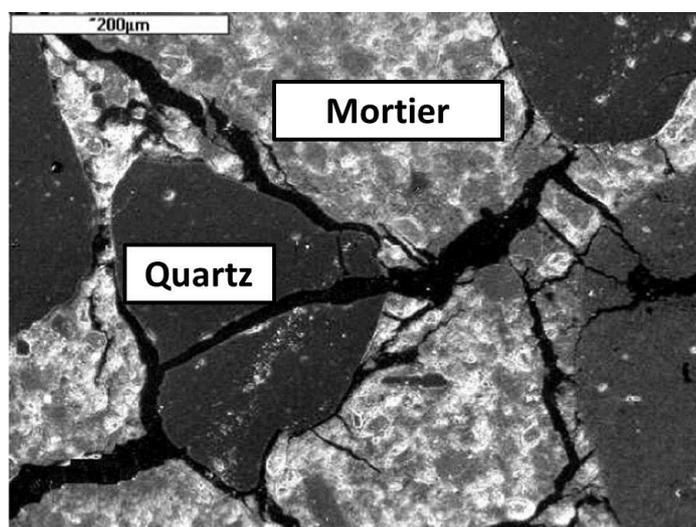


Figure 4-2: Image (MEB, x50) de la microstructure d'un béton silico-calcaire chauffé à 600°C [136]

4.1.2. Analyses séparées du mortier et des agrégats

La Figure 4-3 représente les courbes obtenues pour deux échantillons de béton en fonction de la température pour deux expériences typiques : un échantillon de béton S formé majoritairement de granulats et un autre de pâte de ciment provenant du même béton. La courbe violette (resp. orange) en trait plein représente la variation de la masse normalisée à la masse initiale des échantillons. Ces courbes présentent des points d'inflexion. Chacun de ces points correspond à un pic de la courbe pointillée violette (resp. orange) qui représente la dérivée de la masse en fonction de la température (courbes DTG).

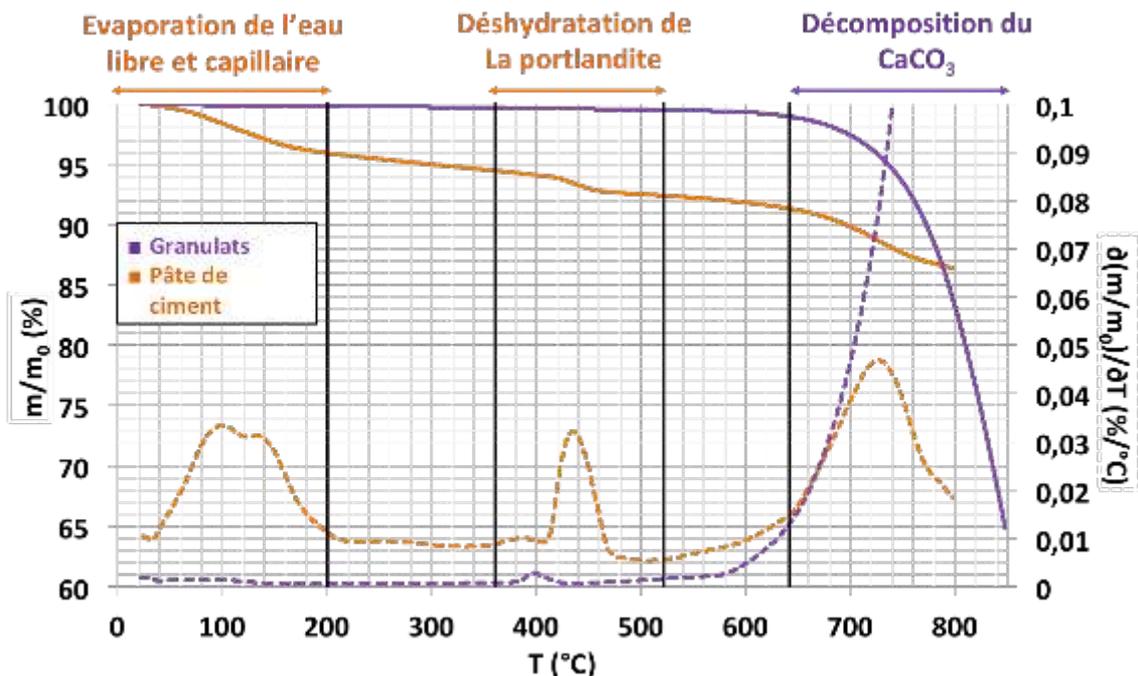


Figure 4-3: Courbes ATG et DTG des constituants d'un béton S sous argon (% massique). La rampe en température est de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En violet : granulats uniquement. En orange : pâte de ciment uniquement. Les traits plein (resp. pointillés) correspondent à la masse mesurée (resp. à la dérivée de la masse)

La Figure 4-3 permet de mettre en évidence la différence de stabilité thermique entre la pâte de ciment et les granulats. La pâte de ciment subit des transformations chimiques dès le début de la montée en température alors que les granulats restent pratiquement inertes jusqu'à $T \approx 700^{\circ}\text{C}$. Pour des températures inférieures à 700°C , la pâte de ciment présente une perte de masse importante. A 600°C , cette perte de masse est par exemple de moins de 1% pour les granulats alors qu'elle atteint 8% pour la pâte de ciment. Cela est dû au fait que cette dernière libère une quantité importante d'eau libre au début du cycle de chauffage. Pour des températures comprises entre 20°C et 200°C deux pics superposés sont détectés pour la pâte de ciment (courbe en orange pointillé). Le maximum du premier pic survient pour $T \approx 100^{\circ}\text{C}$, il correspond à l'évaporation de l'eau libre. Pour le deuxième pic, $T \approx 140^{\circ}\text{C}$. Ce pic correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée. Ces résultats sont en bonne cohérence avec ceux de la littérature puisqu'il a

été démontré que lorsque la température est inférieure à 100°C, l'eau liée n'est pas affectée par le chauffage. L'eau libre est donc seule responsable de la perte de masse entre 40 et 100°C. L'eau liée ou intercalaire présente dans les hydrates est elle aussi évacuée [141]. Pour les bétons S, la libération de cette eau, c'est à dire la déshydratation du CSH, semble être maximale lorsque $T \approx 140^\circ\text{C}$. Au-delà de cette température, aucun signal ATG clair n'est observable avant $T \approx 400^\circ\text{C}$. L'eau liée continue pourtant à être libérée avec une cinétique plus lente [78].

A $T \approx 400^\circ\text{C}$, les mécanismes de déshydratation de la portlandite sont activés. La littérature indique que leur cinétique atteint son maximum pour $T \approx 500^\circ\text{C}$ et qu'ils s'interrompent lorsque la déshydratation est totale à $T \approx 600^\circ\text{C}$ [78], [142]. La Figure 4-3 montre que, pour la pâte de ciment, ce maximum est atteint plutôt pour $T \approx 430^\circ\text{C}$. Un pic de faible amplitude est présent dans le voisinage de $T = 400^\circ\text{C}$. Il est également observable pour les granulats. Cette température plus faible suggère que l'eau libérée est moins liée. Les granulats sont en fait recouverts d'une fine couche résiduelle de pâte de ciment pouvant se déshydrater et donc être à l'origine de ce pic. Au-delà de 700°C, la pâte de ciment produit un nouveau pic ($T \approx 730^\circ\text{C}$) dû à la décomposition de la calcite. La perte de masse consécutive à cette décomposition reste toutefois limitée (14% à $T = 800^\circ\text{C}$).

La courbe ATG de la pâte de ciment montre une perte de masse modérée et sans décrochements traduisant une dégradation progressive de ses propriétés. C'est la conséquence de la décomposition du gel CSH qui a une cinétique assez régulière entre $100^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$. Pour les granulats en revanche, une chute brutale est initiée à $T \approx 640^\circ\text{C}$. La courbe ATG passe ici de 99% pour $T = 640^\circ\text{C}$ à 83% pour $T = 800^\circ\text{C}$. Bien que les bétons dont ils ont été extraits soient siliceux, les échantillons contiennent une proportion importante de carbonate du calcium qui explique ce comportement (cf. Annexe A). Dans la pratique, la décomposition de celui-ci survient entre $600^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$. Elle s'accompagne de la libération d'une quantité importante de dioxyde de carbone. La cinétique de cette décomposition dépend de la pression, la température et de la fraction de granulats calcaires [67]. Il a été par exemple démontré que pour une pression $P = 1$ atm, le carbonate de calcium pur se décomposait totalement vers 900°C. Une décarbonatation partielle des granulats calcaire peut toutefois survenir dès 700°C [76]. La présence de silice dans les granulats calcaires peut réduire encore davantage cette température et produire leur décomposition dès $T = 560^\circ\text{C}$ [143].

Les deux mesures d'ATG présentées dans cette section montrent des comportements thermogravimétriques différents permettant de découpler les phénomènes propres aux granulats de ceux propres à la pâte de ciment. Comme cette dernière est identique pour les bétons S et SC, ces mesures préliminaires vont permettre d'identifier les contributions respectives de leurs granulats lors des phases de chauffage.

4.1.3. Analyses des bétons S et SC

La Figure 4-4 est le résultat de la moyenne de quinze expériences d'ATG réalisées avec des échantillons de bétons S. Quatre pics correspondant à quatre températures spécifiques sont mis en évidence. Le premier pic dont le maximum est voisin de $T_1=100^\circ\text{C}$ correspond à l'évaporation de l'eau libre et de l'eau adsorbée créée par la déshydratation du gel CSH qui se manifeste dans l'intervalle de température D_1 défini par $30^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ [67], [70], [137]. Le pic à $T \approx 140^\circ\text{C}$, assez net de la Figure 4-3, reste ici détectable par l'épaulement qu'il génère. Le deuxième pic, autour de $T_2=450^\circ\text{C}$, correspond à la déshydratation de la portlandite. Cette déshydratation a lieu dans la plage de température D_2 donnée par $400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ [71], [72], [75]. Un troisième domaine de température est défini pour $600^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ et noté D_s . Un pic assez net apparaît à $T_s=680^\circ\text{C}$ (*indice s pour siliceux*). Ce domaine de température est associé à la transition de phase du quartz- α (trigonal) en quartz- β (hexagonal), la conséquence de la transition du quartz (réversible et endothermique ($5,9 \text{ kJ.Kg}^{-1}$) [76], [135]) produit une dilatation des granulats de quartz de 1,0 à 1,4%. Cette expansion volumique des granulats siliceux est accompagnée par leur fracturation ainsi que par des fissures créées entre les granulats et la pâte de ciment au niveau de l'ITZ (cf. Figure 4-2). Ceci favorise l'évacuation des gaz et de l'eau piégée dans les fissurations qui tend à s'évaporer avec l'augmentation de la température et qui est à l'origine de la perte de masse dans le domaine de température D_s . Le quatrième pic à $T_3=720^\circ\text{C}$ correspond à la décarbonatation du carbonate de calcium [68], [136] dans le dernier domaine de température D_3 pour lequel $T > 720^\circ\text{C}$.

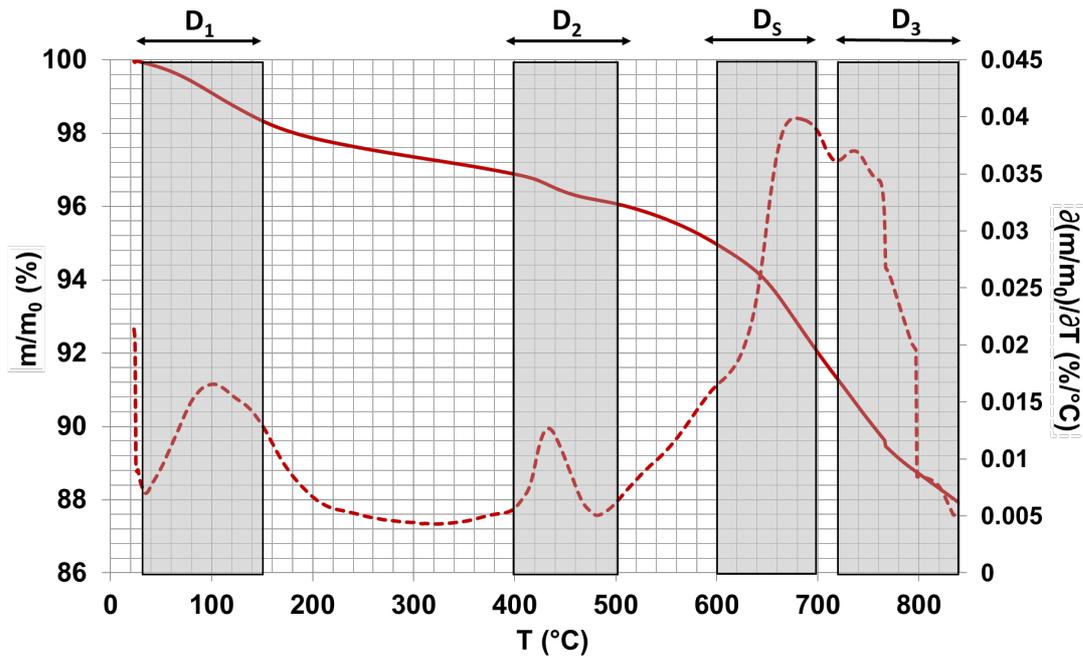


Figure 4-4 : Courbes ATG et DTG moyennes pour les bétons S sous argon (% massique). La rampe en température est de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes sont obtenues par moyenne sur 15 échantillons. Celle en trait plein (resp. en pointillé) est la mesure directe (resp. dérivée). Les zones en gris indiquent les domaines en température dans lesquels surviennent des transformations dans les échantillons. Ils sont notés dans l'ordre de températures croissantes D_1 , D_2 , D_5 et D_3 .

Du fait des équipements utilisés, la température maximale atteinte dans les expériences d'ATG est 850°C . Au-delà de cette température, d'autres phénomènes surviennent dans les bétons S et notamment dans les agrégats siliceux. Dans la plage $1000^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$, le quartz- β se transforme en cristobalite- α de manière irréversible causant une rupture dans la structure du quartz- β . Pour $1300^{\circ}\text{C} < T < 1470^{\circ}\text{C}$, la cristobalite- α se transforme en tridymite- α qui repasse en cristobalite- α à $T=1470^{\circ}\text{C}$. La cristobalite- α présente une forme stable de la silice pour $T > 1470^{\circ}\text{C}$ [67].

D'un point de vue quantitatif, si l'on se limite aux différents domaines de températures identifiés dans la Figure 4-4, la perte de masse (non cumulée) est de 2% dans le domaine de température D_1 et de 1% dans D_2 . Elle atteint 3% dans D_5 et également 3% dans D_3 . Dans la pratique, les phénomènes mis en jeu lors de la montée en température coexistent (cf. Chapitre 2 - §2.2.3.1). C'est la raison pour laquelle la perte de masse est continue dans la Figure 4-4. Au total, à la fin de l'analyse, c'est-à-dire lorsque $T=850^{\circ}\text{C}$, le béton S a perdu près de 11% de sa masse initiale.

Un biais possible dans ce type d'expérience d'ATG est lié aux proportions relatives non contrôlables de granulats et de pâte de ciment dans chaque échantillon. Cela étant, les températures caractéristiques des pics ATG ont en général bien été reproduites pour toutes les réalisations. Des écarts ont en revanche été observés dans les pertes de masse pour quelques échantillons notamment aux faibles températures. Dans l'ensemble, les mesures sur chaque béton montrent des tendances proches des courbes moyennes représentées dans la Figure 4-4 avec des écarts dans les mesures de $\pm 2\%$.

Les analyses précédentes ont été reproduites dans les mêmes conditions pour des échantillons de béton SC. Les courbes d'ATG et de DTG moyennes sont représentées dans la Figure 4-5. Les températures caractéristiques, T_1 , T_2 et T_3 , des principaux phénomènes : perte de l'eau liée à 100°C, déshydratation à 450°C et décarbonatation à 720°C sont retrouvées. Il est également possible d'identifier sur cette figure les trois domaines de températures, D_1 , D_2 et D_3 . Contrairement aux bétons S, aucun pic n'apparaît dans le voisinage de $T = 680^\circ\text{C}$. Il n'est pas à exclure qu'il soit bien présent mais inobservable en raison de sa faible amplitude. Rappelons ici que l'expansion volumique des granulats siliceux est accompagnée de fracturations qui facilitent le dégagement gazeux. C'est ce phénomène qui produit la perte de masse observée à cette température.

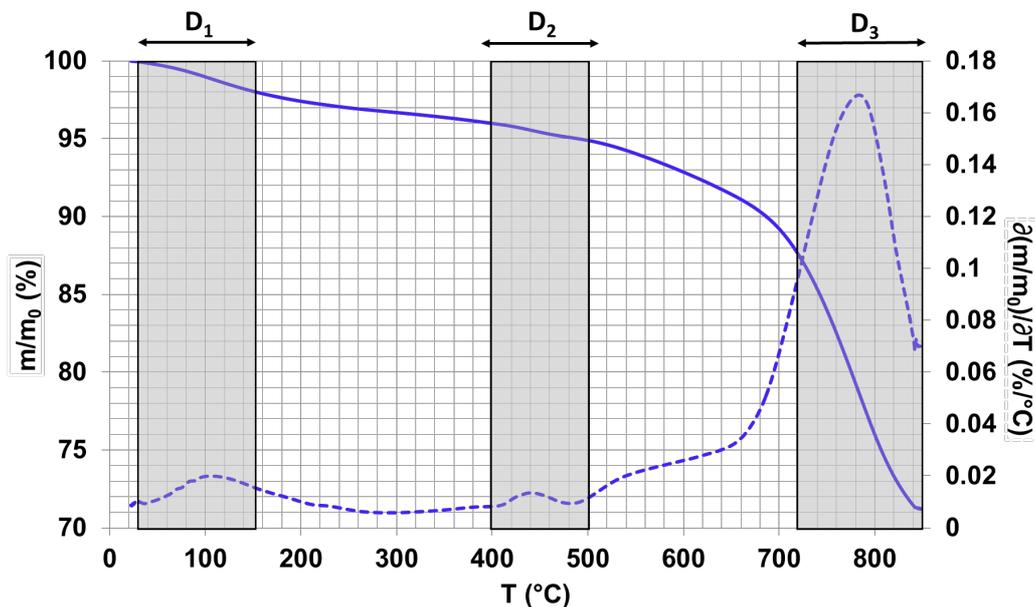


Figure 4-5: Courbes ATG et DTG moyennes des bétons SC. Les conditions expérimentales et les légendes sont identiques à celles de la Figure 4-4.

4.1.4. Comparaisons des mesures ATG des bétons S et SC

La Figure 4-6 est la superposition des courbes moyennes d'ATG des Figure 4-4 et Figure 4-5. Elle montre que les trois températures caractéristiques T_1 , T_2 et T_3 et les domaines en température D_1 , D_2 et D_3 se superposent indiquant que les mêmes processus physico-chimiques surviennent aux mêmes températures. Pour $T < 500^\circ\text{C}$, les courbes correspondant aux deux bétons sont pratiquement identiques. Pour $T > 500^\circ\text{C}$, des différences nettes sont observables traduisant la différence de composition des bétons. Les cinétiques des pertes de masse deviennent donc différentes. D'un point de vue quantitatif, dans D_1 les bétons S et SC perdent en moyenne 2% de leur masse initiale. Dans D_2 elle est également identique et de l'ordre de 1%. C'est dans D_3 que les différences deviennent marquées. La perte de masse est de 3% pour S et de près de 16% pour SC. Au total, à la fin de l'analyse c'est-à-dire lorsque la température atteint 850°C , le

béton S a perdu 11% de sa masse initiale et le béton SC 28%. C'est une conséquence attendue au vu de la teneur plus importante en CaCO_3 dans les bétons SC.

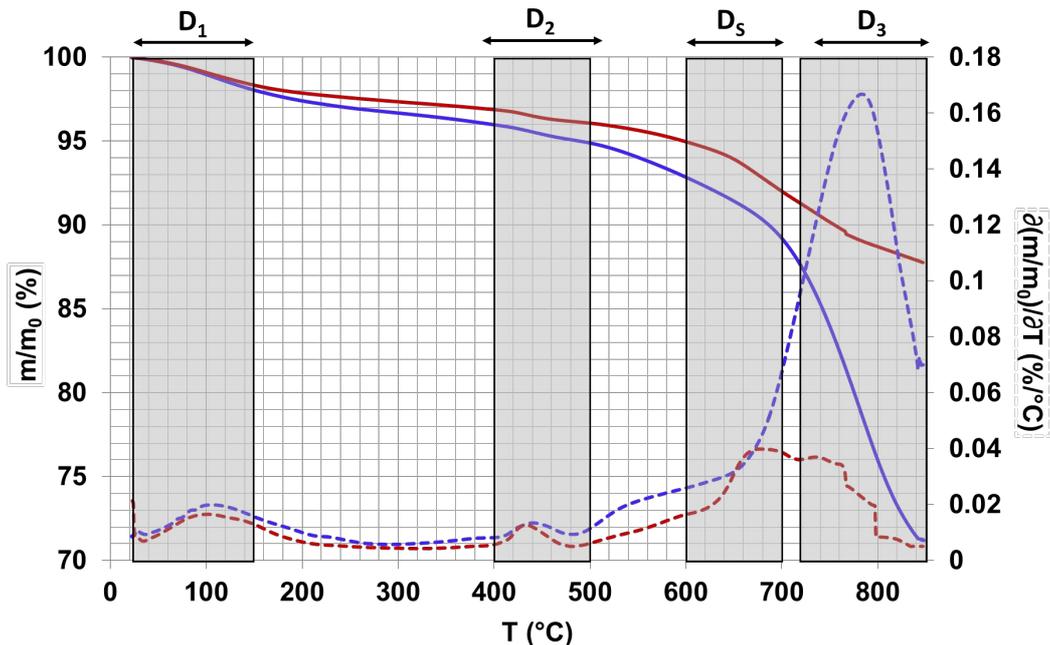


Figure 4-6 : Superposition des courbes ATG et DTG moyennes de la Figure 4-4 et la Figure 4-5 pour les bétons S (rouge) et SC (bleu). Les traits pleins (resp. pointillés) correspondent aux mesures ATG (resp. DTG).

Une autre différence importante à noter est l'existence du domaine de température D_5 qui est spécifique au béton S. Dans ce domaine a lieu la transition de phase quartz α en quartz β à l'origine de fractures entre les granulats de silice et la pâte cimentaire. Ce mode de fracturation se produit à l'interface solide-solide et se propage dans l'ensemble des échantillons à l'image de ce qu'illustre la Figure 4-2 (pour un béton SC). Il favorise l'évacuation des gaz et contribue à une perte de masse plus importante comme l'illustre la Figure 4-6 dans un domaine de température restreint au voisinage de 650°C.

Le béton SC contient davantage de granulats de calcaire qui se décomposent par décarbonatation quand $T > 700^\circ\text{C}$. C'est alors la pression des phases gazeuses produites (notamment celle du CO_2) qui va localement créer une fragmentation fine des granulats de calcaire. Il en résulte une augmentation significative de leur surface d'échange (cf. chapitre 4 - §4.3.5.4). Il est également important de noter ici que cette fracturation peut être accentuée par la recombinaison du monoxyde de calcium avec l'eau contenue dans l'air (cf. chapitre 2 - §2.2.3.2-a). Ce mécanisme conduit à une expansion volumique de 44% [105], [144] qui vient en addition des contraintes gazeuses et favorise donc davantage les flux de masse vers l'extérieur des échantillons. Les mécanismes de décarbonatation sont identiques dans les bétons S et SC mais avec des effets plus importants pour ce dernier du fait de sa plus forte teneur en CaCO_3 .

Il faut donc noter qu'au-dessus de 650°C deux modes de dégradation thermique différents des bétons S et SC peuvent être mis en jeu. Ils conduisent tous les deux à des modifications de la microstructure du béton mais avec des niveaux de contraintes locales différents. Pour le béton S, le mécanisme dominant sera la création de fissures à

650°C dans les granulats de quartz et l'ITZ. Pour le béton SC, le mécanisme dominant sera la fragmentation fine des granulats de calcaire avec la création d'un volume poreux plus grand.

4.2. Pertes de masse par calcination

La Figure 4-7 présente la perte de masse moyenne d'échantillons de bétons d'environ 100 grammes bétons préalablement traités thermiquement pendant cinq jours à quatre températures différentes (cf. chapitre 3 - §3.5.3). Cette perte de masse est obtenue par pesées directes avant et après traitement. Elle est notée PMD (perte de masse par pesée directe). Pour chaque température une valeur moyenne est obtenue à partir de cinq pesées pour chaque béton. La courbe rouge (resp. bleue) illustre la perte de masse du béton S (resp. SC). En accord avec les mesures d'ATG, il apparaît que la perte de masse est plus importante pour les bétons SC et qu'elle est d'autant plus importante que la température est élevée.

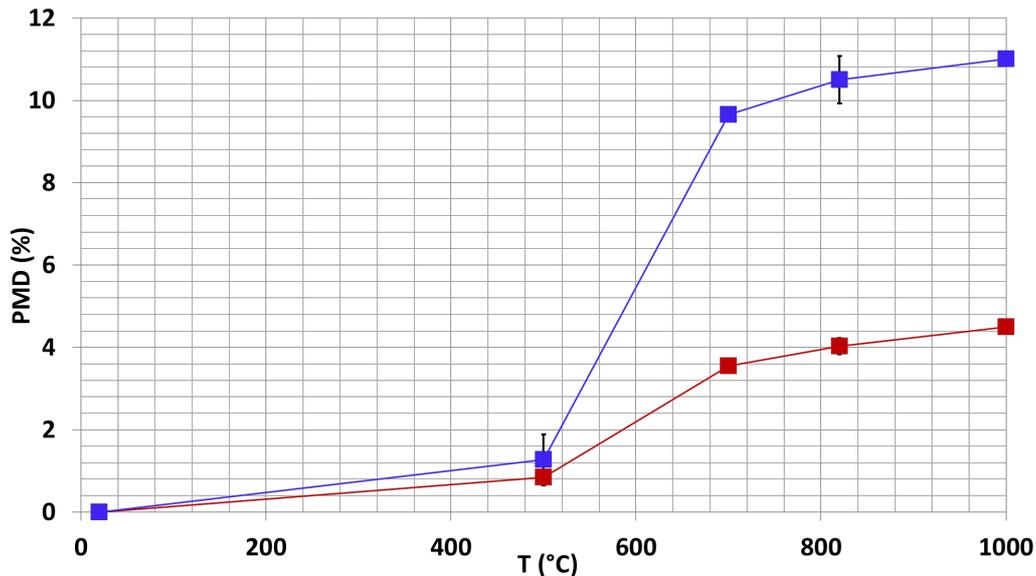


Figure 4-7 : Perte de masse moyenne des échantillons en fonction de la température (% massique). En rouge (resp. bleu) échantillons de bétons S (resp. SC).

Les barres d'incertitudes sont calculées en appliquant le test de Student. Elle ne peut être appliquée que lorsque la loi de khi-deux (χ^2) est respectée, c'est-à-dire, lorsque les variables sont distribuées suivant une loi normale centrée réduite. Dans le cas de nos mesures, l'intervalle de confiance est fixé à 80%. Un intervalle de confiance à 80% est un intervalle de valeurs qui a 80% de chances de contenir la vraie valeur du paramètre estimé. Nous avons donc calculé l'intervalle de confiance de l'estimateur de l'espérance μ d'une loi normale dont la variance σ^2 est inconnue en se servant de :

- L'estimateur de l'espérance : $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
- L'estimateur non biaisé de la variance : $S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
- Le quantile d'ordre γ de la loi de Student à n degré de liberté : t_{γ}^n . Sa valeur se trouve dans la table de Student.

Le Tableau 4-2 présente une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un comparatif avec ceux d'ATG pour les quatre températures de calcination utilisées. Ils montrent des différences importantes.

Aux basses températures ($T < 200^{\circ}\text{C}$), les pertes de masse diffèrent d'un facteur 10. Cet écart important tend à se réduire avec la température mais il reste malgré tout d'un facteur 3 à $T = 820^{\circ}\text{C}$. Il pourrait à priori être attribué à la faible masse des échantillons utilisés en ATG ce qui rendrait les mesures non représentatives. Mais cela n'est pas le cas dans cette étude car un échantillonnage représentatif a été réalisé pour ces expériences. La seconde raison, plus plausible ici, concerne les conditions expérimentales qui sont différentes. Les expériences de calcination sont en effet réalisées dans un four fermé sans flux de gaz et l'échantillon est introduit alors que le four été préalablement chauffé à la température souhaitée.

	T=200°C		T=500°C		T=700°C		T=820°C	
Béton	SC	S	SC	S	SC	S	SC	S
ATG (% massique)	3	2	5	4	11	8	29	12
PMD (% massique)	0,2	0,18	1,3	0,8	9,6	3,6	10,4	4

Tableau 4-2 : Comparaison entre les pertes de masses obtenues par ATG et celles calculées par pesées directes

Les mesures d'ATG sont réalisées dans un environnement non oxydant sous argon, un gaz sec tandis que celles de PMD sont effectuées dans des fours non isolés, c'est-à-dire avec une humidité relative proche de celle de l'air. Etant donné que certains composés du béton, tels que la chaux, peuvent réagir rapidement avec l'humidité de l'air, ceci pourrait expliquer les écarts entre les pertes de masse obtenues dans ces expériences.

Dans les expériences de PMD, l'eau reste donc confinée dans l'échantillon et la pression partielle de vapeur dans le four est en deçà de celle obtenue par l'évaporation de toute l'eau contenue dans les échantillons. Ce phénomène est la conséquence de la vitesse de chauffage des échantillons. En effet, contrairement aux échantillons analysés par ATG subissant une rampe en température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, les échantillons de mesures par PMD subissent eux un choc thermique, puisqu'ils sont placés dans le four lorsque la température de consigne est atteinte. Un tel procédé peut induire des phénomènes de rétention de l'eau, du fait de l'affinité résiduelle de l'eau libre [135]. Lorsque les gradients thermiques sont forts comme c'est le cas ici, la chaleur diffuse plus rapidement dans l'échantillon que l'eau ne s'en évapore. Cela crée une barrière de saturation qui peut potentiellement empêcher l'eau de migrer à travers le réseau poreux du béton.

Le Tableau 4-2 montre que les différences de masse tendent à se réduire lorsque $T > 700^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire lorsque la décarbonatation du carbonate de calcium devient

favorable. Les mesures de PMD donnent toutefois systématiquement des valeurs inférieures à celles de l'ATG dans toute la gamme de température étudiée. Tout comme pour l'eau, il a été prouvé que la décomposition du calcaire affecte la cinétique de transfert de chaleur [133]. La décomposition du carbonate de calcium est une réaction fortement endothermique et l'effet du refroidissement qui en résulte joue un rôle important [134]. Enfin, plus la taille de l'échantillon est grande, plus l'échantillon sera hors d'équilibre avec son environnement. L'effet de la diffusion thermique devient donc plus long que dans les mesures d'ATG où la mise en équilibre thermique est finalement rapide du fait de la masse réduite des échantillons. Il est également important de noter ici que la pression partielle du CO_2 régit la température de décomposition du fait de la loi de Le Chatelier. Plus l'échantillon sera grand, plus les chemins de diffusion seront longs et plus la pression partielle locale dans le réseau poreux sera grande. Cela va modifier les enthalpies libres de réaction et donc déplacer l'équilibre à des plus hautes températures [133], [134]. D'où la résistance accrue observée pour les échantillons.

La Figure 4-7 ne permet pas d'identifier clairement les domaines D_1 et D_2 des figures Figure 4-4 à Figure 4-6. Plus d'expériences aux faibles températures auraient peut-être permis de mettre en évidence ces domaines. La Figure 4-7 montre toutefois un saut quantitatif entre $T=500^\circ\text{C}$ et 700°C puis une stabilisation de la perte en masse pour $T > 700^\circ\text{C}$. Elle constitue une signature de D_3 et montre que ce domaine s'étend sur une gamme en température plus grande que celle définie dans la section précédente où les mesures étaient limitées à une température maximale de 850°C .

Pour conclure cette section, les différences illustrées dans le Tableau 4-2 montrent l'importance du milieu gazeux ambiant sur le départ des espèces gazeuses des bétons S et SC. En situation réelle, comme pour les expériences VULCANO-ICB, le corium vient en contact avec le béton et aux premiers instants, un choc thermique survient à très haute température ($T \sim 2500^\circ\text{C}$) créant des fractures. En avance du front d'ablation/imprégnation du béton par le corium, le béton va s'échauffer dans l'intervalle de température entre 850°C et 25°C et subir des mécanismes de rétention/départ des phases gazeuses et les conséquences -à savoir la prédominance des flux de chaleur sur les flux de masse- seront similaires. On peut donc considérer que les mesure de PMD sont donc plus représentatives ici des expériences VULCANO-ICB.

4.3. Porosimétrie par intrusion de mercure

Cette section est consacrée à la caractérisation par porosimétrie de la microstructure des bétons après leur traitement à différentes températures. Elle se divise en cinq sections. La première présente des éléments bibliographiques sur l'utilisation de la porosimétrie au mercure pour les bétons. La deuxième est consacrée à l'étude de l'impact de la forme des échantillons (monolithe ou béton désagrégé - cf. Figure 3-18). La troisième et la quatrième se concentrent sur l'analyse des volumes poreux ainsi que

sur les distributions en taille des pores à différentes températures pour les bétons S (3^e section) et les bétons SC (4^e section). Finalement, une dernière section est consacrée à des études comparatives entre les porosités et les densités des deux familles de bétons.

4.3.1. Dégradation thermique des bétons et porosité

Les plages de température et la dégradation des composants des bétons étudiés dans cette thèse ont été discutées dans la section 4.1. L'objectif est maintenant de décrire comment ces changements se manifestent au niveau de leur microstructure. Il est clair que les changements microstructuraux sont responsables de l'altération des propriétés mécaniques macroscopiques des bétons mais le manque de caractérisation à l'échelle microscopique rend l'établissement d'un lien propriété/structure difficile. Plusieurs questions concernant la dégradation thermique des matériaux cimentaires restent ouvertes à ce stade. Par exemple, il n'est pas encore clair pourquoi la résistance à la compression de la pâte de ciment augmente lors d'une exposition à 200°C alors que cette température est suffisamment élevée pour activer la déshydratation partielle du gel de CSH [145]. La porosité ne semble donc pas affectée de manière significative dans ces conditions [145], [146], [147]. La manifestation de la dégradation du gel de CSH ne devient mesurable que lorsque les bétons sont exposés à des températures plus élevées ($T \geq 450^\circ\text{C}$) [145]. Une des motivations de cette section est donc d'aider à la description du détail des modifications survenant dans la structure poreuse des bétons dans ces conditions.

La caractérisation des pores dans les bétons est ardue en raison de leur hétérogénéité et de la structure complexe et interconnectée de leur réseau poreux. Une distribution de taille de pores typique s'étend sur une gamme de tailles de pores allant du millimètre au nanomètre. Etant donné qu'aucune classification standard de la taille des pores pour les matériaux cimentaires n'est encore établie, il est fréquent de trouver dans la littérature une différence dans la nomenclature utilisée. La Figure 4-8 en présente les plus courantes. Dans cette thèse, c'est celle de l'IUPAC qui sera utilisée.

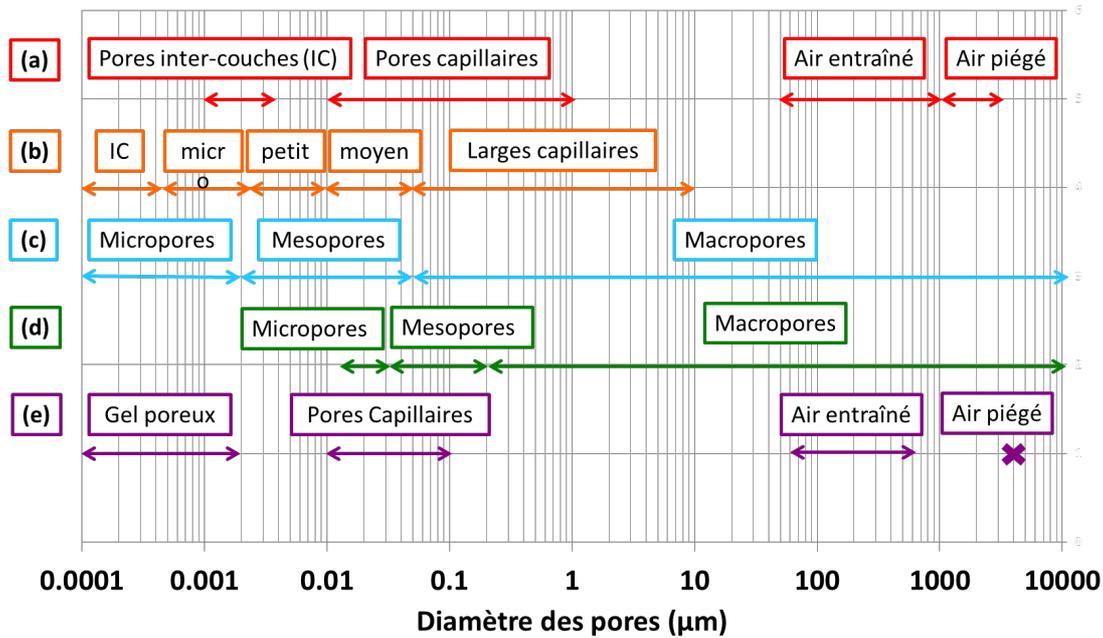


Figure 4-8: Gammes de pores en taille ainsi que leur nomenclature (a) Powers and Brownyard [148]; (b) Mindess et al. [149]; (c) IUPAC [150]; (d) Mindess et al. [149]; (e) Mehta et Monteiro [151]

Les bétons sont des matériaux composites complexes dont la porosité peut représenter jusqu'à 40% du volume avec une fraction importante de pores dans le gel de CSH dont le diamètre est généralement inférieur à 3 nm [152]. Ces pores peuvent être entièrement ou partiellement remplis d'air sec, d'eau physiquement adsorbée, d'eau libre ou de vapeur d'eau. Dans les matériaux cimentaires plusieurs topologies de pores sont présentes [153]. Le Tableau 4-3 en présente les caractéristiques géométriques et la Figure 4-9 une illustration schématique. Contrairement aux pores interconnectés, les pores isolés ne participent pas à aux écoulements ni aux échanges massiques. Ainsi, lors d'un cycle d'intrusion-extrusion d'une mesure de porosimétrie, le mercure ne pénètre que dans les pores interconnectés et par conséquent ne donne des informations que sur la porosité accessible.

Les pores dans le gel de CSH peuvent contribuer jusqu'à 28% à la porosité globale. Cependant, leur impact sur la résistance et la perméabilité des bétons est faible [152]. Il a également été montré que les pores ayant un rayon inférieur à 10 nm présentent un impact négligeable sur la résistance des pâtes de ciment [154]. Pour ces raisons, seuls les pores ayant un diamètre supérieur à 10 nm seront étudiés dans ce travail, c'est-à-dire ceux dans le domaine des mésopores et des macropores au sens de l'IUPAC. Ces derniers contribuent en effet de manière significative aux propriétés physiques macroscopiques du matériau [155].

La structure poreuse d'un béton n'est pas constante dans le temps. Elle est modifiée à la fois, sous l'influence de paramètres internes, comme les processus d'hydratation lors du mélange ou déshydratation lors du séchage, ou des conditions externes auxquelles le matériau est exposé. La température et l'humidité jouent ici un rôle fondamental. L'intérêt des échantillons étudiés dans cette section est qu'ils proviennent tous de semelles de béton de plus de dix ans (cf. Annexe A).

Type de pores	Caractéristiques
Les pores ouverts Figure 4-9 (A)	Communication avec la surface externe
Les pores avec constrictions Figure 4-9 (B)	Accès très étroit aux pores par rapport au volume du pore [156]
Les pores fermés Figure 4-9 (C)	Pas de communication avec la surface externe
Les espaces interparticulaires Figure 4-9 (D)	Espaces entre les particules [153]

Tableau 4-3 : Classification en taille des pores observés dans un matériau cimentaire

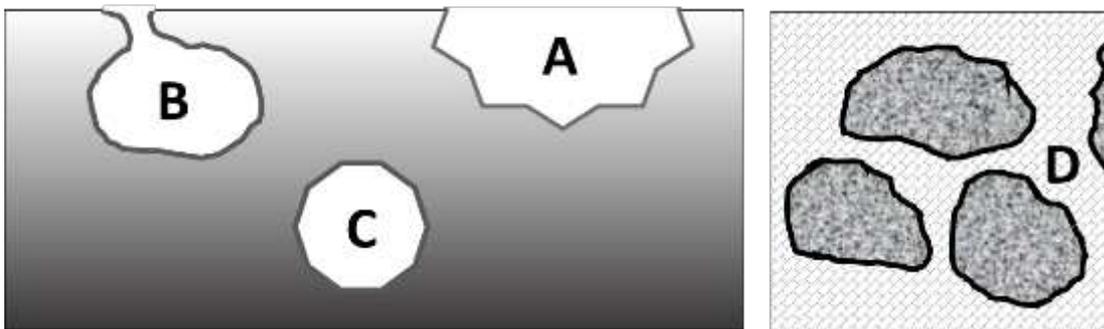


Figure 4-9 : Différentes topologies de pores : (A) Pore ouvert ; (B) Pore avec constrictions ; (C) Pore fermé/isolé ; (D) Espace inter-particulaire.

L'état de l'art présenté au chapitre 2 (§2.2.3.4) a montré qu'une montée en température des bétons conduit à une chute systématique de la résistance mécanique lorsque la température devient trop importante. Elle s'explique en partie par l'apparition de fractures au sein des échantillons. Ces fractures peuvent contribuer à connecter les pores se trouvant dans leur voisinage et ainsi favoriser une meilleure connectivité par l'ouverture de pores isolés. Potentiellement, il peut en résulter une augmentation du volume poreux accessible.

Le chauffage du béton provoque l'évaporation des différents types d'eau présents dans le matériau. Une réaction hydrothermale peut également se produire et causer des changements physiques et chimiques dans leur microstructure, notamment lorsque le béton est chauffé dans un environnement clos et humide (cf. chapitre 2 - §2.2.3.1). Dès 50°C il est possible d'observer une augmentation de la porosité mais elle est essentiellement le résultat du développement de micro-fracturations créées par l'évaporation de l'eau libre [65]. La distribution en taille des pores est ensuite peu modifiée jusqu'à 100°C. Une élévation de température supplémentaire provoque une croissance du volume poreux du fait de l'évaporation de l'eau libre auquel vient s'ajouter la décomposition de l'ettringite qui entraîne la libération de 32 molécules d'eau [136], [157]. Le trisulfoaluminate de calcium hydraté, ou l'ettringite, présente une formule chimique exprimée en oxyde et qui contient de la chaux, du sulfate de calcium, de l'alumine et de l'eau ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). De manière générale, 32 molécules

d'eau lui sont attribuées. Il faut cependant noter que cette quantité d'eau dépend fortement de la température ambiante et de du degré d'humidité.

La déshydratation de l'ettringite est particulièrement marquée entre 80°C et 200°C et provoque une expansion volumique [158]. Dans cette plage de température, le volume des pores ($d < 40$ nm) reste inchangé. Une augmentation de la taille des pores dans la zone de 40 nm à 100 nm a en revanche été observée [145]. Pour $200^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$, le volume poreux continue à croître à cause de la décomposition des composants de la pâte de ciment. Dans l'ensemble, l'augmentation de la température jusqu'à 400°C ne provoque qu'un effet mineur sur la distribution de la taille des pores et notamment sur la pâte de ciment [145].

Pour des températures entre 500°C et 600°C, la porosité augmente rapidement, du fait de la décomposition de la Portlandite. A 600°C, une nouvelle croissance du volume poreux est observée. Cette dernière est associée à la porosité du CaO formé suite à la déshydratation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La décomposition de la portlandite lors du chauffage puis sa possible réhydratation vont en effet provoquer des modifications profondes des propriétés des bétons, notamment en raison des phénomènes d'expansion [65]. Lorsque $T > 700^\circ\text{C}$, une altération importante de la structure des bétons a été mise en évidence. Deux approches permettent de l'expliquer [159]: dans la première c'est à nouveau l'augmentation de la pression au sein du matériau et notamment l'augmentation de la pression qui s'avère déterminante [65], [160]. En effet, la pression élevée de la vapeur d'eau ne peut pas diminuer en raison de la densité élevée et de la compacité du béton. Lorsque cette pression atteint 8 MPa, elle dépasse la résistance à la traction du béton (environ 5 MPa cf. chapitre 2 - §2.2.3.4) ce qui produit une fracturation importante et une augmentation significative de la taille et de la connectivité des pores [159], [161]. Dans la seconde approche, c'est la dilatation thermique du béton qui est à l'origine de l'altération. La montée en température provoque des dilatations différentielles des composants du béton qui génèrent des contraintes de compression. Ces dernières agissent parallèlement aux surfaces chauffées et produisent des déformations perpendiculaires entraînant à nouveau des contraintes de traction et un effritement du béton [64], [162].

Dans cette section, le terme « courbe d'intrusion » (resp. « courbe d'extrusion ») est utilisé pour désigner le volume de mercure pénétrant l'échantillon (resp. ressortant de l'échantillon) lorsque la pression augmente (resp. diminue). Pour certains matériaux, les courbes d'extrusion ne reviennent pas au même volume initial après un cycle. Ce phénomène d'hystérésis indique que du mercure a été piégé de manière irréversible dans les pores de l'échantillon. L'hystérésis dans la porosimétrie par intrusion de mercure est identifiée par le fait que, à une pression donnée, le volume indiqué sur la courbe d'extrusion est supérieur à celui de la courbe d'intrusion et que pour un volume donné, la pression indiquée sur la courbe d'intrusion est supérieure à celle sur la courbe d'extrusion [163]. Dans la suite, le volume poreux sera noté V_p . Il correspond au volume de mercure dans l'échantillon à la pression de travail maximale (**4000 bars**). Le volume V indique le volume de mercure aux pressions plus petites.

La Figure 4-10 représente trois cycles d'intrusion-extrusion pour un béton SC n'ayant subi aucun traitement thermique préalable. La première courbe (trait plein rouge) indique un volume poreux V_p inférieur à $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ tant que la pression $P < 7$ bars. Il croît ensuite avec la pression au fur et à mesure que le béton est envahi par le mercure jusqu'à $V_p \approx 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le premier cycle d'extrusion (en pointillé rouge) indique que le volume final atteint pour $P \approx 1$ bar vaut $V_p = 0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$. Plus de la moitié du mercure utilisé pour la mesure reste donc piégé dans l'échantillon. Cette figure montre aussi des cycles additionnels d'intrusion/extrusion qui ne modifient plus les comportements des volumes mesurés. L'importante rétention du mercure peut donc être réduite en appliquant un deuxième et/ou un troisième balayage c'est-à-dire en effectuant des cycles supplémentaires d'intrusion-extrusion. Le cycle initial d'intrusion-extrusion permet de piéger de manière permanente le mercure. Au cours d'un deuxième cycle, les boucles d'hystérésis se sont fermées, indiquant l'absence de rétention supplémentaire de mercure [164].

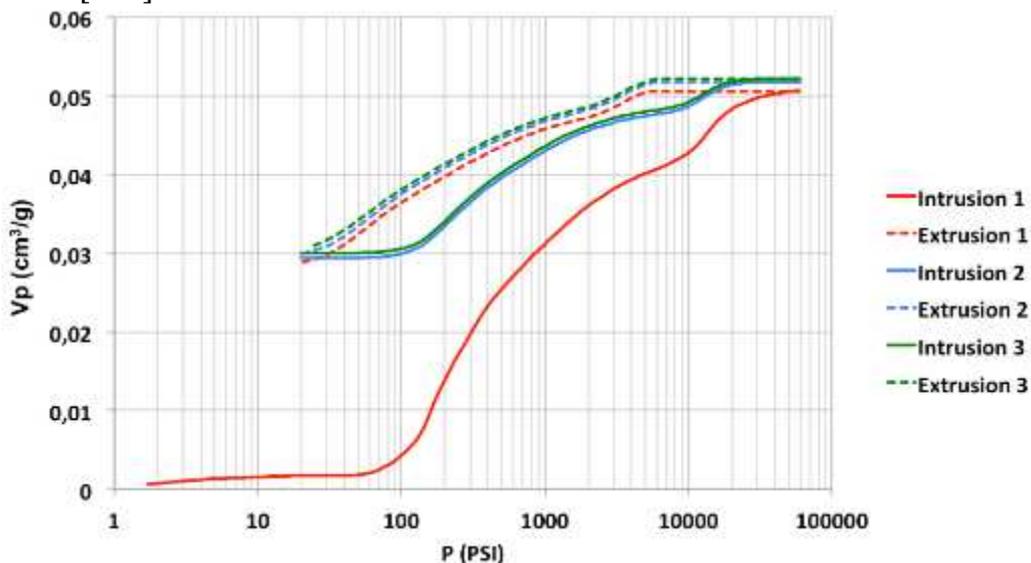


Figure 4-10 : Trois cycles d'intrusion-extrusion d'un béton SC

La Figure 4-10 suggère que la structure poreuse de l'échantillon présente des constriction avec un rapport d'aspect élevé entre le diamètre des constriction et ceux des pores (cf. Figure 3-19). Dans un matériau poreux tel que le béton, les pores présentent des formes et des dimensions différentes. Dans le cas des pores sous forme de 'bouteille d'encre', l'entrée ou « la gorge » du pore est plus petite que le volume réel de ce dernier (cf. Figure 3-19). Ainsi, le mercure entre dans la cavité des pores à une pression qui est déterminée par la taille de l'entrée et non par la taille réelle de la cavité. Lors de l'extrusion, les pores sous forme de *bouteilles d'encre* ne se vident pas complètement de mercure [165], [166], [167]. Ceci s'explique par le fait que le réseau de mercure « se brise » au niveau des gorges, laissant une quantité de mercure piégée à l'intérieur des pores [168]. Ce phénomène est illustré sur la Figure 4-11 pour un modèle en verre avec une structure de pores régulièrement agencée.

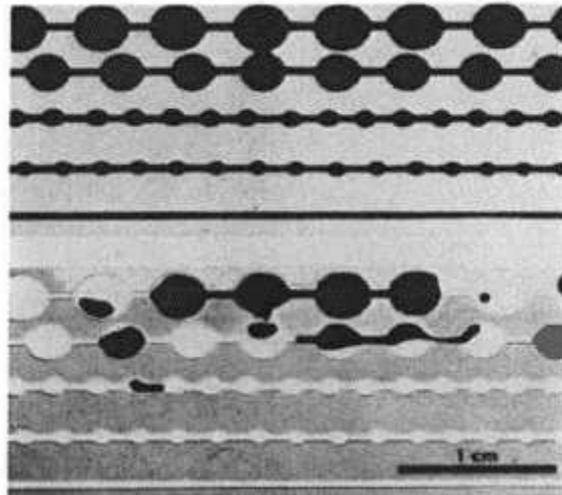


Figure 4-11: Maquette en verre d'un système de pores artificiels. Le mercure piégé est visible en noir après relâchement de la pression [169]

Nous remarquons sur la Figure 4-11 que la quantité de mercure piégée augmente avec l'augmentation du rapport entre la taille de la cavité du pore et celle des gorges.

4.3.2. Influence de la forme de l'échantillon sur la porosité

Les échantillons étudiés se présentent sous deux formes : monolithique ou désagrégée (cf. Figure 3-18). Bien que plus représentatifs des bétons étudiés, la préparation de monolithes demande des protocoles techniques coûteux à mettre en œuvre. Les échantillons désagrégés n'engageant aucun coût, l'idée est naturellement de les utiliser pour les mesures mais le risque est alors d'obtenir des mesures non typiques.

La Figure 4-12 représente la distribution en taille des pores d'un échantillon de béton S sous forme de monolithe et de béton désagrégé après calcination à 820°C. Ces courbes représentent la moyenne de trois mesures. Une distribution voisine est obtenue quelle que soit la forme, ce qui montre que la mesure de la porosité n'est pas sensible à ce paramètre. Le choix d'une température élevée est motivé ici par la forte altération des bétons et donc par l'hypothèse que les différences sont plus marquées. Les distributions en taille sont similaires sur l'ensemble de la gamme de température étudiée tant que $d < 5 \mu\text{m}$. Une différence apparaît pour les valeurs de d plus grandes. Le béton désagrégé montre par exemple un pic autour de $d=10 \mu\text{m}$. Il correspond en fait aux espaces interparticulaires, espaces inexistant dans les monolithes.

Deux pics correspondant à deux familles de pores de diamètres typiques $d \approx 1 \mu\text{m}$ et $d \approx 0,2 \mu\text{m}$ sont identifiés. Ils montrent un comportement résultant de la décomposition ou la déshydratation des composants de la pâte de ciment ou bien de la « *coalescence* » de mésopores à hautes température et pression. En effet, deux pores voisins isolés peuvent être connectés suite à l'augmentation de la pression (cf. section 4.3.3).

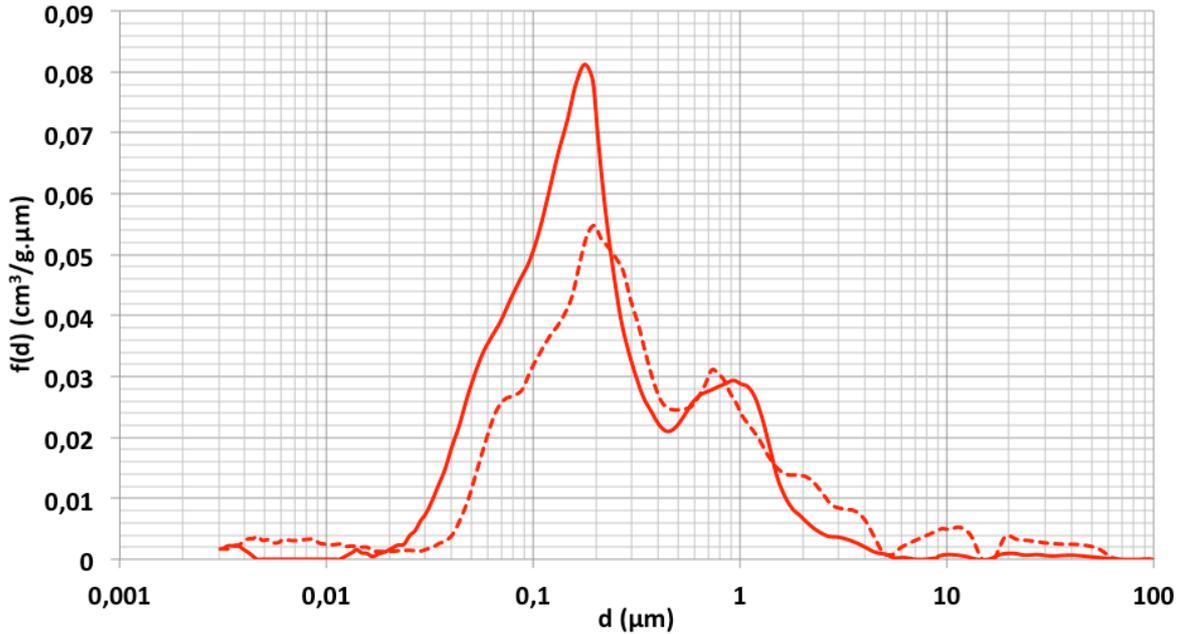


Figure 4-12 : Distribution des pores en fonction du diamètre d pour un béton S traité à 820°C. Trait plein : monolithe. Pointillé : forme désagrégée.

La Figure 4-13 est l'équivalent de la Figure 4-12 mais pour un béton SC (toujours chauffé à 820°C). La courbe bleue en trait plein (resp. en pointillé) correspond aux monolithes (resp. aux échantillons désagrégés). Comme pour le béton S, le béton SC montre deux distributions proches pour les deux formes des échantillons avec un maximum en 0,3 μm pour les désagrégés et 0,5 μm pour les monolithes. L'épaule autour de $d=1 \mu\text{m}$ montre la présence de macropores mais en proportion plus faible que dans les bétons S. Pour les monolithes, un pic secondaire à $d=0,15 \mu\text{m}$ est également observé.

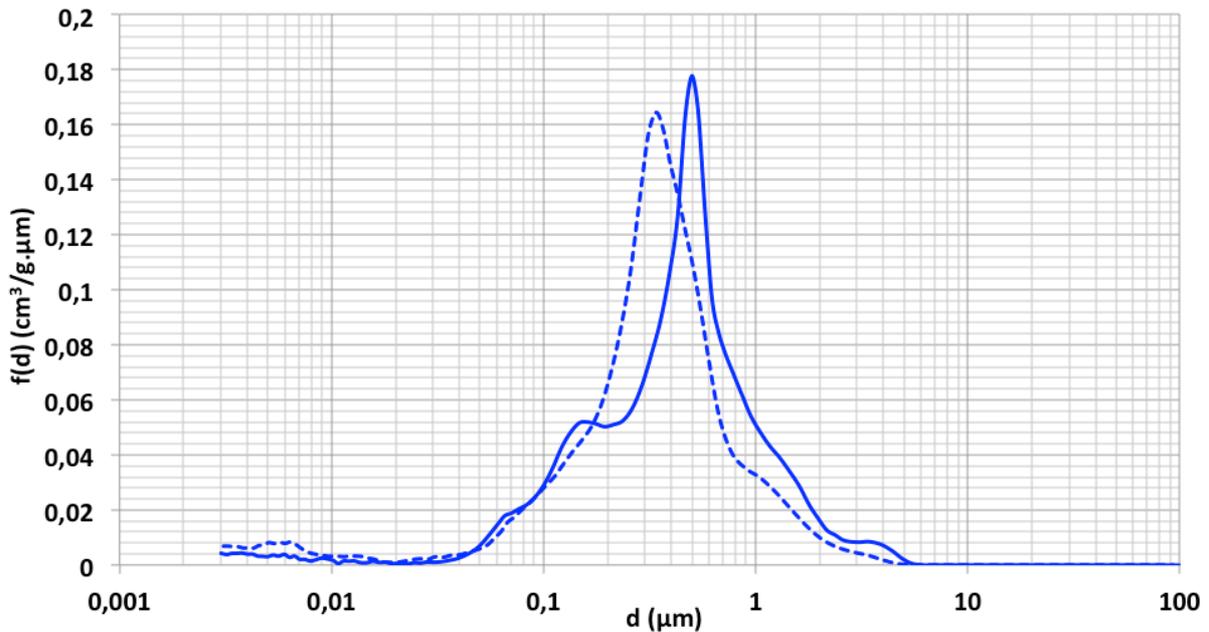


Figure 4-13 : Distribution des pores en fonction du diamètre d pour un béton SC traité à 820°C. Trait plein : monolithe. Pointillé : échantillon désagrégé.

Une revue plus détaillée des Figure 4-12 et Figure 4-13 montre des nuances. Pour le béton S, les pores sont globalement plus petits pour les monolithes S alors que c'est le contraire pour le béton SC. Ceci peut être attribué à la différence de granulométrie entre les échantillons désagrégés. Ces derniers sont obtenus par écrasement d'un bloc de béton, des morceaux de différentes tailles sont donc analysés. Les espacements interparticulaires peuvent donc varier d'un échantillon à l'autre.

Malgré ces réserves, la Figure 4-12 et la Figure 4-13 montrent une bonne cohérence entre les mesures réalisées sur les monolithes et celles sur les bétons désagrégés. La forme de l'échantillon, qu'il soit de béton S ou SC, n'affecte donc pas d'une manière significative les résultats des analyses. La réalisation de cinq mesures avec les mêmes conditions opératoires (tailles des échantillons, masses, températures, pressions) sur le même échantillon de béton permet d'établir une bonne reproductibilité de la technique de mesure.

Les expériences de porosimétrie présentées ci-dessous se regroupent en cinq séries. La première concerne les échantillons n'ayant subi aucun traitement thermique. Les autres concernent les échantillons de béton traités thermiquement pendant 5 jours à 500°C ; 700°C ; 820°C et 1000°C. Toutes les analyses de porosimétrie au mercure sont effectuées à température ambiante (20°C). Les résultats présentés sont des moyennes arithmétiques sur au moins cinq expériences réalisées dans des conditions identiques sans distinction de la forme des échantillons.

4.3.3. Caractérisation par porosimétrie au mercure d'un béton siliceux

Les Figure 4-14 (A et B) représentent les courbes d'intrusion obtenues pour les bétons S à différentes températures. Pour A, les échantillons ont été exposés à des températures inférieures ou égales à 720°C. Pour B, l'exposition a été réalisée à T=820°C et 1000°C.

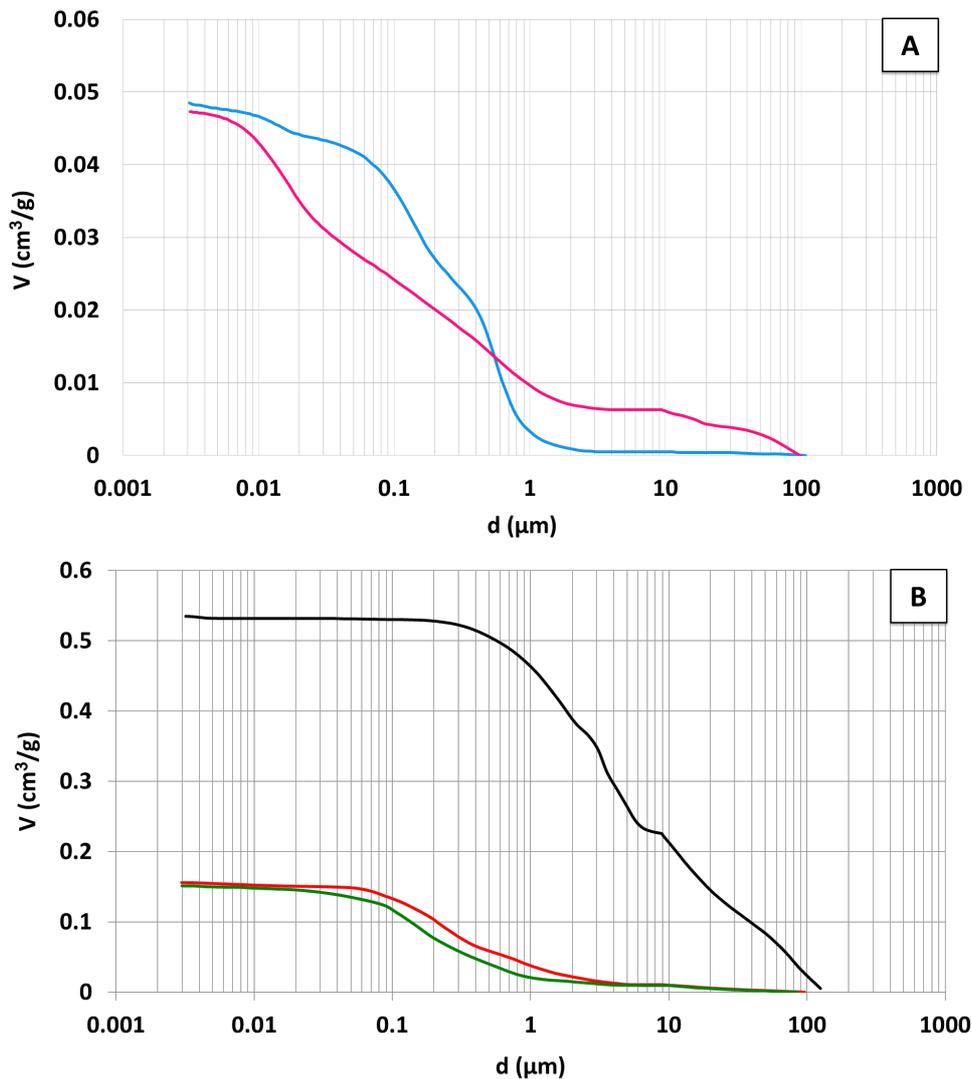


Figure 4-14: Courbes d'intrusion moyenne pour le béton S après calcination à différentes températures. A: Courbe bleue: $T=20^\circ\text{C}$; rose: $T=500^\circ\text{C}$. B: Courbe verte: $T=700^\circ\text{C}$; rouge: $T=820^\circ\text{C}$; noire: $T=1000^\circ\text{C}$

Les courbes pour $T=20^\circ\text{C}$ et $T=500^\circ\text{C}$ (Figure 4-14-A) montrent un comportement similaire avec $V_p \approx 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$. Mais le remplissage des pores à ces deux températures n'est pas tout à fait identique. Pour $T=20^\circ\text{C}$, aucune porosité n'est mesurable pour $d > 1 \mu\text{m}$. Ce n'est que pour des diamètres plus petits que V commence à croître. Pour $T=500^\circ\text{C}$, la valeur de V est non nulle dès le début de l'intrusion et met en évidence le remplissage dès $100 \mu\text{m}$. À cette température, le domaine D_2 a été atteint. L'augmentation de la porosité est donc liée essentiellement à la montée en pression due à l'évacuation de l'eau et à la formation de fractures (cf. section 4.1.3). L'augmentation de la pression entraîne la rupture des cloisons des pores tout comme les dilatations différentielles, notamment du quartz et de la pâte de ciment, des constituants des bétons S étudiés. Ces deux mécanismes conduisent à une croissance de la taille des pores, contribuent à une meilleure connectivité dans les bétons et donc une croissance de la porosité [70], [95]. A 700°C , V_p augmente d'un facteur trois ($V_p \approx 0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Cette augmentation du volume poreux est attribuée à trois phénomènes importants ayant lieu entre 500 et 700°C. L'échantillon est passé par le domaine de température D_s , au cours duquel se produit une importante fracturation à cause de dilatation des granulats de quartz. Ce changement est mis en évidence dans les mesures représentées par les courbes ci-dessus. Ensuite, la chaux produite par la décomposition de la portlandite peut réagir avec l'humidité de l'air, après refroidissement, et former de nouveau de la portlandite. Cette transformation est accompagnée d'une expansion volumique multipliant son volume par 2,5 [95]. Finalement, la décomposition du CaCO_3 qui débute à $T=700^\circ\text{C}$ libérant une quantité importante de CO_2 participe à l'augmentation de la porosité des bétons. Tous ces phénomènes qui ont lieu entre 500 et 700°C sont alors responsables de l'augmentation importante de la porosité et donc de l'écart observé entre la courbe à $T=500^\circ\text{C}$ et celle à $T=700^\circ\text{C}$.

Entre $T=700^\circ\text{C}$ et $T=820^\circ\text{C}$, c'est-à-dire dans le domaine D_3 , le volume poreux total ne varie pas significativement alors que les échantillons subissent une intense décarbonatation. En revanche, la distribution en taille des pores a profondément évolué. Ainsi, pour $d=1\ \mu\text{m}$, $V\approx 0,02\ \text{cm}^3/\text{g}$ lorsque $T=720^\circ\text{C}$. Pour cette même taille de pores, $V\approx 0,05\ \text{cm}^3/\text{g}$ lorsque $T=820^\circ\text{C}$. Autrement dit, la proportion de pores de taille micrométrique augmente. Finalement, pour $T=1000^\circ\text{C}$, la première phase de remplissage qui n'impliquait que des volumes réduits de mercure dans les expériences précédentes, n'est plus observable. V augmente fortement dès les basses pressions, puis sature à $V\approx 0,52\ \text{cm}^3/\text{g}$ lorsque $d < 0.3\ \mu\text{m}$. Toute la mésoporosité a donc été détruite par la calcination. Les échantillons, notamment les monolithes, montrent alors une altération telle qu'ils n'ont pratiquement plus de tenue mécanique.

Comme pour les mesures en ATG, chaque point d'inflexion dans l'évolution de V correspond à un pic dans les distributions de la taille des pores. Celles obtenues des Figure 4-14 (A et B) sont représentées dans les Figure 4-15 (A et B). Pour $T=20^\circ\text{C}$, la Figure 4-15-A met en évidence trois pics de deux familles typiques de pores (cf. Figure 4-9), mésoporosité (pic en $d_1\approx 0,01\ \mu\text{m}$) et macroporosité (pic $d_2\approx 0,1\ \mu\text{m}$ et $d_3\approx 0,5\ \mu\text{m}$). Aucune porosité n'est mesurée pour $d>3\ \mu\text{m}$. Cette structuration permet d'identifier des tailles de pores spécifiques du béton. En effet, les pores de diamètre d_1 peuvent être attribués aux pores du gel de CSH (cf. chapitre 2 - §2.2.2.1). Lorsque les bétons ont été soumis au domaine de température D_2 , la fraction des pores de diamètre d_1 a augmenté puisqu'elle passe de $0,004\ \text{cm}^3/\text{g}\cdot\mu\text{m}$ pour $T=20^\circ\text{C}$ à $0,012\ \text{cm}^3/\text{g}\cdot\mu\text{m}$ comme le montre la Figure 4-15-A pour $T=500^\circ\text{C}$. Ce comportement est dû à l'évacuation de l'eau ainsi qu'à l'ouverture de micro-fractures engendrées par la dilatation différenciée entre la pâte de ciment et les granulats [170]. L'évaporation de l'eau qui se produit entre les feuillettes du gel de CSH influence fortement les propriétés mécaniques de la pâte de ciment. Le processus de déshydratation du gel de CSH entraîne une diminution du volume des hydrates, ce qui augmente la porosité de la matrice cimentaire [171]. Comme le volume total des pores augmente; par conséquent, la taille moyenne des pores augmente également. Les deux pics correspondant aux deux autres familles de pores de diamètre d_2 et d_3 ne sont plus présents. La rupture des cloisons séparant ces pores provoque la

formation de macropores dont la fraction devient voisine de $0,0025 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\mu\text{m}$ pour les pores de diamètre entre 10 et 100 μm . Dans la gamme de température définie par D_2 , la portlandite et l'ITZ sont fortement altérées (cf. chapitre 2 - §2.2.3.2-a) et contribuent à modifier le réseau poreux des bétons en favorisant une nouvelle connectivité [172]. A $T=700^\circ\text{C}$, dans D_s , la Figure 4-15-A montre une distribution large avec un maximum d'environ $0,032 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\mu\text{m}$ et une proportion encore en augmentation des pores pour lesquels $10 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$. A ces températures, il est surprenant de retrouver un maximum dans le voisinage de $d \approx d_2$. Ce maximum persiste dans D_3 , (pour $T=820^\circ\text{C}$, $f(d)=0,055 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\mu\text{m}$) comme l'illustre la Figure 4-15-B. Tout se passe donc comme si les bétons tendaient à favoriser le développement d'un réseau poreux avec des pores de diamètre spécifique d_2 dans les modifications structurelles qu'ils subissent. La Figure 4-15-B montre aussi un déplacement des pics représentatifs de la distribution vers les diamètres les plus grands lorsque T croît.

Pour $T=1000^\circ\text{C}$, la déshydratation, la décarbonatation et la fracturation des échantillons ont atteint un tel niveau que les bétons sont devenus des matériaux uniquement macroporeux ($d > 0.1 \mu\text{m}$) [172].

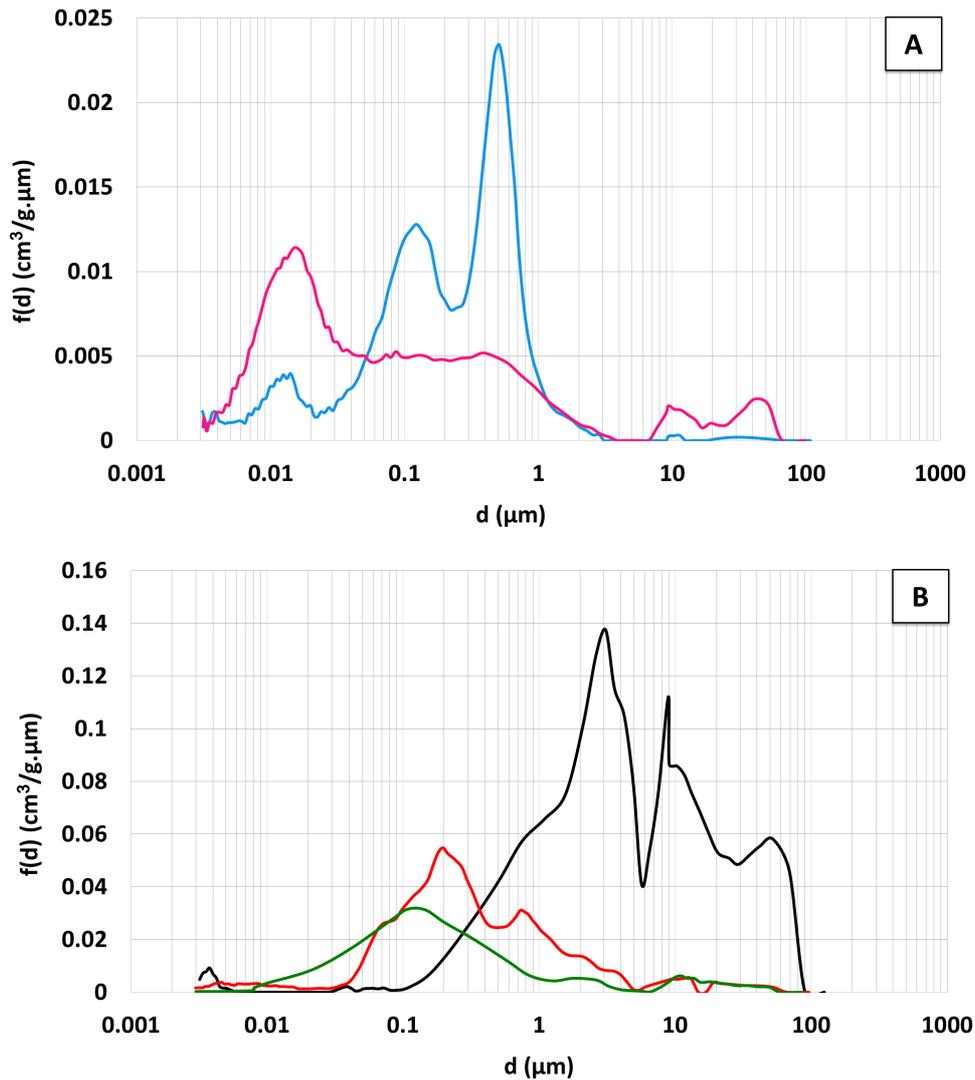


Figure 4-15 : Distribution de la taille des pores des bétons S pour différentes températures. A : Courbe bleue : $T=20^\circ\text{C}$; rose : $T=500^\circ\text{C}$. B : Courbe verte : $T=700^\circ\text{C}$; rouge : $T=820^\circ\text{C}$; noire : $T=1000^\circ\text{C}$.

Les résultats de l'étude de la variation de la porosité des bétons avec la température indiquent que la décomposition croissante des produits d'hydratation de la pâte de ciment sous l'influence de la température est accompagnée par une modification de la structure des pores. La porosité totale augmente avec la température, principalement en raison des processus qui accompagnent la décomposition des produits d'hydratation, à savoir :

1. **$T \leq 300^\circ\text{C}$** : L'eau libérée, sous forme de vapeur, lors d'une exposition à une température supérieure à 100°C , affecte les phases environnantes de la pâte de ciment. En raison de la résistance à l'écoulement et des températures élevées, la vapeur crée une pression dans le béton. En conséquence, les conditions, dites *d'autoclavage interne*, sont formées. La plage de température de 100 à 300°C est la plus favorable pour la formation de telles conditions car dans cette plage de température, la vapeur est libérée de la manière la plus

intensive [173]. L'hydratation supplémentaire des particules de ciment non hydratées est le résultat d'un effet de vapeur dans les conditions *d'autoclavage interne*. Cela est vérifié dans la littérature et est traduit par une diminution des phases ($C_3S + \beta-C_2S$) observée par analyse par diffraction des rayons X et une légère augmentation de la teneur en $Ca(OH)_2$ observée par analyse thermogravimétrique. Dans ces conditions, une recristallisation du $Ca(OH)_2$ amorphe, en raison d'une augmentation de son degré de cristallisation, a également été confirmée par diffraction des rayons X [174]. Jusqu'à $300^\circ C$, les changements de la porosité totale ne sont pas corrélés à la quantité d'eau libérée du gel de CSH. L'absence d'une augmentation de la porosité dans cet intervalle de température est due au retrait de la pâte de ciment d'une part [175] et à une hydratation supplémentaire des particules de ciment non hydratées d'autre part ainsi qu'à la recristallisation du $Ca(OH)_2$.

2. **$300^\circ C < T \leq 500^\circ C$** : Outre les processus physico-chimiques liés à la libération de l'eau, la cinétique de déshydroxylation du $Ca(OH)_2$ augmente dans l'intervalle de température compris entre 200 et $500^\circ C$. Ceci est confirmé dans la littérature par une diminution de la teneur en $Ca(OH)_2$ en faveur de l'augmentation du $CaCO_3$ observée au moyen de la thermogravimétrie et de la diffraction des rayons X [174]. Le $Ca(OH)_2$ est décomposé dans la plage de températures comprise entre 450 et $550^\circ C$ avec production d'oxyde de calcium. L'augmentation de la porosité totale observée pour $T \leq 500^\circ C$, principalement en raison d'une plus large distribution des pores de diamètres supérieurs à 500 nm, peut être provoquée par la formation de microfissures [176], [177].
3. **$500^\circ C < T \leq 700^\circ C$** : Une transformation de structure du gel de CSH et la formation de phases de structures similaires à celle de C_2S a lieu dans cette gamme de température [178]. Ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans des analyses d'infrarouge moyen à des températures comprises entre $500^\circ C$ et $700^\circ C$ [174]. De plus une diminution de la quantité d'eau non évaporable est observée pour des températures entre $700^\circ C$ et $800^\circ C$ [174]. L'augmentation rapide de la porosité totale à $500^\circ C$ et $700^\circ C$ est provoquée par l'apparition de deux processus chimiques à ces températures : la libération de l'eau résultant de la décomposition du $Ca(OH)_2$ et la libération du CO_2 résultant de la décomposition du $CaCO_3$.
4. **$T > 700^\circ C$** : À partir de $600^\circ C$, le $CaCO_3$ commence à se décomposer et augmente ainsi la teneur en oxyde de calcium dans le béton. Le début du processus de densification du béton peut entraîner une diminution des pores de faibles diamètres [177].

4.3.4. Caractérisation par porosimétrie au mercure d'un béton silico-calcaire

Comme pour le béton S, cinq séries d'expériences ont également été réalisées avec le béton SC avec les mêmes conditions opératoires. La Figure 4-16 représente les courbes d'intrusion et les distributions en taille des pores obtenues pour les différentes températures de calcination. La Figure 4-16-A montre un volume poreux plus petit pour $T=20^{\circ}\text{C}$ que pour $T=500^{\circ}\text{C}$ sur toute la plage de taille de pores avec $V_p \approx 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $V_p \approx 0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ comme pour le béton S. L'évaporation de l'eau, la déformation des cristaux de portlandite, la déshydratation de la portlandite et du gel de CSH, la formation et l'évolution des microfissures et la fragilisation de l'ITZ sont à l'origine de la modification de la porosité dans la gamme de température D_2 . Les distributions de la Figure 4-16-B indiquent deux familles de pores à $T=20^{\circ}\text{C}$ et trois à $T=500^{\circ}\text{C}$ ($d_1 \approx 0,01 \mu\text{m}$, $d_2 \approx 0,1 \mu\text{m}$ et $d_3 \approx 1 \mu\text{m}$) avec une fraction plus importante de pores de diamètre d_1 . Deux explications à cela : soit l'accès à de la porosité fermée a été rendue possible, soit des micropores préexistant mais non détectables ont augmenté en taille. A $T=700^{\circ}\text{C}$, la mésoporosité des bétons tend à disparaître et il apparaît une fraction dominante de pores de diamètre $0,3 \mu\text{m}$ conduisant à un pic pour lequel $f(d) \approx 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}.\mu\text{m}$. Ce pic subsiste encore à $T=820^{\circ}\text{C}$, c'est à dire après D_3 mais avec une amplitude plus faible ($f(d) \approx 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}.\mu\text{m}$). La croissance du volume poreux reste par ailleurs modérée (V_p passe de $V_p \approx 0,29$ à $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$). Une fraction non négligeable de macropores a également été créée à cette température entre 10 et $100 \mu\text{m}$. Finalement, lorsque les échantillons sont exposés à 1000°C , le volume poreux continue à croître pour atteindre $V_p \approx 0,79 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec des pores de diamètres compris entre $3 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. Ces derniers résultent de la fracturation et des espaces inter-particulaires. Il est également à noter qu'à cette température, la courbe d'intrusion moyenne montre une légère augmentation pour les pores les plus petits se traduisant par l'apparition de mésopores de diamètre typique $d \approx 4 \text{ nm}$ avec un volume poreux $V_p \approx 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}.\mu\text{m}$. Enfin, de manière surprenante, $f(d)$ montre un gap assez marqué pour $d \approx 6 \mu\text{m}$ quelles que soient les valeurs de T auxquelles les échantillons ont été exposés.

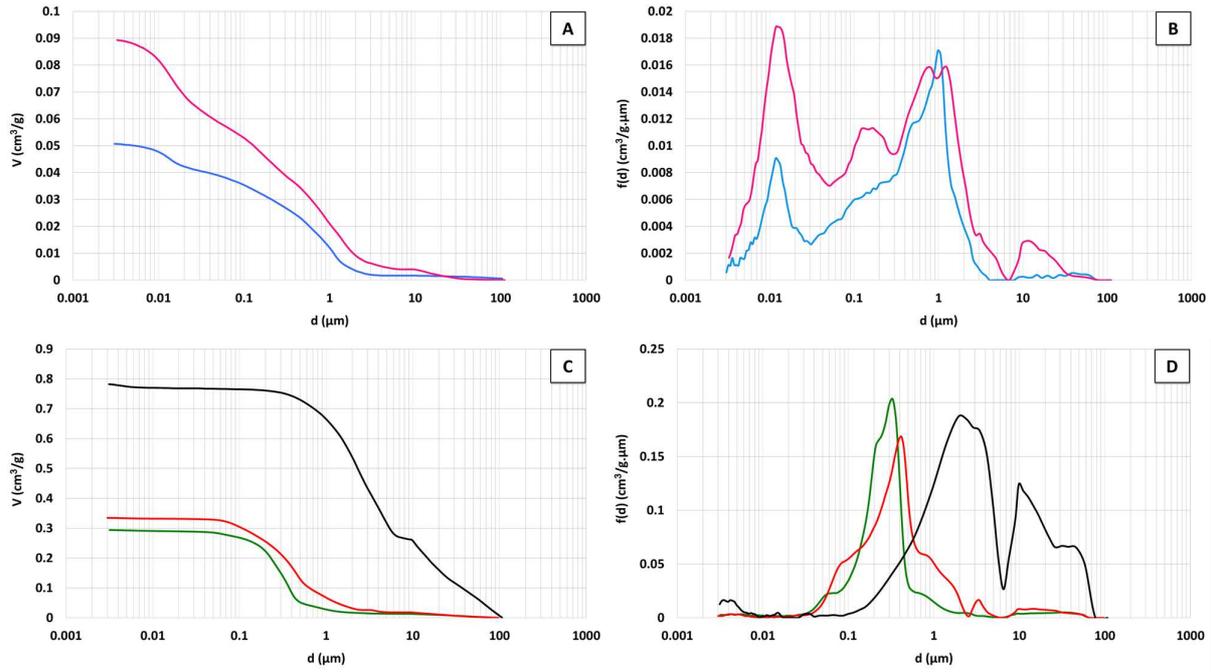


Figure 4-16 : Gauche (resp. droite): Courbes d'intrusion (resp. distributions en taille) moyenne pour les bétons SC après calcination à différentes températures. A et B: Courbe bleue: $T=20^\circ\text{C}$; rose: $T=500^\circ\text{C}$. C et D: Courbe verte: $T=700^\circ\text{C}$; rouge: $T=820^\circ\text{C}$; noire: $T=1000^\circ\text{C}$.

4.3.5. Bilan comparatif

4.3.5.1. Volume poreux et distribution de la taille des pores

Les Figure 4-17 et les Figure 4-18 représentent la superposition des courbes d'intrusion (resp. les distribution en taille des pores) des bétons S et SC en fonction du diamètre des pores des échantillons à différentes températures. Les courbes en traits pointillés (resp. trait plein) représentent les mesures sur les bétons S (resp. SC).

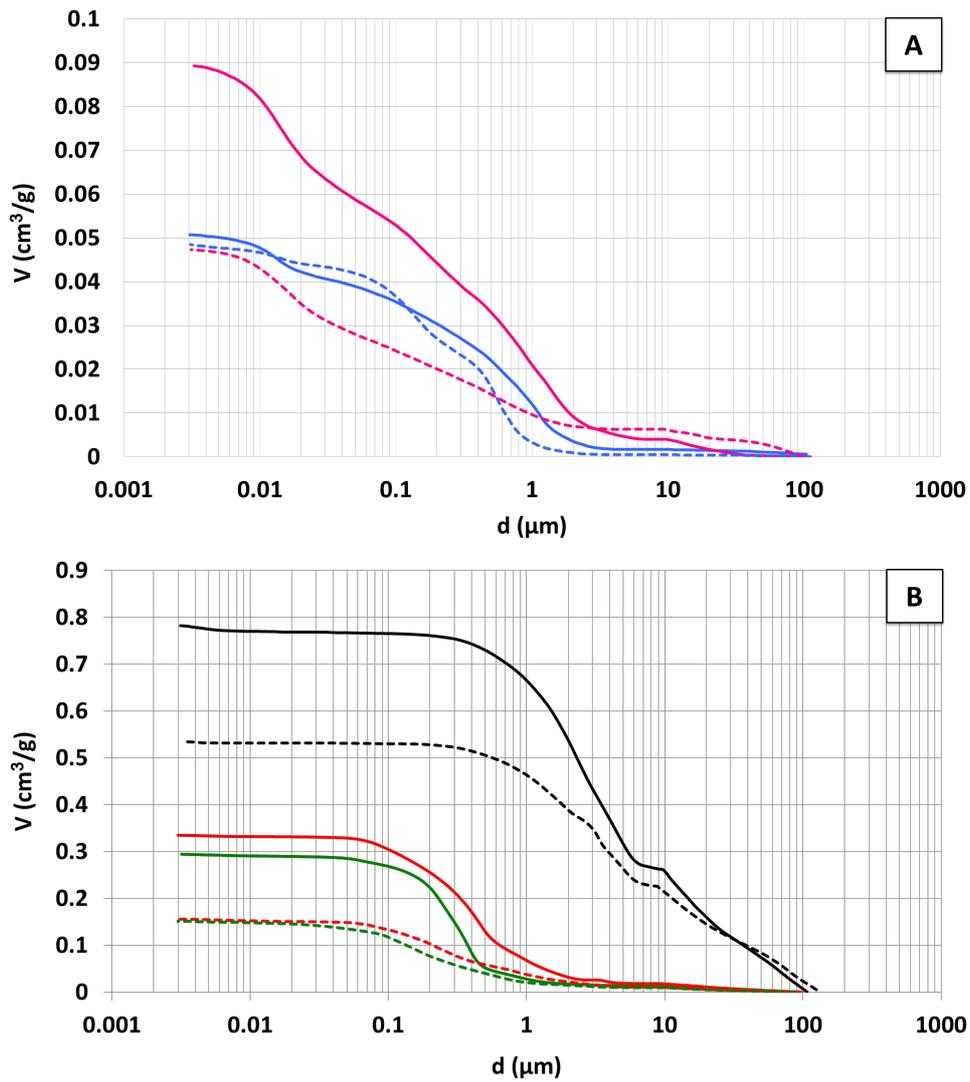


Figure 4-17 : Courbes d'intrusion des bétons SC (trait plein) et S (ligne en pointillé), préalablement calcinés à différentes températures en fonction du diamètre des pores. A : Courbe bleue : $T=20^\circ\text{C}$; rose : $T=500^\circ\text{C}$. B : Courbe verte : $T=700^\circ\text{C}$; rouge : $T=820^\circ\text{C}$; noire : $T=1000^\circ\text{C}$.

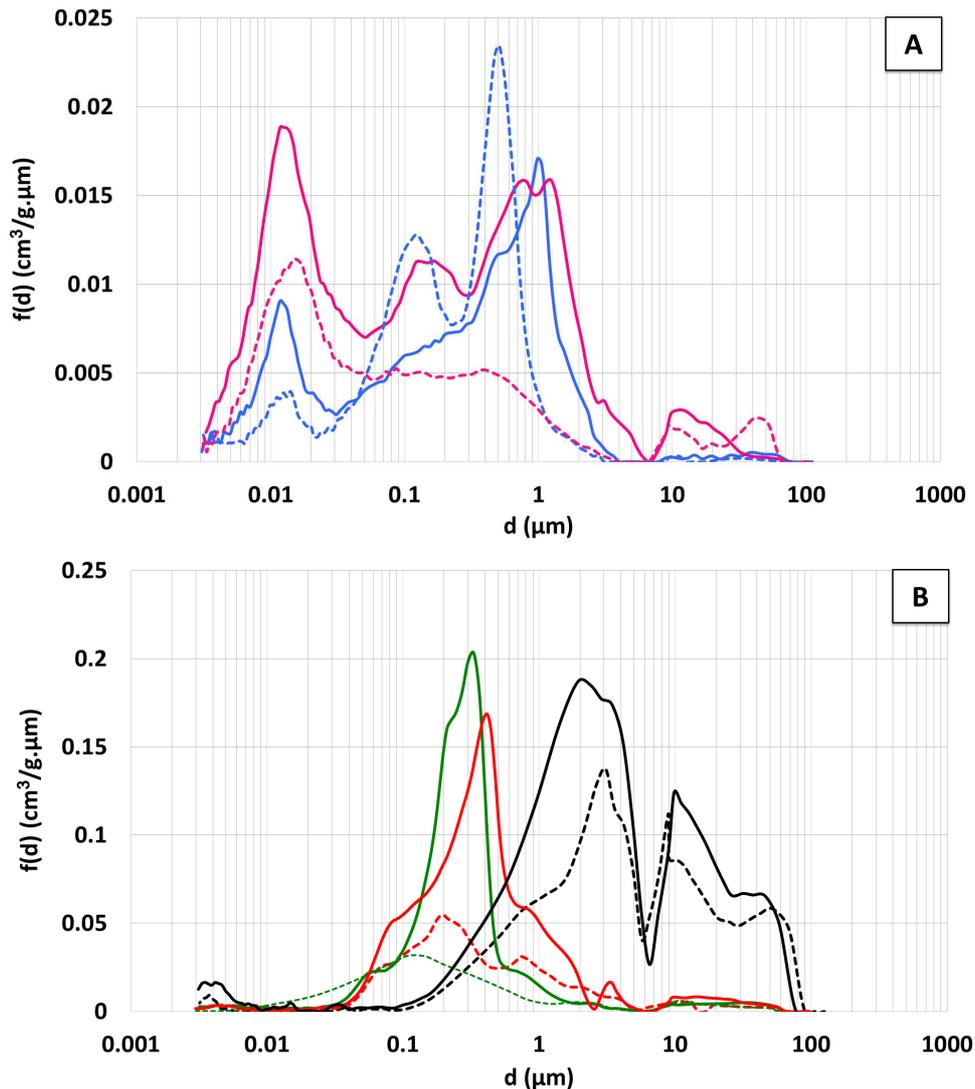


Figure 4-18 : Variation de la distribution de la taille des pores d'un béton SC (trait plein) et d'un béton S (trait pointillé) traités à différentes températures en fonction du diamètre des pores. A : Courbe bleue : $T=20^\circ\text{C}$; rose : $T=500^\circ\text{C}$. B : Courbe verte : $T=700^\circ\text{C}$; rouge : $T=820^\circ\text{C}$; noire : $T=1000^\circ\text{C}$

La Figure 4-17 (A) montre qu'à 20°C , les bétons S et SC ont les mêmes volumes poreux ($V_p \approx 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$). La distribution de la taille des pores pour $T=20^\circ\text{C}$ met en évidence trois familles de pores pour le béton S ($d_1=0,015 \mu\text{m}$, $d_2=0,15 \mu\text{m}$ et $d_3=0,5 \mu\text{m}$) et deux familles de pores pour le béton SC ($d_1=0,015 \mu\text{m}$ et $d_2=1 \mu\text{m}$). Des pores de diamètre $0,15 \mu\text{m}$ sont également présents pour le béton SC mais en plus faible quantité par rapport au béton S.

Lorsque $T=500^\circ\text{C}$, les bétons SC montrent que $V_p(\text{SC}) \approx 0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ alors que pour les bétons S, $V_p(\text{S}) \approx 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ ce qui montre une différence importante entre les volumes poreux pour les deux familles de bétons, et notamment une réactivité plus grande pour les bétons SC. Dans cette gamme de température, les variations de porosité sont essentiellement liées à la perte de l'eau. Du point de vue de leur volume poreux, les bétons SC sont donc bien plus affectés. Cela se retrouve pour partie dans la distribution de la taille des pores. Etant donné que la décomposition du CaCO_3 ne commence qu'à

partir de 600°C, certains auteurs affirment même qu'une décomposition partielle du CaCO_3 n'a lieu qu'à partir de 700°C [76]. Ceci peut être attribué à une décomposition *précoce* du carbonate de calcium qui peut avoir lieu pour des températures plus faibles en raison de la présence de silice dans les agrégats calcaires [143]. De plus, comme les expériences de poromercure sont réalisées à température ambiante, c'est-à-dire après refroidissement des échantillons, le CaO généré par la décomposition *précoce* du carbonate de calcium peut réagir avec l'humidité de l'air pour former à nouveau du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette réaction étant accompagnée d'une augmentation de volume d'environ 44% pourrait être à l'origine de l'écart entre les volumes poreux des bétons S et SC [179]. Le comportement des deux bétons est en revanche similaire pour les micropores. Le pic centré sur $d \approx 0,015 \mu\text{m}$ est en effet toujours observable après D_2 avec toutefois une amplitude et un étalement plus importants. Ceci constitue la signature d'une mésoporosité plus marquée du fait probablement de la destruction de la microporosité. Les processus de séchage et de déshydratation, à cette température, affectent principalement les pores de rayons inférieurs à 4 nm et l'impact des processus de séchage dans cette plage de rayons a été étudiée et validée par d'autres techniques telles que l'adsorption d'azote [180]. Cette gamme de taille de pores est à la limite des capacités de la porosimétrie au mercure.

Pour $T=720^\circ\text{C}$, aucun pic n'est observé pour de tels pores et cela reste le cas pour toutes les températures de D_3 . La calcination crée toutefois une augmentation de $V_p(\text{S})$ et $V_p(\text{SC})$ d'un facteur 3 et une augmentation importante de la fraction de pores de diamètres compris entre 0.1 et 0.5 μm à cause de la forte décarbonatation. Les courbes d'intrusion de la Figure 4-17-B montrent une légère pente lorsque $d < 0.01 \mu\text{m}$ indiquant que les bétons possèdent encore une porosité mais non accessible dans les conditions expérimentales de ce chapitre. Cela ne conduit toutefois pas à un signal significatif dans le domaine microporeux des distributions en taille des pores.

La calcination à $T=820^\circ\text{C}$ puis à 1000°C montre une évolution à la hausse de V_p , avec à $T=1000^\circ\text{C}$, l'apparition d'un pic à 4 nm pour les deux bétons. Un maximum est observé pour les pores de diamètre $d \approx 0,4 \mu\text{m}$ (SC) et $d \approx 0,2 \mu\text{m}$ (S) à $T=800^\circ\text{C}$. A $T=1000^\circ\text{C}$, deux maxima sont observés pour $1 \mu\text{m} \leq d \leq 8 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$ pour les deux bétons. La fraction de pores de diamètre $d < 0,05 \mu\text{m}$ a significativement diminué. Probablement, le traitement des échantillons à de si hautes températures conduit à une forte fissuration interne et transforme le matériau en une structure de débris dont la cohésion est maintenue uniquement par des forces d'adhésion [181]. La densification du béton peut également générer des familles de pores dont le rayon n'est pas identifié. Les pores ayant des diamètres $d \geq 0,1 \mu\text{m}$ sont déterminants pour la tenue mécanique des bétons, notamment leur résistance à la traction. Cette dernière semble être fonction du volume poreux créé par les pores [182].

Tous ces résultats sont en cohérence avec la littérature puisqu'il a été prouvé que lorsque les bétons sont à température ambiante les diamètres des pores de la pâte de ciment sont estimés à 5-10 nm. Dans l'intervalle $300^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ une légère diminution de la fraction de pores de 5-10 nm en faveur des pores de 25 à 75 nm de diamètre est

observée. Quand les échantillons sont exposés à $T=700^{\circ}\text{C}$, la fraction de pores dans la gamme 25-75 nm diminue en faveur des pores capillaires dans la gamme 250-1000 nm. Finalement, pour $T=800^{\circ}\text{C}$, les porosités et la distribution des pores de diamètre 5-10 nm diminuent tandis que la proportion de pores dans l'intervalle 500-1000 nm augmente considérablement [174].

4.3.5.2. La porosité

Les volumes poreux mesurés dans les sections précédentes permettent d'accéder à la porosité (cf. Annexe B – Eq. B-18). La Figure 4-19 représente la variation de la porosité des bétons S (en rouge) et SC (en bleu) en fonction des températures auxquelles ils ont été exposés. Comme dans les sections précédentes, les points de mesures sont des moyennes sur cinq échantillons. Les barres d'incertitude sont obtenues par un Fit de Student (cf. §4.2).

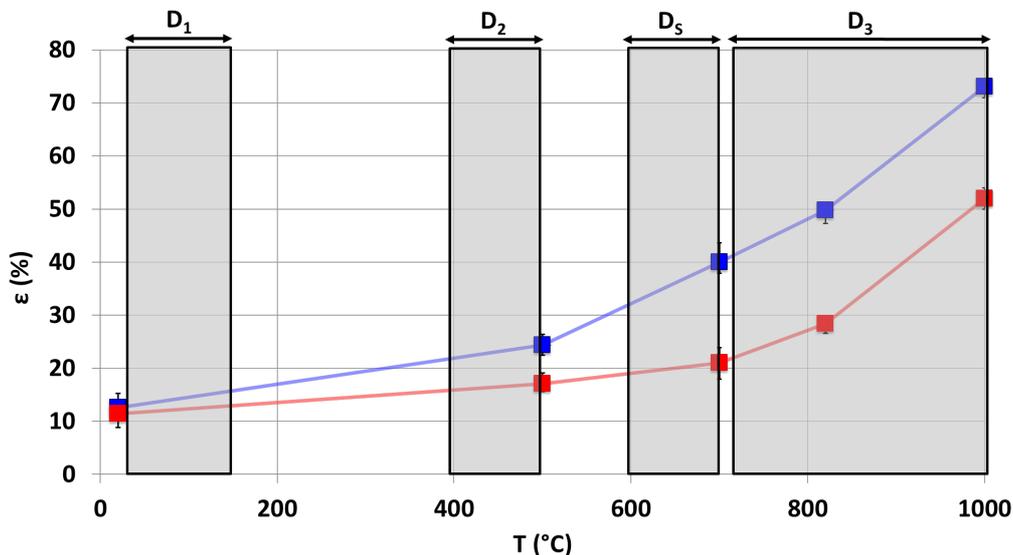


Figure 4-19: Porosité ε (en pourcentage volumique) en fonction de la température. En rouge (resp. bleu) bétons S (resp. SC)

Pour $T=20^{\circ}\text{C}$, les porosités pour les bétons S, $\varepsilon(S)$, et les bétons SC, $\varepsilon(SC)$, sont identiques avec $\varepsilon(S)\approx 12\%$ et $\varepsilon(SC)\approx 13\%$. Les erreurs dans les mesures restent voisines de $\pm 2\%$ sauf pour $T=700^{\circ}\text{C}$ où elles atteignent $\pm 4\%$. Au fur et à mesure que la température augmente, ε suit une croissance monotone pour les deux types de bétons avec une porosité plus grande pour les bétons SC. Ainsi, à $T=500^{\circ}\text{C}$, c'est à dire dans le domaine de température D_2 , $\varepsilon(SC)\approx 25\%$ et $\varepsilon(S)\approx 18\%$. Les phénomènes de séchage et de déshydratation de la portlandite sont à l'origine de l'augmentation de cette porosité. A $T=700^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire à la limite basse de D_3 , $\varepsilon(SC) \approx 40\% \approx 2\varepsilon(S)$. A cette température la déshydratation du gel de CSH, celle de la portlandite (formée par la combinaison du CaO avec l'humidité de l'air) et la décomposition du carbonate de calcium sont à l'origine de cette augmentation de porosité. Dans D_3 , et jusqu'à $T=1000^{\circ}\text{C}$, la différence $\varepsilon(SC)-\varepsilon(S)$ est constante et voisine de 20% avec, à $T=1000^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon(SC)\approx 73\%$ et $\varepsilon(S)\approx 53\%$.

La Figure 4-19 aurait pu être complétée par des mesures à d'autres températures que celles qui y sont présentées. L'avantage aurait été une description plus fine des tendances de la porosité dans les domaines de températures définis par D_1 , D_2 et D_3 . Cette figure permet malgré tout de dessiner des tendances. Ainsi, dans D_1 , $\varepsilon(S) \approx \varepsilon(SC)$, les bétons gardent donc des propriétés voisines. Pour les domaines D_2 et D_s , l'écart relatif entre $\varepsilon(S)$ et $\varepsilon(SC)$ augmente pour atteindre 20% et montre une altération plus importante des bétons SC. Enfin, pour le domaine D_3 , la différence $\varepsilon(SC) - \varepsilon(S)$ reste voisine de 20% ce qui constitue probablement une signature de la décarbonatation du calcaire des deux bétons.

Ces résultats sont en bonne cohérence avec la littérature. En effet, il a été démontré que l'évaporation de l'eau libre n'affecte pas la porosité de manière significative. Les mécanismes de déshydratation altèrent en revanche la structure du gel de CSH [79], créent un espace poreux supplémentaire et contribuent à l'augmentation de la porosité lorsque température augmente [174]. Enfin, pour $T=850^\circ\text{C}$, la porosité est supérieure d'environ 40% par rapport à celle mesurée à 105°C [174].

4.3.5.3. Masse volumique apparente et absolue

L'augmentation de la taille des pores avec la température modifie la masse volumique des échantillons [174]. La masse volumique apparente (resp. absolue) du béton correspond au rapport entre sa masse et son volume apparent (resp. absolu) avec $V_{\text{absolue}} = V_{\text{apparent}} - V_{\text{poreux}}$ (cf. annexe B). La Figure 4-20 représente la variation de la masse volumique apparente ρ_{app} des deux familles de bétons à différentes températures. A $T=20^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{app}}(S) \approx \rho_{\text{app}}(SC) = 2,3 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui est en bonne cohérence avec la littérature [34]. La Figure 4-20 indique que lorsque la température croît, les transformations physico-chimiques ayant lieu au sein des bétons produisent une baisse de leur ρ_{app} [64], [183]. La Figure 4-20 montre une situation plus nuancée pour les bétons étudiés dans ce manuscrit puisqu'ils montrent d'abord une légère hausse, notamment pour les bétons SC pour lesquels $\rho_{\text{app}}(SC) = 3,0 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ à $T=500^\circ\text{C}$. Cette augmentation de densité peut être attribuée au compactage des feuillettes de CSH suite à leur déshydratation dans D_2 . La polymérisation accrue des chaînes de silicates peut aussi produire une densification du gel CSH [128], [183], [184], [185], [186], [187]. Pour des températures situées entre 500°C et 650°C , l'expansion thermique des granulats siliceux, générée par le changement de phase du quartz, contribue à l'augmentation de leur volume apparent. Ceci peut être à l'origine du fait que $\rho_{\text{app}}(S) < \rho_{\text{app}}(SC)$ pour cette gamme de température. Pour $T > 500^\circ\text{C}$, l'expansion des granulats siliceux mais surtout le dégazage qui accompagne la décomposition de la calcite contenue dans les agrégats calcaires lorsque $T \geq 700^\circ\text{C}$ expliquent la chute de ρ_{app} dans D_3 et jusqu'à $T=1000^\circ\text{C}$ [64], [34].

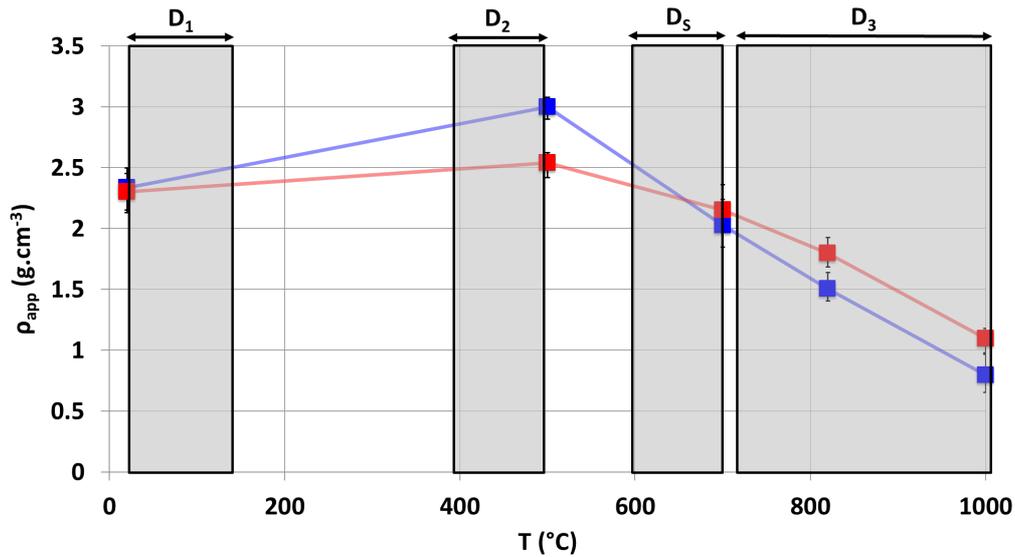


Figure 4-20 : Variation de la masse volumique apparente des bétons S (en rouge) et SC (en bleu) en fonction de la température

L'étude de l'effet de la température sur les bétons par MEB a mis en évidence l'apparition de microfissures au sein des échantillons [105]. Ces microfissures sont attribuées à la déshydratation de la pâte de ciment. L'augmentation de l'ouverture des microfissures et l'apparition d'une phase liquide entre 900°C et 1000°C ont également été mises en évidence. Le comportement de chaque composant des bétons est différent avec la montée en température. La formation de phases liquides peut par exemple se produire et entraîner la formation de ponts vitreux [34]. Ce phénomène conduit généralement à la densification du matériau et peut donc générer une augmentation de la densité apparente. La tendance régulière de ρ_{abs} illustrée dans la Figure 4-21 indique que de tels phénomènes, s'ils se produisent, ne sont pas mesurables ici. La valeur de ρ_{abs} se situe entre 2,7 et 2,5 g/cm³ ce qui est cohérent pour les bétons à température ambiante ou à haute température.

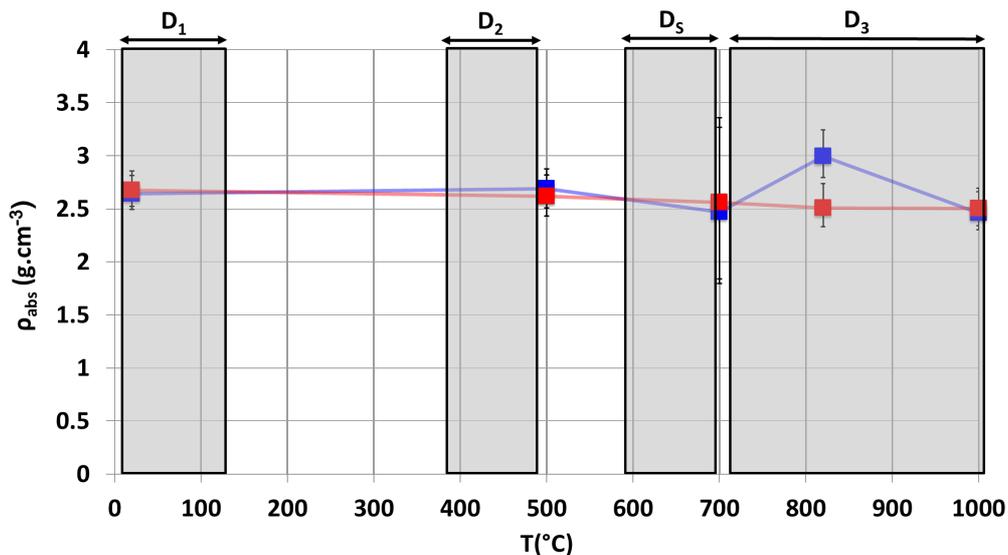


Figure 4-21: Variation de la masse volumique absolue des bétons S (en rouge) et SC (en bleu) en fonction de la température

4.3.5.4. Surface d'échange

L'intérêt des expériences de porosimétrie est de donner accès aux surfaces spécifiques des matériaux poreux [188]. Cette grandeur est fondamentale pour comprendre les échanges en avance du front d'ablation/imprégnation des expériences VULCANO. Elles montrent une altération plus importante des bétons SC par rapport à ceux des bétons S. La section précédente a montré qu'une hausse de la température produit une augmentation du volume des pores des échantillons SC de manière plus importante que les échantillons S. Les propriétés des bétons SC sont donc davantage dégradées pour T donnée. Les caractéristiques initiales des échantillons S et SC, avant traitement thermique, sont similaires en termes de volume poreux, de densités apparente et absolue. On s'attend donc à ce que leur comportement en termes de conductivité thermique et de résistance aux altérations thermiques soit similaire. Cela reste vrai tant que $T < 600^{\circ}\text{C}$.

Les échanges thermiques dans les bétons sont principalement déterminés par leur conductivité thermique. La Figure 4-19 a permis d'établir que la porosité des bétons S était plus petite que celle des bétons SC lorsque $T > 500^{\circ}\text{C}$. La conductivité thermique des bétons S dégradés devrait donc être supérieure à celle des bétons dégradés SC.

La surface spécifique équivalente A (m^2/g) est un paramètre utile pour caractériser la surface d'échange des bétons. Celle-ci peut être estimée à partir des mesures par porosimétrie au mercure (cf. annexe B - Eq. B-25) et donne des informations fondamentales sur la surface du béton dégradé disponible d'une part pour les échanges thermiques à l'interface corium/béton et d'autre part pour les mécanismes d'imprégnation/dissolution dans les matériaux poreux [188].

La Figure 4-22-A illustre l'évolution moyenne de A pour les bétons S et SC en fonction de la température. Elle montre à nouveau des différences significatives entre les deux familles de bétons. Des barres d'erreur importantes affectent les mesures pour $T = 700^{\circ}\text{C}$ en raison du nombre réduit d'échantillons analysés (2 contre 5 pour toutes les autres températures). Il apparaît que $A(\text{SC}) > A(\text{S})$ des bétons S dans toute la gamme de température étudiée. C'est la conséquence de la fraction massique plus importante de calcaire dans SC et de sa porosité plus élevée. Les points de mesure de la Figure 4-22 ont été interpolés par des paraboles. Une optimisation a été faite en incluant les barres d'erreur. Ces courbes présentent chacune un maximum avec $A_{\text{max}}(\text{S}) \approx 6.3 \text{ m}^2/\text{g}$ et $A_{\text{max}}(\text{SC}) \approx 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$. La température à laquelle surviennent ces maxima reste imprécise du fait de l'erreur sur les mesures à 700°C et du nombre limité de températures étudiées. Une diminution de A est observée pour des températures élevées qui peut être attribuée à la densification des bétons suite à la déshydratation des feuilles de CSH.

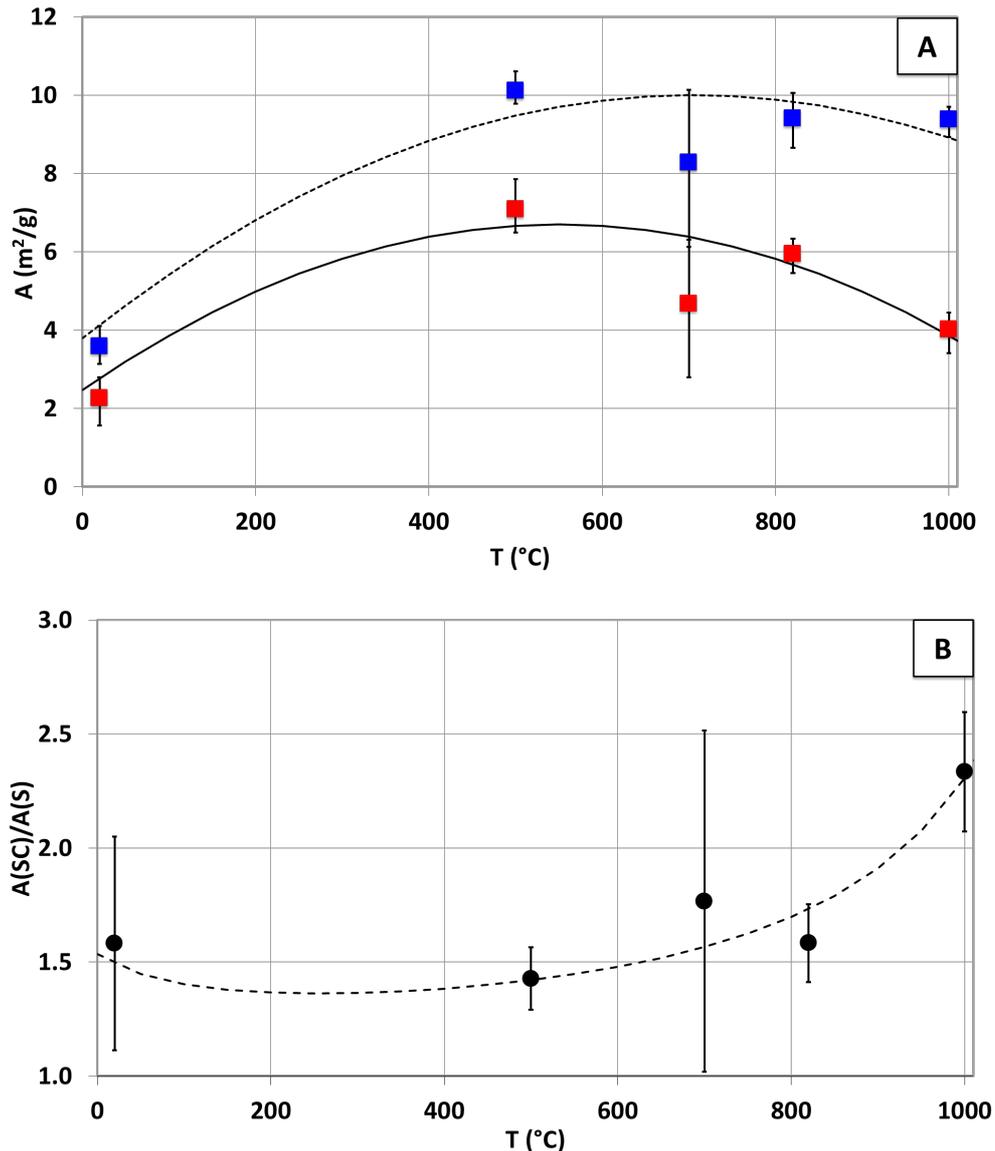


Figure 4-22 A : Surface spécifique en fonction de la température pour les bétons SC (bleu) et S (rouge). Les lignes résultent d'une interpolation quadratique. **B :** rapport de surface spécifique $A(SC)/A(S)$.

Le rapport $A(SC)/A(S)$ est illustré dans la Figure 4-22-B. Il est supérieur à 1,5 et augmente jusqu'à 2,3 pour $T=1000^{\circ}\text{C}$. Dans les milieux poreux, la surface spécifique détermine la cinétique des échanges (thermique et dissolution) et les propriétés des écoulements à l'intérieur du matériau. Ce facteur 2.3 entre bétons S et SC pourrait être à l'origine de l'ablation deux fois plus importante des bétons SC que des bétons S dans les expériences VULCANO-ICB. Si la connaissance de la microstructure et de la composition des bétons est indispensable pour comprendre ces expériences, il est nécessaire d'examiner dans ce contexte le détail des cinétiques réactionnelles et notamment des flux gazeux produits lors de leur chauffage. Cinétique chimique et microstructure poreuse sont donc deux approches qui doivent rester couplées.

Un scénario qui pourrait donc être invoqué pour expliquer la moindre résistance des bétons SC dans les expériences VULVANO-ICB est leur capacité à produire un dégazage plus efficace de l'eau et du dioxyde de carbone. La perte de résistance mécanique

résultant de ce dégazage se produirait pour des températures inférieures et déclencherait en conséquence une désagrégation à des températures plus faibles que dans le cas de bétons S. Comme la production de gaz survient à toutes les échelles spatiales des bétons lorsqu'ils sont chauffés, ce scénario soulève la question de la contribution effective des micropores aux flux massiques. Ces pores ne sont en effet pas accessibles par porosimétrie au mercure et n'ont donc pas pu être étudiés dans cette thèse. Des mesures BET pourraient aider à répondre à cette question et constituer naturellement l'une des perspectives de ce travail.

4.4. Conclusion

Ce chapitre a été divisé en trois sections, chacune s'est attachée à décrire les modifications des bétons S et SC lorsqu'ils sont soumis à des contraintes thermiques. La première section a été consacrée aux analyses thermogravimétriques. Elle a tout d'abord rappelé l'état des connaissances des phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans les bétons lorsqu'ils sont soumis à différentes températures. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées séparément sur la pâte de ciment et sur les granulats. Ces analyses ont montré des comportements spécifiques de ces deux composants majeurs des bétons. La perte de masse de la pâte de ciment est déclenchée dès les basses températures en raison de l'évaporation de l'eau libre, l'eau liée, la déshydratation et la décomposition des hydrates. Les granulats, quant à eux, ont montré une stabilité thermique jusqu'à des températures voisines de 600°C. Pour $T > 600^\circ\text{C}$, l'expansion thermique des granulats siliceux, due à la transition du quartz- α en quartz- β , et l'expansion thermique des granulats calcaires suite à leur décomposition en chaux et dioxyde de carbone, ont généré une perte de masse importante. Dans un deuxième temps des analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires sur des bétons S et des bétons SC. Les thermogrammes obtenus ont permis d'identifier les domaines de températures suivants :

1. **D₁** : ce domaine correspond aux températures qui sont comprises entre $30^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$. La faible perte de masse observée dans ce domaine est attribuée à la perte de l'eau libre et de l'eau liée. Les pertes de masses sont de l'ordre de 2% pour les deux types de bétons
2. **D₂** : ce domaine correspond aux températures qui sont comprises entre $400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$. Des pertes de masse de 1% sont détectées pour les deux types de bétons du fait notamment de la décomposition de la portlandite.
3. **D_S** : ce domaine compris entre $500^\circ\text{C} < T < 720^\circ\text{C}$ ne concerne que les bétons S qui subissent ici une perte de masse de 3%. Elle est attribuée à l'apparition des fractures qui suivent l'expansion thermique des granulats siliceux. Notons que ce n'est pas l'expansion thermique des granulats en soit qui provoque la perte de masse, mais le dégazage (CO_2 et H_2O vapeur) à travers les fractures.

4. **D₃** : ce domaine correspond aux températures $T > 720^\circ\text{C}$ et concerne les deux types de bétons, mais surtout le béton SC du fait de la décomposition du CaCO_3 dont la teneur est plus importante. Cette décomposition provoque des pertes de masse de l'ordre de 3% et 16% pour les bétons S et SC respectivement.

Tous les phénomènes mis en jeu lors de la montée en température coexistent (cf. Chapitre 2 - §2.2.3.1). C'est la raison pour laquelle la perte de masse est continue dans les thermogrammes. Au total, à la fin de l'analyse (c'est-à-dire lorsque la température atteint 850°C), le béton **S** a perdu **11%** de sa masse initiale et le béton **SC 28%**. Cette différence est la conséquence de la teneur plus importante en CaCO_3 dans les bétons SC.

La deuxième section de ce chapitre s'est concentrée sur les pertes de masse obtenues par pesées directes. Elles s'avèrent différentes des pertes de masse mesurées par ATG. En effet, aux faibles températures ($T < 200^\circ\text{C}$), elles diffèrent d'un facteur 10. Cet écart tend à se réduire avec la température mais reste malgré tout d'un facteur 3 à $T = 820^\circ\text{C}$. Les conditions expérimentales différentes entre les deux techniques sont à l'origine des écarts détectés.

Finalement, la dernière section a été consacrée aux expériences par porosimétrie au mercure. Un état de connaissances sur la structure poreuse des bétons (les différents types et tailles de pores rencontrés) ainsi que sur leur évolution avec la température a d'abord été présenté. Une évaluation des volumes poreux, de la porosité, des densités absolues et apparentes ainsi que de la surface d'échange des deux familles de bétons en fonction de la température a ensuite été faite. Les mesures des volumes poreux montrent qu'à température ambiante, des pores de l'ordre de 5-10 nm de diamètre sont détectés. Dans l'intervalle $300^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ une diminution de la proportion de pores de 5-10 nm est observée en faveur des pores de 25 à 75 nm de diamètres. Quand les échantillons sont exposés à $T = 700^\circ\text{C}$, la fraction de pores dans la gamme 25-75 nm diminue en faveur des pores dans la gamme 250-1000 nm. Finalement, pour $T = 800^\circ\text{C}$, la fraction de pores de diamètres 5-10 nm diminue tandis que celle dans l'intervalle 500-1000 nm augmente considérablement.

La porosité des bétons S et SC est similaire dans le domaine D_1 et est voisine de 12-13% pour les deux familles de bétons. Un écart entre les courbes est observé dans le domaine D_2 avec des porosités d'environ 18% et 25% pour les bétons S et SC respectivement. La porosité des bétons SC (40%) vaut le double de celle des bétons S (20%) dans le domaine D_3 . Dans D_3 la différence entre les porosités est constatée. Pour $T = 1000^\circ\text{C}$, elle atteint 50% (resp. 72%) pour les bétons S (resp. SC).

A température ambiante les deux familles de béton présentent des densités apparentes similaires de l'ordre de $2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Une augmentation est notée pour des températures voisines de 500°C . Pour $T > 500^\circ\text{C}$, la densité apparente diminue au fur et à mesure que la température augmente. La densité absolue, quant à elle, reste quasiment constante avec la température pour les deux types de bétons. Enfin, ce chapitre montre que les bétons SC présentent une surface spécifique deux fois plus importante que les bétons S lorsque $T = 1000^\circ\text{C}$.

5. Évaluation de la tortuosité

5.1. État de l'art

La compréhension du rôle de la tortuosité sur les propriétés de transfert d'un fluide à travers un milieu poreux est l'un des facteurs clé de nombreux procédés industriels avec des applications importantes en catalyse, dans le domaine de la séparation et de la filtration et dans la physico-chimie des ciments [189], [190]. Comme pour la porosimétrie au mercure, le principe de ces procédés repose sur la circulation d'un fluide à travers un matériau poreux. En raison des interactions entre les molécules du fluide et la surface des pores, cet écoulement peut être accompagné d'autres phénomènes tels que l'adsorption, la dissolution ou la précipitation. La porosimétrie au mercure ou l'adsorption de gaz permettent une évaluation de la surface spécifique, de la distribution de taille des pores et ou encore de la porosité. Mais ces méthodes sont basées sur des simplifications théoriques pas toujours justifiées et ne reflètent pas la complexité de la plupart des réseaux poreux constitués de chemins interconnectés de formes et de sections transversales très irrégulières.

Le chapitre 4 a permis de caractériser la porosité des bétons S et SC à différentes températures. Ce chapitre se concentre sur une autre caractéristique importante des matériaux poreux : la tortuosité. Cette grandeur donne des informations sur la structure du réseau poreux. Les pores peuvent présenter une topologie complexe, par exemple des constriction (cf. Figure 4-11) ou une connectivité plus ou moins importante avec leurs voisins, qui va déterminer, à l'échelle macroscopique, les propriétés de transport du matériau étudié. Ainsi, la circulation d'un fluide à travers un tel milieu ne sera possible que dans la mesure où il existe des chemins par lesquels l'écoulement est possible. Dans le cas le plus simple, les pores sont des cylindres parallèles, les chemins sont les lignes droites dont la longueur est alors simplement l'épaisseur de l'échantillon étudié. Dans un matériau hétérogène, comme les bétons, ces chemins peuvent se révéler complexes et la distance parcourue par le fluide s'avère bien plus longue qu'une simple ligne droite.

Les processus de transport des fluides sont souvent modélisés en appliquant des moyennes et en utilisant des lois de conservation sur un segment choisi du matériau de sorte qu'il peut être considéré comme homogène [191]. Ces équations font appel à des coefficients de transport, tels que la *perméabilité*, la *diffusivité* et les *conductivités électrique et thermique effectives* [191]. Les bétons étudiés dans cette thèse sont des systèmes dont le réseau poreux peut présenter une grande complexité. Leur réponse aux différentes sollicitations extérieures (thermiques, mécaniques, électriques) dépend non seulement de la réponse des composants mais également de l'interaction entre ces composants. C'est la raison pour laquelle ces phénomènes sont, eux aussi, d'une

complexité qui ne sera pas abordée dans ce chapitre. Ce dernier se concentre uniquement sur une estimation expérimentale de la tortuosité.

La littérature propose plusieurs définitions de la tortuosité et des interprétations dépendantes des différents champs d'applications : physique, ingénierie ou géologie, dans lesquels elle est utilisée. Nous pouvons distinguer : la tortuosité géométrique, hydraulique, diffusionnelle [192], [193], [194], [195] et électrique (cf. section 3.6.3). Suivant les champs d'application, les valeurs obtenues seront différentes alors qu'il s'agit du même paramètre physique, d'où une sérieuse difficulté dans son interprétation.

La **tortuosité géométrique**, τ_g , est définie comme le rapport entre la longueur du chemin le plus court et la longueur de la ligne droite reliant les deux points d'entrée et de sortie. La Figure 5-1 en donne une illustration avec R_1 et R_2 deux points indiquant la position des extrémités du chemin et où $L(R_1, R_2)$ est l'intégrale de contour le long du chemin (en rouge). La tortuosité géométrique s'écrit alors [196] :

$$\tau_g(R_1, R_2) = \frac{L(R_1, R_2)}{|R_1 - R_2|} \quad \text{Eq. 5-1}$$

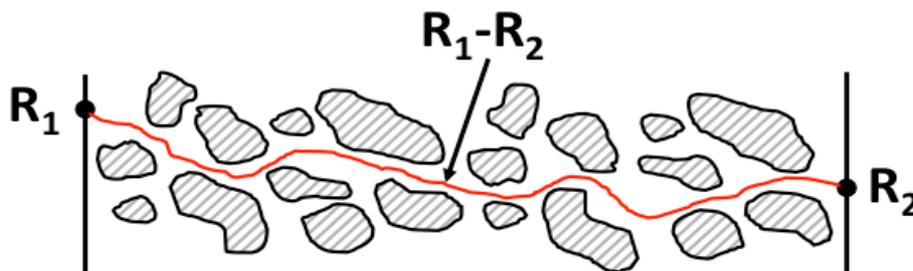


Figure 5-1: Schéma représentatif d'un milieu poreux et d'un chemin de diffusion (en rouge).

A noter ici qu'il existe une définition plus générale de la tortuosité géométrique utilisant un rapport moyenné entre la longueur des pores par rapport à la projection de ces pores dans la direction de l'écoulement [197]. C'est-à-dire le rapport entre la longueur du chemin tortueux et celle du milieu poreux selon l'axe principal de diffusion. Cette tortuosité est généralement supérieure à 1 [191].

La **tortuosité hydraulique** τ_h diffère de la tortuosité géométrique en ce sens que c'est la longueur effective du trajet pris par le fluide (L_h), plutôt que celle du trajet le plus court qui est considérée au dénominateur de l'équation 5-1 [194]. τ_h a été également définie comme le carré de l'inverse de ce rapport avec des valeurs rapportées dans la littérature comprises entre 0,56 et 0,8 [198].

La tortuosité hydraulique est utilisée davantage pour les matériaux granulaires, tels que les sables, dans lesquels la porosité intergranulaire est importante. Pour les matériaux granulaires, la surface des pores peut être calculée à partir de la taille et de la forme des grains. Dans le modèle de Kozeny, ce type de matériaux est décrit comme un faisceau de capillaires enchevêtrés de section transversale constante. Sur cette base, une équation semi-empirique a été introduite pour estimer une perméabilité qui s'écrit [199] :

$$k = \frac{\varepsilon \cdot r_h^2}{C_k} \quad \text{Eq. 5-2}$$

avec ε la porosité, C_k la constante de Kozeny et r_h le rayon hydraulique obtenu par le rapport entre le volume poreux (accessible à l'écoulement) et la surface totale des pores [200].

La tortuosité définie par Kozeny est en fait contenue dans la constante C_k de l'équation 5-2 qui s'écrit : $C_k = 32 \tau_{hK}$, où τ_{hK} est la tortuosité. C'est cette constante qui a été calculée pour différents matériaux modèles [201]. La valeur de tortuosité hydraulique est donc obtenue de manière indirecte. Dans la pratique, la tortuosité hydraulique proposée par Kozeny [199] et Carman [202] n'est pas toujours en bonne cohérence avec les mesures expérimentales à cause de la topologie des matériaux souvent trop éloignées des hypothèses. Dans cette approche, la valeur de la tortuosité est souvent sous-estimée. Pour les matériaux complexes, des adaptations ont donc été proposées [203], [204], [205]. Des approches ont ainsi été développées, par exemple pour des systèmes granulaires dans lesquels les particules ont des géométries s'éloignant de sphères et présentant une distribution granulométrique large et donc une distribution de taille de pores elle aussi large [204], [206].

Dans les matériaux poreux comme les bétons, les pores ont justement une distribution en taille large (cf. chapitre 4 - §4.3) et présentent une connectivité beaucoup plus complexe que des capillaires de section transversale régulière. Ils ont par ailleurs des parois pouvant présenter une rugosité, ce qui contribue à des pertes de charges plus importantes lorsque l'on s'intéresse plus spécifiquement aux écoulements. Il en résulte une dissipation de l'énergie plus grande notamment du fait que les lignes de courant au sein du matériau divergent et convergent en fonction de la topologie locale des pores [207], [208].

Dans une solution composée d'un fluide non réactif et de composants n'interagissant pas avec le milieu poreux (tel que le mercure), la diffusivité moléculaire apparente (D_{app}) est contrôlée par les propriétés physiques du fluide, ainsi que par la pression et la température du système. Dans les mêmes conditions, la diffusion moléculaire au sein du milieu poreux est inhibée par la présence de parois limites. Par conséquent, la diffusivité effective (D_{eff}) est réduite par rapport à D_{app} . Le rapport entre D_{eff} et D_{app} est souvent dénommé **tortuosité par diffusion** [194]. Elle sera notée τ_c dans la suite.

Dans la littérature, différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour la mesure de la tortuosité [209], [210]. Celles utilisées dans ce travail permettent d'obtenir τ_c et τ_e (cf. section 3.6.3) [124]. Cette dernière technique est basée sur les équations de Maxwell qui permettent de prédire la conductivité de suspensions de particules sphériques en fonction de la conductivité de l'électrolyte dans laquelle elles se trouvent [211]. Dans cette approche, les équations de Maxwell donnent une approximation au premier ordre de la conductivité en fonction de la porosité. La tortuosité d'une telle suspension de particules poreuses peut alors être déduite directement des mesures de conductivité [124].

5.2. Compléments pour les mesures de tortuosité

Deux techniques de mesures de la tortuosité ont été mises en œuvre. La première méthode donne accès à une estimation de τ_c et est déduite de la porosimétrie au mercure, la seconde permet une estimation locale de τ_e et nécessite des travaux préparatoires d'imagerie.

5.2.1. Tortuosité par porosimétrie au mercure τ_c

Les valeurs de τ_c sont estimées à partir des mesures de porosimétrie au mercure et d'un modèle simplifié [212] présenté en détail dans l'annexe E. Ce modèle simplifié est basé sur les hypothèses suivantes :

- le matériau étudié est uniforme et isotrope,
- tous les pores participent à la diffusion,
- tous les pores sont assimilables à des cylindres.

Le nombre de pores, leur longueur, leur surface ainsi que leur volume sont moyennés, c'est-à-dire ramenés à une valeur considérée comme représentative du milieu étudié. Cela constitue une hypothèse supplémentaire particulièrement forte.

Dans ces conditions τ_c s'écrit [212] :

$$\tau_c = 2.23 - 1.13 V_p \cdot \rho_{app} \quad \text{Eq. 5-3}$$

Avec :

V_p : le volume poreux des échantillons mesuré par porosimétrie au mercure,

ρ_{app} : la masse volumique apparente du béton.

Cette équation est applicable dans le domaine suivant : $0.05 \leq V_p \cdot \rho_{app} \leq 0.95$.

5.2.2. Tortuosité par impédancemétrie τ_e

La tortuosité électrique τ_e , appelée aussi tortuosité topologique, est plus adaptée à l'étude des bétons car elle permet une prise en compte plus fine de leur microstructure. Elle consiste à plonger l'échantillon dans une cellule préalablement remplie d'une solution électrolytique de chlorure de sodium. Le principe de la technique est présenté dans la section 3.6.3. Comme mentionnée dans le chapitre 3 (cf. §3.6.4), cette technique peut être limitée en cas de formation d'une double couche électrique en surface qui peut générer d'importants effets capacitifs et une résistance susceptible de perturber les mesures. Les propriétés de la double couche se formant au niveau de la zone de contact entre les électrodes et les échantillons (cf. Figure 3-26) dépendent de la force ionique de l'électrolyte. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Pour des concentrations importantes, celle-ci peut alors être ignorée.

Afin de déterminer la concentration à partir de laquelle les effets de la double couche deviennent négligeables, un étalonnage doit être effectué. Cet étalonnage consiste à mesurer la tortuosité d'un échantillon de béton en utilisant un électrolyte à différentes concentrations. La courbe d'étalonnage est présentée dans la Figure 5-2. La tortuosité augmente en fonction de la concentration puis elle montre une saturation pour des concentrations en chlorure de sodium supérieures à 1 mol/L avec $\tau_e \approx 4,5$. Le point rouge sur la Figure 5-2 correspond au début du plateau et donc à la concentration à partir de laquelle les effets de double couches peuvent être négligés. La valeur de [NaCl] pour les mesures de τ_e réalisées dans la suite sera donc fixée à 1 mol/L.

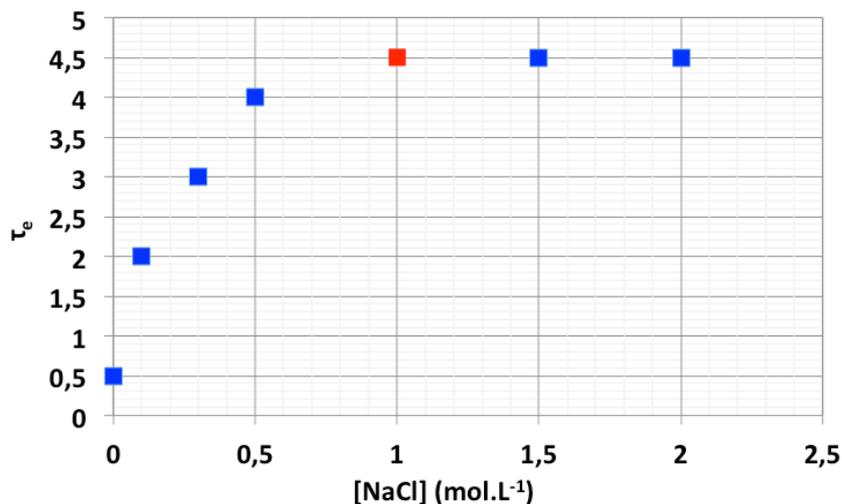


Figure 5-2: Courbe de calibration donnant la tortuosité en fonction de la concentration en NaCl de l'électrolyte pour un béton S. Le point de mesure en rouge représente la concentration à partir de laquelle les effets de la double couche peuvent être négligés

La technique d'évaluation de τ_e utilise deux électrodes de section de 20 mm². La mesure concerne donc une zone bien plus petite que la taille des échantillons étudiés. La Figure 5-3 montre l'image d'un échantillon de béton SC avec les zones de mesure (ici au nombre de 15). Chaque cercle correspond à une position des électrodes ce qui permet une mesure de la tortuosité à différentes positions. Ainsi, contrairement aux mesures réalisées à l'aide du poromercure, où seule une valeur moyenne de la tortuosité est obtenue, les mesures par impédancemétrie complexe permettent d'évaluer la tortuosité localement. Cela s'avère bien mieux adapté à l'étude des bétons compte tenu de leur hétérogénéité. Une hypothèse importante consiste toutefois à supposer que les valeurs mesurées ne sont produites que par la section d'échantillon entre les deux électrodes et donc que le béton dans le voisinage de cette section ne contribue pas. Cette hypothèse est difficile à vérifier car il faudrait connaître la structure des lignes de champ dans la section analysée de l'échantillon ce qui est dans la pratique impossible. Cela étant, compte tenu de la faible amplitude du potentiel appliqué (20 mV), il est raisonnable de supposer que ces effets sont, en première approximation, négligeables. Une seconde hypothèse utilisée dans la suite, et plus difficile à justifier, est que la composition de l'échantillon est invariante par translation dans son épaisseur. Cela est envisageable

pour des échantillons dont l'épaisseur serait arbitrairement petite ce qui n'est clairement pas réaliste. Ici, leur épaisseur vaut : $e \approx 5 \text{ mm}$ (cf. Figure 3-23). C'est le minimum en dessous duquel ils perdent leur tenue mécanique même à température ambiante et rendent donc les mesures impossibles. Pour ces épaisseurs, les granulats les plus grands, c'est-à-dire ceux de taille centimétrique, sont observables sur les deux faces des échantillons. Autrement dit, seuls les granulats centimétriques sont en cohérence avec cette seconde hypothèse.

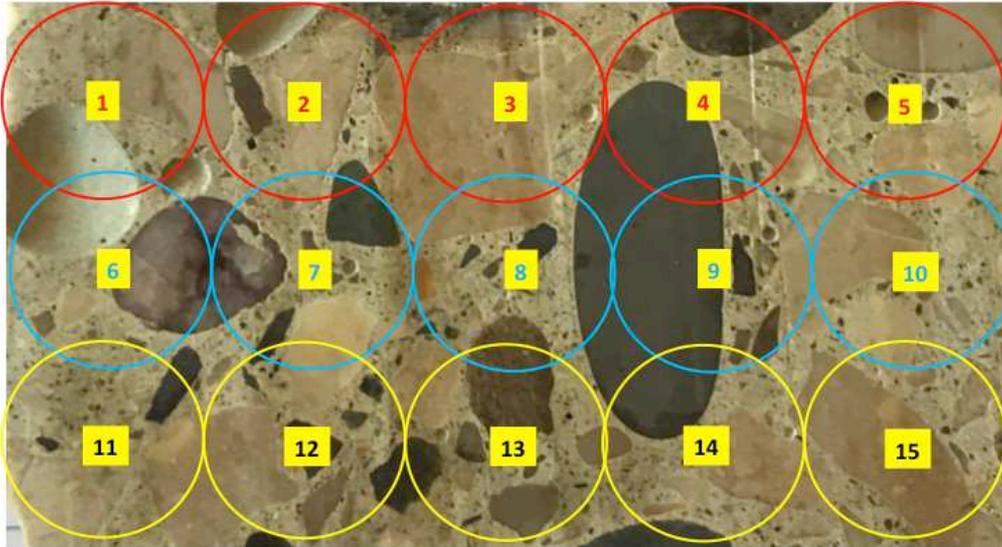


Figure 5-3: Echantillon de béton SC. Les cercles représentent la position des électrodes lors des analyses. Leur surface est celle des électrodes ($\approx 20 \text{ mm}^2$). Quinze zones différentes ont été analysées pour cet échantillon. Le diamètre de chaque cercle vaut environ 5 mm.

Une autre difficulté de mesures locales est le fait que les électrodes, bien qu'étant plus petites que l'échantillon, vont sonder des zones contenant à la fois des granulats, du mortier et du ciment, en d'autres termes des pores de différentes tailles, des ITZ et éventuellement des structures cristallisées (granulats de quartz). Chaque composé a des propriétés spécifiques, le mortier est par exemple poreux alors que le quartz est cristallin, faisant que la mesure de τ_e est a priori, tout comme τ_g , aussi une mesure moyenne.

L'intérêt de la méthode ici est qu'il est possible de photographier au préalable les échantillons et donc de distinguer les constituants du béton. La Figure 5-3 montre ainsi des granulats calcaires, des granulats siliceux et de la pâte de ciment. Les granulats calcaires apparaissent sous un aspect de couleur ocre et les siliceux regroupent deux familles de granulats : des granulats noirs et des granulats blancs (quartz). Cela a été vérifié en plongeant cet échantillon dans de l'acide chlorhydrique à 37% pendant 5 minutes. Le résultat est présenté dans la Figure 5-4-B. Les granulats de calcaire se sont décomposés et ont laissé des cavités correspondant à leur empreinte initiale (cf. flèches sur la figure) tandis que les granulats siliceux sont restés intacts. Le béton a lui aussi été attaqué mais cela n'est pas clairement observable sur cette image. Il est donc possible ici d'identifier les composés des bétons et donc d'en faire une cartographie sur un simple critère optique de couleur.

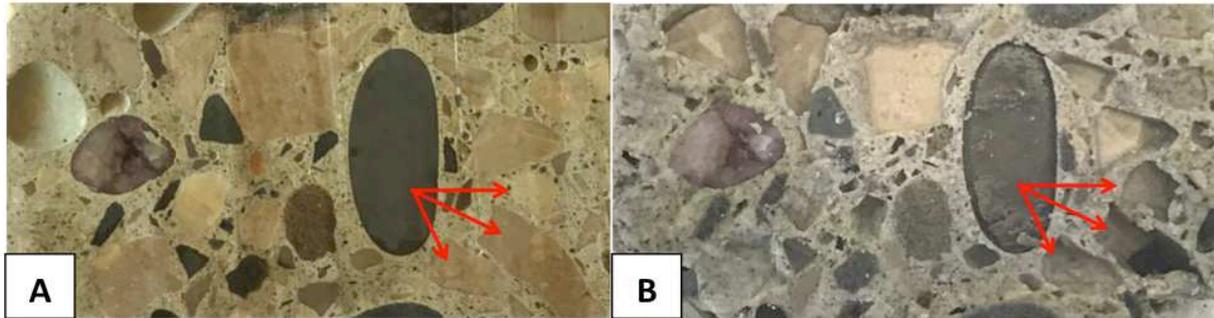


Figure 5-4: A (resp. B) échantillon de béton SC avant (resp. après) traitement dans un bain de HCl. L'échantillon est le même que celui de la Figure 5-3

La Figure 5-5 montre l'identification des composés après seuillage de l'image de la Figure 5-3 par un script développé avec le package gnuplot^a. Le jaune correspond au mortier, le noir au calcaire et le rouge à la silice. L'agrandissement montre globalement un bon niveau de qualité du traitement de l'image. Une limitation importante toutefois est la difficulté de bien séparer le calcaire des granulats de quartz. Ces derniers présentent en effet des couleurs souvent assez proches de celles du calcaire. Un traitement plus poussé des images, notamment par une reconnaissance de la forme des granulats, permettrait de résoudre ce problème mais cela ne modifierait pas de manière significative le résultat des mesures de tortuosité.

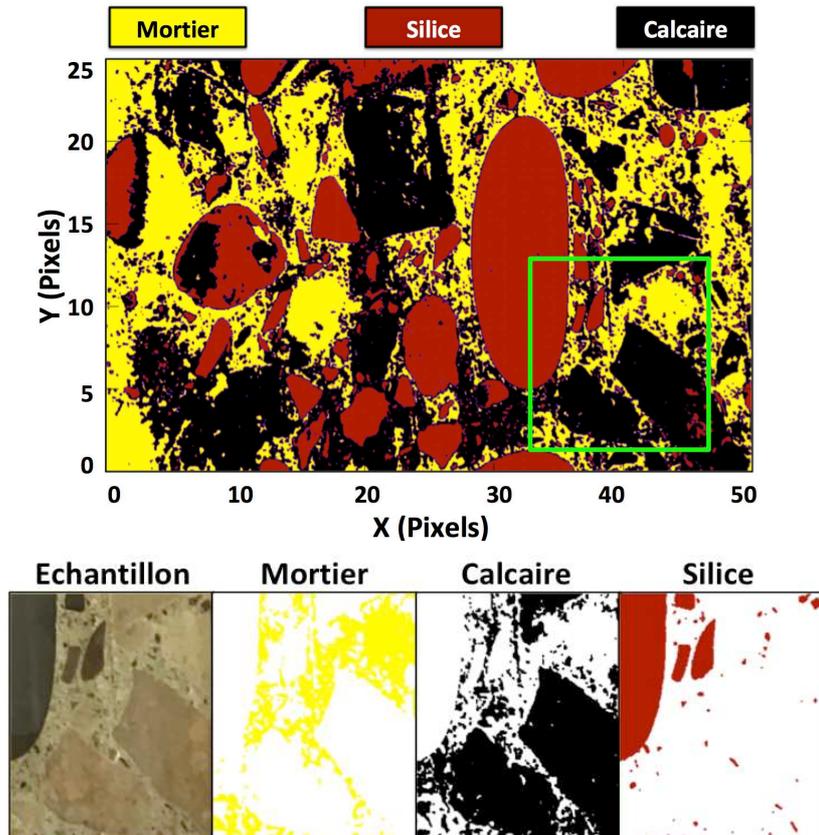


Figure 5-5: Béton SC- En haut : Identification des composés de la Figure 5-3 après seuillage. En bas : Agrandissement et compositions dans le domaine délimité par le carré vert.

^a <http://www.gnuplot.info/>

Les cartographies permettent de comparer les pourcentages des composants dans les échantillons avec ceux des bétons présentés dans l'annexe A. La Figure 5-5 donne par exemple les pourcentages volumiques suivants : 19% de silice, 59% de calcaire et 22% de mortier. Ces pourcentages diffèrent de la composition des bétons SC qui donnent respectivement 20% de silice, 46% de calcaire et 34% de mortier (fractions volumiques avec une densité de béton d'environ 2,175 g/cm³). Cette différence entre pourcentages peut être attribuée à l'hétérogénéité des bétons, certaines sections sont en effet plus riches en silice, calcaire ou mortier que d'autres. De plus, la taille des granulats joue un rôle important dans la différence entre ces pourcentages. Cela étant, il est raisonnable de considérer ici les résultats comme cohérents les uns avec les autres.

L'analyse des images permet d'apporter une correction sur l'évaluation de la tortuosité. La possibilité de réaliser des cartographies va permettre en effet de déterminer la fraction de chaque composé dans la zone de mesure et donc d'exclure les granulats de silice des mesures de tortuosité puisque leur porosité est considérée comme nulle. La valeur mesurée de τ_e est donc dans la suite corrigée en la pondérant par la fraction volumique de mortier dans la zone de mesure. Elle ne prend donc une valeur finie que dans la zone occupée par du mortier.

Pour une zone de mesure donnée (cf. cercles Figure 5-3) on sait que $\tau_e = \varepsilon \times M_e$ où M_e est la valeur mesurée par impédancemétrie (cf. membre de droite entre parenthèses de l'Eq. 3-15). Avec la possibilité de faire des cartographies et dans la mesure où les hypothèses discutées précédemment sont vérifiées, il est maintenant possible d'écrire cette équation de manière locale dans les zones où seul le mortier est présent. Il vient donc :

$$\tau_e(x,y) = \varepsilon(x,y) \times (1 + M_e) \quad \text{Eq. 5-4}$$

M_e constante lorsque le point (x,y) est dans une même zone de mesure.

$\varepsilon(x,y)$ la porosité locale. Elle vaut 14.6% pour le mortier et est supposée nulle pour les granulats.

5.3. Résultats et Discussion

5.3.1. Mesures de τ_c

La Figure 5-6 représente la variation de τ_c des bétons S (en rouge) et SC (en bleu) en fonction de la température. Pour chaque température, cinq mesures sont effectuées. Les tortuosités des deux bétons S et SC suivent l'évolution suivante :

- voisines avec $\tau_c \approx 2$ tant que $T < 500^\circ\text{C}$
- puis chutent à $\tau_c \approx 1,6$ lorsque $T = 1000^\circ\text{C}$.

Pour $T = 500^\circ\text{C}$, la porosité du béton SC est plus grande de presque 30% que celle du béton S à $T = 500^\circ\text{C}$ (cf. Figure 4-19). Il serait naturel que cela se traduise par une différence dans les valeurs de τ selon que le béton soit S ou SC. Mais les valeurs de τ_c apparaissent plutôt faibles au regard de l'hétérogénéité des bétons plusieurs fois décrite

dans ce manuscrit. Cet effet devrait de plus s'accroître dans le domaine des hautes températures.

La définition de τ_c (cf. Eq. 5-3) fait intervenir le volume poreux et la densité apparente des bétons. La Figure 4-20 montre que la densité apparente diminue avec la température ($\rho_{app} \approx 2,3 \text{ g/cm}^3$ pour $T=20^\circ\text{C}$ et $\rho_{app} \approx 1 \text{ g/cm}^3$ pour $T=1000^\circ\text{C}$) alors que le volume poreux augmente avec la température (cf. Figure 4-17). La variation de ces deux paramètres avec la température est donc opposée mais tout se passe ici comme si seule la variation de la densité apparente pilotait l'évolution de la tortuosité avec la température.

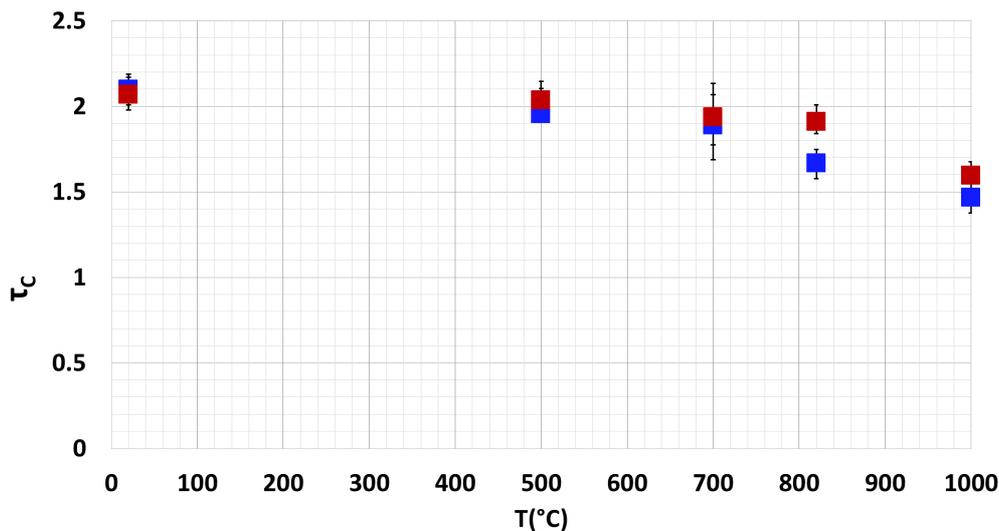


Figure 5-6: Variation de la tortuosité d'un béton S (en rouge) et d'un béton SC (en bleu) en fonction de la température

Dans la pratique, pour un matériau donné tortuosité et porosité sont deux grandeurs indépendantes. Une même porosité peut en effet présenter des réseaux poreux ayant des tortuosités complètement différentes. Ce point montre que la définition de la tortuosité τ_c ne peut pas être appliquée de manière systématique et qu'une définition plus adaptée aux bétons est nécessaire.

5.3.2. Mesures de τ_e

La technique de mesure de la tortuosité électrique τ_e consiste à positionner l'échantillon entre deux électrodes (cf. Figure 3-23) entre lesquelles il est comprimé pour assurer un contact électrique suffisant. Cela implique que l'échantillon présente une résistance mécanique suffisante et ne s'effrite dans l'analyseur Solartron (cf. Figure 3-24). Les lames de béton utilisées sont en effet maintenues fixes par les électrodes et mises en compression par une molette permettant leur immobilisation (cf. Figure 3-25). Des lames de béton de 5 mm d'épaisseur, comme celles utilisées ici, sont d'une grande fragilité et ne résistent pas toujours à la pression exercée même pour des bétons non traités thermiquement. Cette condition rend impossible l'analyse d'échantillons ayant été exposés à des températures supérieures à 150°C . C'est la raison pour laquelle, le

choix qui a été fait ici consiste à mesurer τ_e uniquement pour des échantillons n'ayant pas subi des traitements thermiques préalables. Malgré ces conditions opératoires contraignantes, trois échantillons de béton S et trois de SC ont pu être analysés.

L'équation 3-15 fait apparaître le terme $\frac{dR_e}{dL}$, il correspond à la pente de la courbe exprimant la variation de la résistance de l'électrolyte (seul) en fonction de la distance entre les électrodes. Cette pente est facilement mesurable et vaut 0,79 Ω/m .

La Figure 5-7 illustre la démarche suivie pour la détermination locale de la tortuosité. L'échantillon utilisé est siliceux, noté $S\tau_1$. L'image de l'échantillon (Figure 5-7-A) est d'abord analysée pour identifier le mortier. C'est ce qu'illustre la Figure 5-7-B. Les mesures de tortuosité sont présentées dans la Figure 5-7-C où les positions des électrodes montrent des zones de superposition. Lorsque cela est le cas en un point de l'échantillon, les valeurs mesurées sont simplement moyennées. La Figure 5-7-D donne la valeur de $\tau_e(x,y)$ (cf. section 5.2.2). Dans cette dernière figure, les granulats apparaissent en noir car leur tortuosité diverge. Seul le mortier présente une tortuosité finie avec des valeurs dépendantes de la position (x,y) . La valeur de $\tau_e(x,y)$ varie entre 5 et 130. La zone de mesure la plus tortueuse est centrée sur $(x,y) \approx (25 \text{ mm}, 12 \text{ mm})$ et la moins tortueuse sur $(x,y) \approx (45 \text{ mm}, 6 \text{ mm})$. Une inspection détaillée de l'image de l'échantillon montre que la tortuosité est grande (resp. petite) lorsque la fraction de granulats dans la zone de mesure est grande (resp. petite). Cette observation est vraie pour les six échantillons étudiés.

Cela n'explique toutefois pas les écarts de plusieurs ordres de grandeurs observés dans la valeur de τ_e . Une explication est probablement l'hétérogénéité des échantillons et leur épaisseur trop importante (5 mm). Une cartographie de l'autre face de l'échantillon de la Figure 5-7 aurait probablement permis d'affiner les mesures en corrélant les compositions observées de part et d'autre. Cela aurait eu l'avantage de réduire la perturbation des mesures par les inhomogénéités de composition dans son épaisseur. Il n'a pas été possible de réaliser ce travail dans le cadre de cette étude. Mais la méthode semble prometteuse et mériterait être développée plus dans le futur.

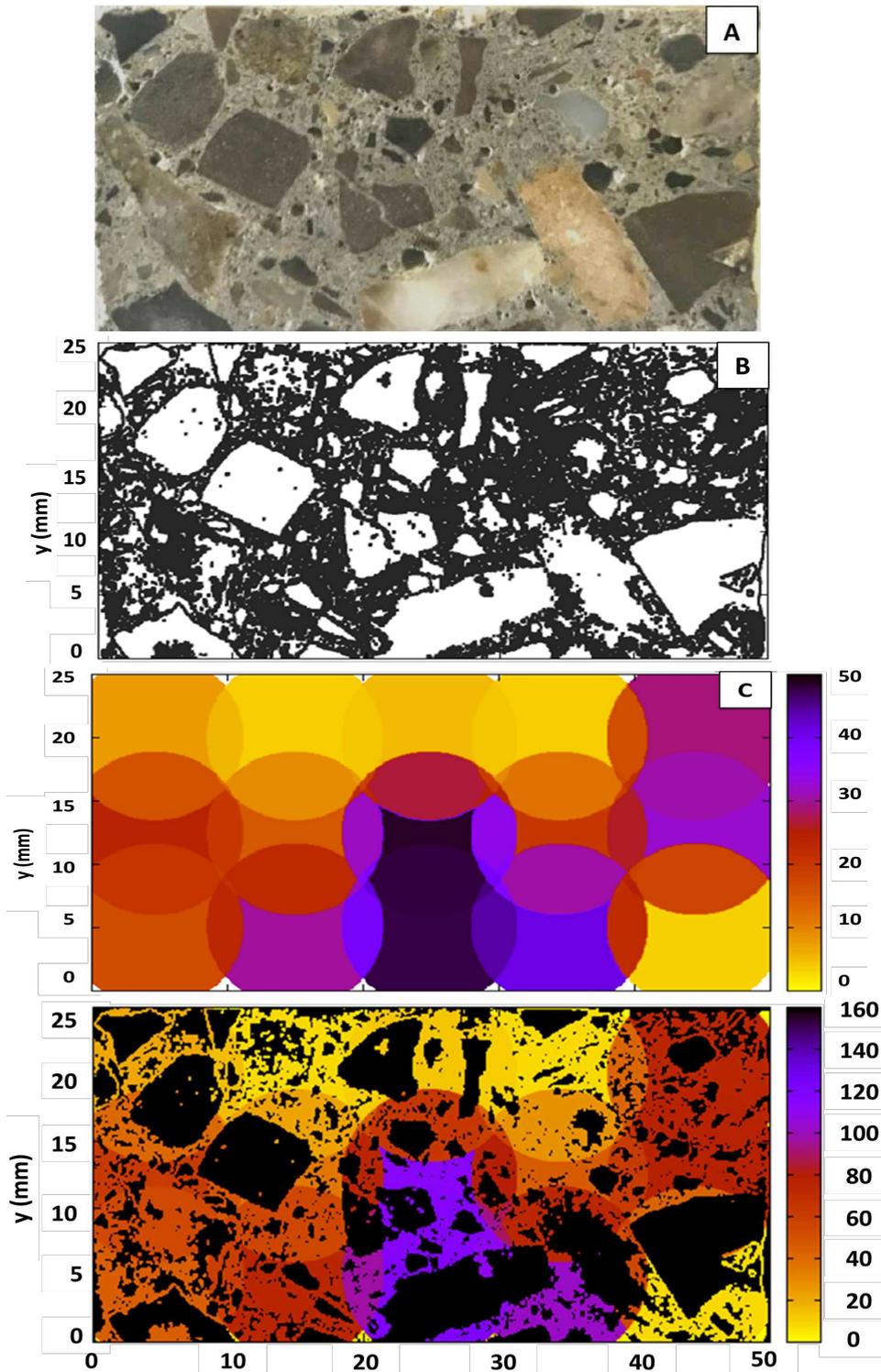


Figure 5-7: Tortuosité d'un échantillon S_{τ_1} . **A :** image de l'échantillon. **B :** masque correspondant au mortier. **C :** position des électrodes et valeurs mesurées de τ_e . **D :** tortuosité en fonction de la position sur l'échantillon. Les codes de couleur donnent la valeur de τ_e .

Dans la suite, seule la tortuosité moyenne, notée τ_e , est discutée. Elle est obtenue en moyennant les valeurs de $\tau_e(x,y)$ sur toute la surface de l'échantillon occupée par le mortier. Pour l'échantillon S_{τ_1} (Figure 5-7), il vient $\tau_e \approx 31\%$. Cette valeur est importante et constitue une signature d'un réseau poreux complexe.

Une question importante ici concerne l'influence du seuillage utilisé pour la construction du masque du mortier. Dans le cas de l'échantillon S_{τ_1} (Figure 5-7-A), le niveau de gris moyen est fixé à 110 et 15 niveaux de part et d'autre de cette moyenne ont été pris en compte. Autrement dit, le mortier est décrit de manière satisfaisante par l'ensemble des niveaux de gris dans l'intervalle 110 ± 15 en codant l'image originale (Figure 5-7-A). On note pour cela par Δ la différence entre le niveau de gris le plus grand (ici $110+15$) et le plus petit (ici $110-15$). Ce paramètre est déterminant car s'il est trop petit le mortier ne sera pas identifié en totalité dans les masques alors que s'il est trop grand, en plus du mortier, d'autres composés seront capturés et identifiés par erreur, comme étant du mortier. Le compromis pour S_{τ_1} , et pour tous les autres échantillons, a consisté à choisir $\Delta=30$ (cf. Figure 5-7-B). Cette valeur permet d'optimiser la quantité de mortier détectée et de pallier à la qualité limitée du contraste des images.

La Figure 5-8 montre la variation de la porosité et de la tortuosité moyennes de S_{τ_1} en fonction de Δ . Comme prévu, elles montrent un comportement croissant puisque plus Δ est grand, plus la proportion de mortier (supposée) identifiée sera grande. Cette figure montre aussi que c'est pour $\Delta=30$ que la valeur de ε est la mieux en cohérence avec les valeurs mesurées $\varepsilon \approx 14.6\%$ qui est en bonne cohérence avec celle obtenue par porosimétrie au mercure ($\approx 14\%$) (cf. Figure 4-19).

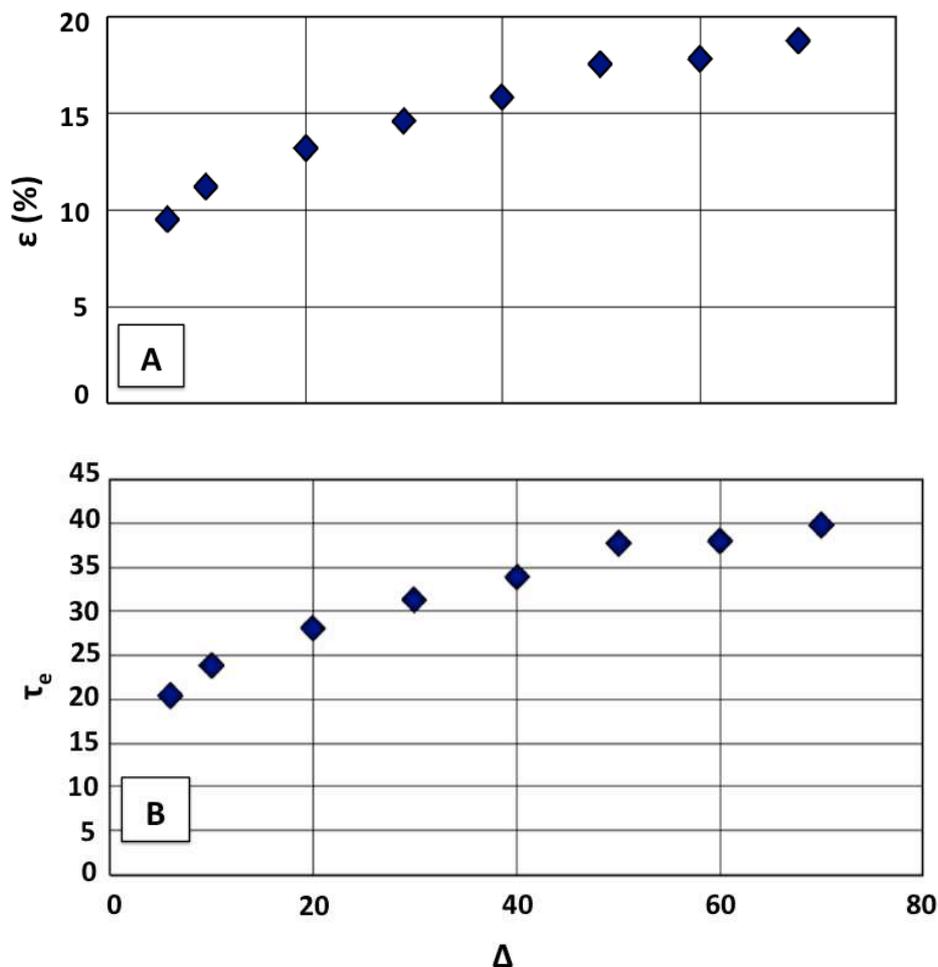


Figure 5-8: A (resp. B) Variation de la porosité (resp. de la tortuosité) mesurée pour S_1 en fonction de Δ Béton S.

Le bilan des mesures sur les six échantillons étudiés dans cette section est donné dans les Tableau 5-1 et Tableau 5-2. Une porosité de $13.5\pm 0.8\%$ (resp. $13.4\pm 1.0\%$) est obtenue pour les trois échantillons de béton S (resp. SC).

Ces valeurs démontrent le bon niveau de précision et la bonne reproductibilité de la technique d'imagerie utilisée pour l'évaluation de la porosité des échantillons. Les résultats sont en revanche moins précis pour la mesure de τ_e .

- pour les échantillons de bétons S, $\tau_e=26.0\pm 6.3$.
- pour les échantillons de béton SC, $\tau_e=28.7\pm 1.6$.

Echantillon	ε (%)	τ_e
S τ_1	14,66	31,29
S τ_2	12,72	25,84
S τ_3	13,15	21,00
Moyennes	13,51	26,04

Tableau 5-1: Porosité et tortuosité électrique des échantillons S

Echantillon	ε (%)	τ_e
SC τ_1	12,82	27,10
SC τ_2	14,45	29,39
SC τ_3	13,02	29,67
Moyennes	13,43	28,72

Tableau 5-2: Porosité et tortuosité électrique des échantillons SC

Les valeurs élevées de tortuosité figurant dans les Tableau 5-1 et Tableau 5-2 mettent en évidence la complexité du réseau poreux des deux familles de bétons S et SC. La tortuosité dépend fortement des propriétés des composants du béton telles que la taille des granulats et leur agencement dans le béton. La présence des granulats, qui présentent une tortuosité infinie, favorise **la discontinuité** du réseau poreux. Ceci conduit globalement à une augmentation de la tortuosité et donc à une diminution de la perméabilité [213].

La zone de transition interfaciale (ITZ) semble jouer un rôle prépondérant dans les phénomènes de transport du fait de sa grande porosité. Plus les granulats sont volumineux, plus cette zone est épaisse, poreuse et donc perméable [214], [215]. Etant donné la taille importante des granulats par rapport à celle des échantillons analysés (cf. Figure 5-7-D), l'ITZ peut avoir été endommagée ce qui peut potentiellement fausser les mesures. Bien que les granulats calcaires présentent une porosité plus importante que les granulats S, la tortuosité des bétons SC est plus élevée que celle des bétons S, ce qui veut dire que les granulats calcaires semblent plus résistants à la migration des ions.

5.4. Conclusion

Dans ce chapitre une évaluation de la tortuosité relative à la diffusion dans un milieu poreux τ_c et de la tortuosité électrique τ_e est effectuée.

La première approche permet de calculer la tortuosité en supposant des pores cylindriques. Elle dépend de deux paramètres : le volume poreux et la densité apparente. Malgré la porosité différente (facteur 2) des deux bétons avec l'augmentation de la température, τ_c demeure quasiment invariable sur toute la gamme de température avec des valeurs comprises entre 1,5 et 2. Cela indique que τ_c n'est pas un paramètre pertinent pour les bétons S et SC, les hypothèses sur la forme des pores étant trop fortes.

La tortuosité électrique τ_e , n'impose aucune hypothèse sur la forme des pores. A volume poreux identique, le béton SC ($\tau_e = 28,72$) présente une tortuosité électrique légèrement supérieure au béton S ($\tau_e = 26,04$). Ce résultat démontre l'existence d'un réseau poreux interconnecté complexe pour les deux familles de bétons. Mais le faible écart entre les tortuosités obtenues et surtout les incertitudes élevées demandent la réalisation d'expériences complémentaires. C'est l'une des perspectives possibles de ce travail.

6. Interaction métal-béton

Le chapitre 4 a montré comment les bétons étudiés dans ce manuscrit pouvaient se trouver profondément transformés lorsqu'ils étaient soumis à des élévations importantes de la température. Les différences observées entre un chauffage progressif, comme celui des expériences d'ATG (cf. § 4.1), et une calcination des échantillons placés directement dans un four (cf. § 4.2) ont permis de discuter des différents mécanismes de dégradation mis en jeu. Dans les expériences VULCANO-ICB les bétons subissent des gradients de température de l'ordre de 1000°C par centimètre en avance du front de dissolution. Dans ces zones le béton est donc dégradé thermiquement. Les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure ont mis en évidence dans ces conditions de température une augmentation importante de la porosité (cf. Figure 4-19) et de la taille typique des pores. Cette dernière passe de quelques centaines de nanomètres, à température ambiante, à des dizaines de micromètres aux hautes températures. Il a également été démontré que les deux familles de béton forment un milieu poreux aux caractéristiques différentes aux hautes températures ce qui explique probablement leur différence de comportement dans les expériences VULCANO-ICB. La porosité accrue des bétons en avance du front de dissolution peut-elle permettre le développement de phénomènes d'imbibition ? C'est cette dernière question qui va être abordée dans ce chapitre. Il se concentre sur les résultats obtenus dans les expériences d'interaction de phases métalliques ou oxydes avec les bétons S et SC.

6.1. Interaction zircone ou aciers béton- Essais PROMES

Dans la littérature, les études sur l'interaction entre un métal fondu et des bétons constitués de granulats de quartzite et/ou de calcaire ont été réalisées avec des éprouvettes cylindriques en béton, de 8 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur, immergées dans de l'acier fondu produit dans un four à induction à une température de 1600°C [216] (cf. Figure 6-1).

Une libération de gaz constitués principalement de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau a été observée, gaz dont une partie était réduite dans l'acier fondu en monoxyde de carbone et en hydrogène. La vitesse des fronts de fusion a été estimée pour les bétons à base de granulats de quartzites et de calcaire à 44 et 66 mm.min⁻¹ respectivement.

Des expériences avec de l'acier à 2600°C et cette fois des creusets en béton à base de granulats de quartzite ou de calcaire ont également été réalisées [216]. Ces creusets mesuraient 60x60x60 cm³ et présentent des cavités cylindriques de 40 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur (cf. Figure 6-2).

L'analyse des creusets après quelques minutes d'interaction entre le béton et le métal fondu a montré que l'eau et la vapeur d'eau se dégageaient à partir de fractures créées

par le choc thermique initial. Pour les bétons à base de quartzite, la température au fond du creuset a atteint 1370°C en quelques secondes et 1400°C pour les bétons à base de granulats calcaires. Ces mesures, ainsi que l'analyse post mortem des expériences, ont été utilisées pour estimer les taux d'ablation des bétons et ont permis de montrer que les bétons de quartzite et de calcaire présentaient respectivement un taux d'ablation de 30 mm.min⁻¹ et de 20 mm.min⁻¹ respectivement.

Les expériences effectuées au laboratoire PROMES à Odeillo ont consisté à faire fondre des charges d'oxyde de zirconium (ZrO₂) ou d'acier inoxydable dans un creuset en béton de type S ou SC (cf. chapitre 3 – §3.2). La configuration est donc similaire à celle de la Figure 6-2 avec toutefois des échelles plus réduites. L'utilisation de zircone pure (resp. de l'acier) a pour objectif de simuler le corium qui est en partie constitué d'oxyde de zirconium (resp. celle des métaux) lorsqu'ils sont mis en contact avec des bétons.

Cette section est divisée en quatre sous-sections. Dans la première, une brève description du four solaire et des flux thermiques est présentée. Ensuite, les expériences réalisées sont présentées suivant trois axes, chacun correspondant à une sous-section. Le premier axe a consisté à réaliser des « *essais à blanc* », c'est-à-dire sans charge et de soumettre les creusets de béton à des flux thermiques simulant le choc thermique initial lors de la coulée de corium sur le radier. Pour le deuxième axe, il s'agissait de simuler l'interaction corium-oxyde/béton en régime établi, pour ce faire la charge était constituée de poudre de ZrO₂ pure. Pour le troisième axe, il s'agissait de simuler l'interaction corium-métal /béton, pour ce faire des cylindres d'acier inoxydable 304L ont été utilisés.

Le même mode opératoire est appliqué aux éprouvettes des deux types de bétons (S et SC) et pour plusieurs échantillons pour rester représentatif.

Les flux thermiques sont du même ordre de grandeur que ceux pouvant survenir lors de l'interaction corium-béton. Enfin, les caractéristiques des charges utilisées ainsi que le plan d'expérience suivi sont détaillés dans l'annexe C.

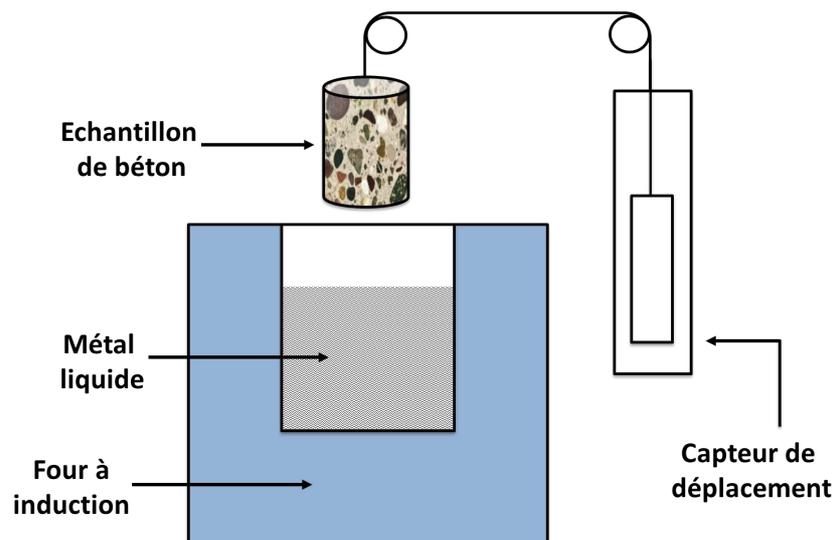


Figure 6-1: Schéma d'interaction métal fondu-béton : un cylindre de béton est immergé dans un bain de métal fondu

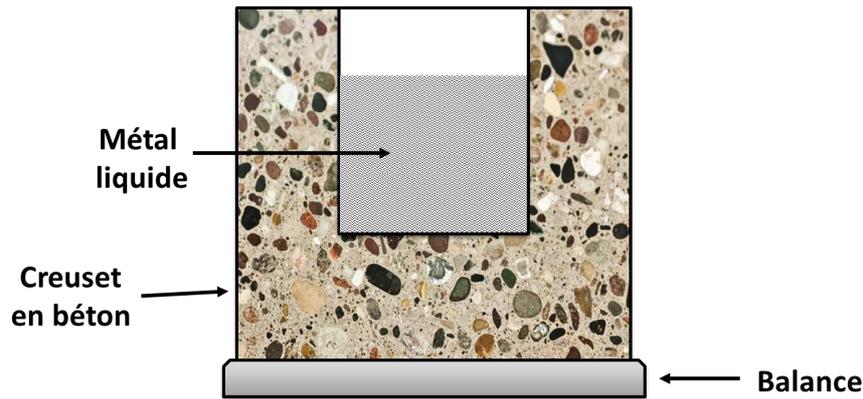


Figure 6-2: Schéma d'interaction métal fondu-béton : production de métal fondu dans un creuset en béton

6.1.1. Four solaire à concentration

Le laboratoire PROMES (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire) a été construit en 1970 à Odeillo. Un des objectifs du laboratoire est d'étudier le comportement des matériaux sous des conditions extrêmes de température. Les matériaux étudiés dans ce laboratoire appartiennent à différents types d'applications tels que les sondes des missions solaires (Solar Probe Plus de la Nasa), l'énergie nucléaire avec les réacteurs de 4^{ème} génération (GFR *Gaz-cooled Fast Reactor*) et d'autres domaines impliquant l'étude du comportement de nouveaux matériaux à haute température (UHTC *Ultra High Temperature Ceramics*).

Différents réacteurs solaires ont été développés et sont installés au foyer des différents fours solaires [217]. Pour les expériences de cette thèse, un four solaire de 2 kW a été utilisé. Le schéma de l'installation est expliqué dans le chapitre 3 - §3.2.

Les conditions météorologiques, notamment la position du soleil et la présence/absence de nuages, constituent le facteur principal dont dépend le flux solaire qui peut ne pas être constant au cours du temps. Les expériences ont ici été réalisées pendant trois jours entre 11h et 14h en septembre 2017.

La quantité de rayonnement solaire reçue par unité de surface pour une surface perpendiculaire aux rayons solaires est connue sous le nom DNI (*Direct Normal Irradiation*). Elle est exprimée en W/m^2 . La Figure 6-3 présente la DNI mesurée au cours d'une journée entière (de novembre 2012). Afin d'obtenir un meilleur rendement, il est donc conseillé d'effectuer les expériences lorsque la DNI est comprise entre 960 et 1000 W/m^2 , c'est-à-dire typiquement entre 10h et 15 h.

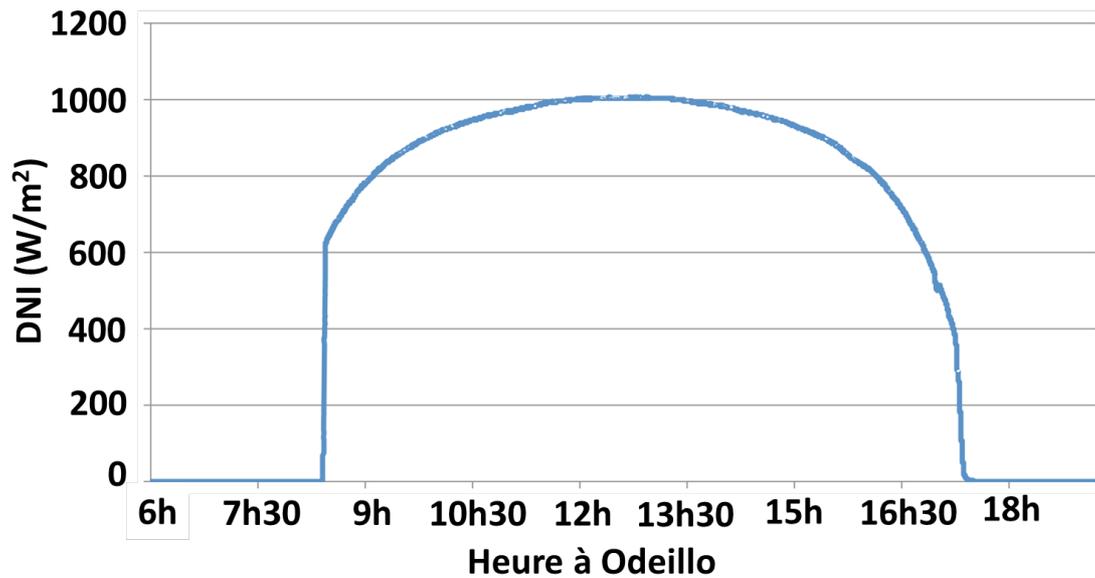


Figure 6-3: Mesure du flux solaire direct (DNI) pendant une journée de novembre 2012

L'obturateur, permettant de moduler la fraction du flux utile, est à ouverture variable exprimée en pourcents d'ouverture (%). Le flux thermique appliqué durant les essais dépend aussi de l'ouverture de l'obturateur. Malgré la variabilité du flux solaire, sa valeur suit une distribution gaussienne. Des mesures de flux ont été réalisées avec le système PÉTALES qui permet de déterminer la distribution du flux solaire concentré sur une cible afin d'étalonner le four solaire. Ces résultats sont détaillés dans [218]. Quatre flux d'éclairement sont obtenus à partir des quatre axes faisant 45° l'une avec l'autre (cf. Figure 6-4). La Figure 6-5 présente la variation du flux en fonction de la distance pour chaque ligne et montre quatre profils gaussiens. La courbe bleue sur la Figure 6-5 correspond à la moyenne des mesures. Lorsque l'ouverture de l'obturateur est à 100%, la distribution du flux solaire est donc de $15\text{MW}/\text{m}^2$ pour un $\text{DNI}=1000\text{W}/\text{m}^2$.

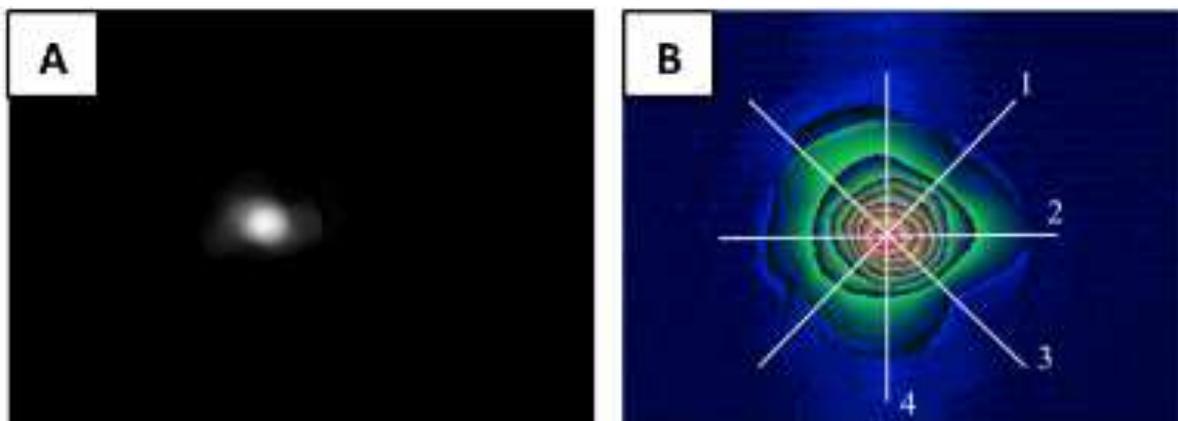


Figure 6-4: Image en niveau de gris de la cible. A : avant traitement de l'image. B : Après traitement de l'image [218]

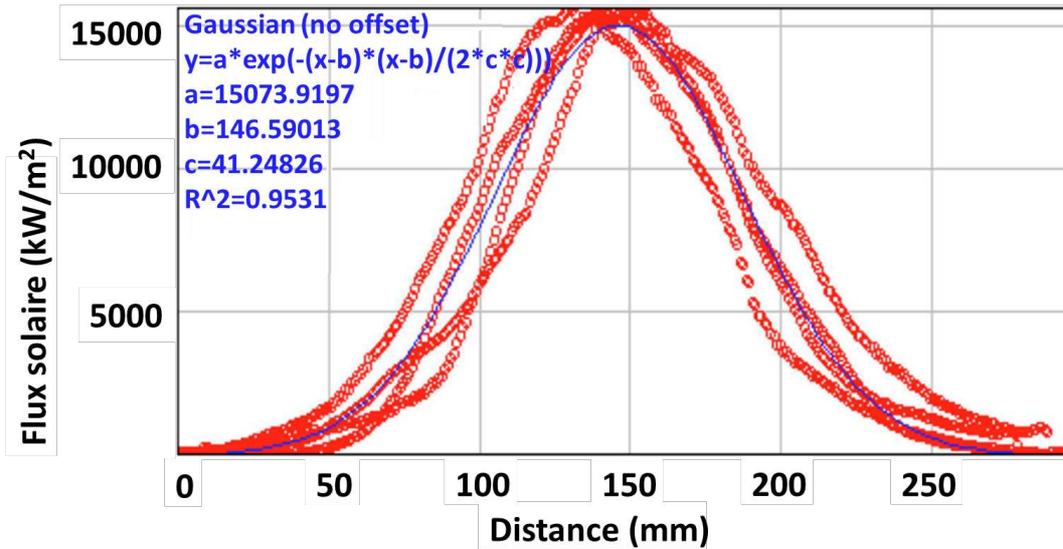


Figure 6-5: Distribution du flux solaire en fonction de la distance [218]. La courbe bleue représente la moyenne pour les quatre axes de la Figure 6-4

Les données de la moyenne calculée de la distribution gaussienne du flux solaire permettent d'estimer la variation du flux solaire en fonction de l'ouverture de l'obturateur (cf. Figure 3-9) selon un modèle COMSOL (cf. Figure 6-6).

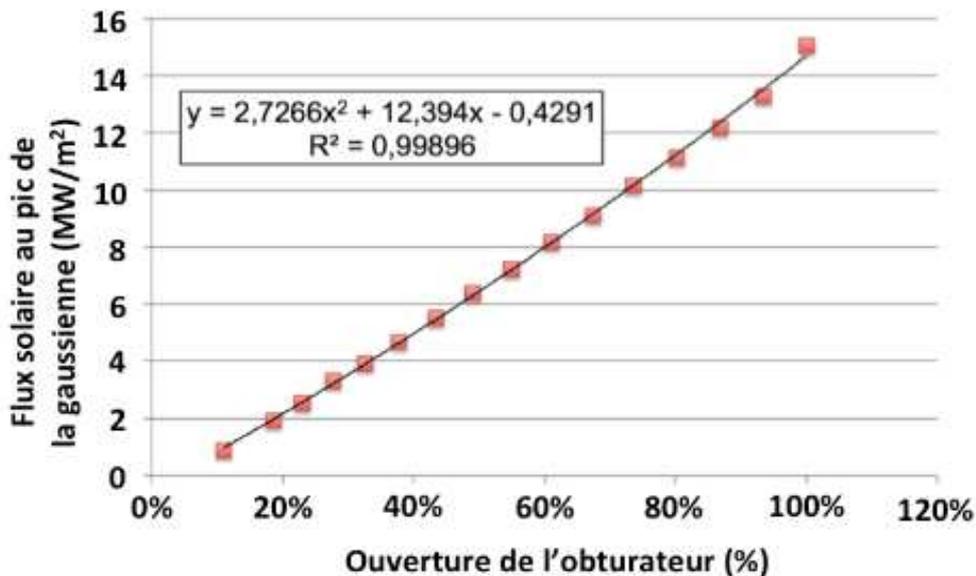


Figure 6-6: Variation du flux solaire correspondant au pic de la gaussienne en fonction de l'ouverture de l'obturateur [218]

6.1.2. Essais sans charge

Le but de ces essais est d'observer l'impact d'une montée rapide en température sur la surface libre des bétons et de comparer le comportement selon que le béton soit de type S ou SC. Cette situation est comparable au choc thermique lors d'une coulée de corium sur du béton. Plusieurs phénomènes sont attendus dans ces expériences :

- la fracturation pouvant aller jusqu'à la rupture des échantillons due au choc thermique
- le dégazage rapide d'espèces gazeuses (H_2O , CO_2)
- la fusion partielle ou totale des creusets de béton.

Des échantillons avec des creusets vides ont donc été placés sous le faisceau solaire et soumis dans les mêmes conditions à la même puissance surfacique ($DNI=1000 \text{ W/m}^2$) pendant 40 secondes avec une ouverture de l'obturateur à 60%. Le faisceau solaire est concentré au niveau du creuset. Les expériences sont interrompues sur un critère visuel lorsque qu'apparaît en surface une phase violente de vaporisation/ébullition avec risque de projection de matière sur les installations.

Les Figure 6-7 et Figure 6-8 montrent la dégradation thermique des échantillons de béton S et SC après exposition au flux thermique. Les échantillons sont initialement des cavités cylindriques régulières et calibrées de 15 mm de diamètre (cf. Figure 3-7). Après exposition au flux solaire pendant 40 secondes, ils ont été modifiés. Les résultats suivants sont obtenus :

- *pour le béton S*, un diamètre moyen du creuset en surface de 19 mm soit une augmentation de +25%,
- *pour le béton SC*, un diamètre moyen du creuset en surface de 16 mm soit une augmentation de +10%.

Associées à cette augmentation, des modifications macroscopiques sont observées avec l'élargissement et la propagation de fractures préexistantes et l'apparition de nouvelles fractures. Les bétons SC semblent plus sensibles au choc thermique que les bétons S : sur l'exemple présenté dans les Figure 6-7 et Figure 6-8, 5 fissures sont créées à partir de la surface libre du creuset de béton SC contre 1 fissure pour le béton S. L'origine de cette fracturation est l'absence d'une connectivité suffisante. L'évacuation des gaz produits par l'augmentation de température conduit à un accroissement de la pression au sein des bétons générant des contraintes mécaniques importantes. Pour rappel, la pression interstitielle peut dans ces conditions dépasser la résistance à la traction des bétons (environ 5 MPa [219]). Ces élévations locales de pression peuvent alors créer des réseaux de fractures en amont du front thermique [220], [221].

La fracturation des bétons est d'autant plus nette qu'ils sont soumis à des températures plus élevées. Les fractures sont initiées et amplifiées par différents phénomènes. Des microfissures se développent à des températures modérées (100°C à 200°C) du fait de l'élimination de l'eau. À mesure que la température augmente, la densité des fractures augmente [68], [222]. Le mécanisme d'initiation de microfissures à haute température dans le béton peut être associé à des différences de déformations thermiques entre la pâte de ciment et les granulats générées par les gradients de température locaux. À des températures supérieures à 300°C, les microfissures traversant le CSH déshydraté, à l'interface avec des agrégats et des particules de ciment anhydres, deviennent massives. Elles se développent avec la température et se

transforment en fracture (macro-fissures) pour des températures supérieures à 500°C [222]. L'évolution de microfissures en fractures est la conséquence de deux processus: les réactions de déshydratation et les déformations thermiques différenciées entre les composants du béton.

L'autre facteur à prendre en compte est la vitesse de montée en température lors du chauffage du béton. De nombreuses études expérimentales ont été menées et il a été constaté que la vitesse de chauffage peut avoir un effet considérable sur la fracturation [161], [223], [224]. Lorsque le béton est chauffé rapidement comme c'est le cas ici, un gradient thermique prononcé peut se former entre les couches de béton superficielles et volumiques. Etant donné la faible conductivité thermique des bétons, ce gradient thermique peut provoquer d'importantes fractures [219].

La fracturation des bétons n'est pas exclusivement associée à la phase de chauffage. Elle peut être également due à la phase de refroidissement [179] du fait notamment de la réhydratation du CaO qui entraîne une augmentation de volume.

Les fractures générées dans nos expériences ne génèrent aucune chute détectable de la tenue mécanique des échantillons. Elles représentent toutefois bien le premier stade d'interaction et le choc thermique associé. L'exposition a en effet été limitée dans le temps pour réduire les risques de casse des équipements du four solaire par un éventuel éclatement des échantillons.

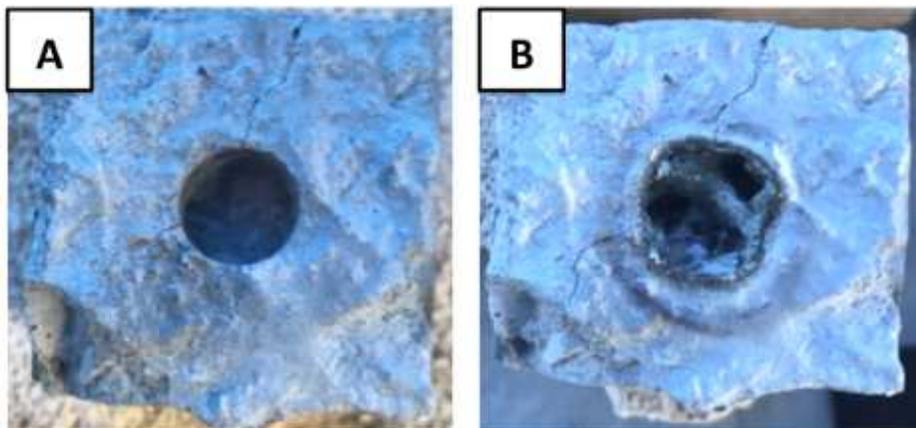


Figure 6-7: Béton S. A: Avant exposition aux rayons solaires. B: Après exposition

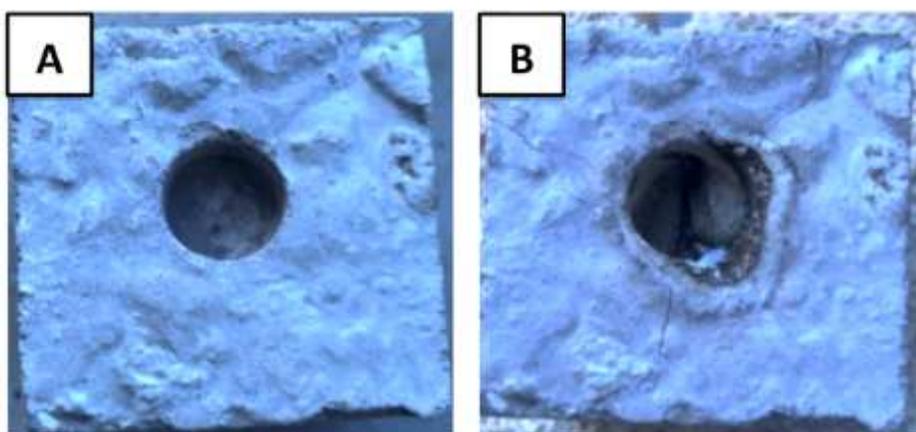


Figure 6-8: Béton SC. A: Avant exposition aux rayons solaires. B: Après exposition

La montée en température a en revanche engendré des modifications physico-chimiques importantes puisque les creusets de béton S et SC présentent en surface un aspect *fondue* et la surface est recouverte d'une phase présentant les caractéristiques d'une *phase vitreuse*, notamment au niveau de la transparence.

La conjugaison de l'évaporation de l'eau, de la décomposition des hydrates et de la déshydratation des bétons a produit un dégazage important bien visible pendant les expériences. Cela a conduit une formation rapide de plusieurs « bulles » au niveau de la surface libre du creuset et a conféré une structure en mousse lors de la solidification.

Lorsque le quartz est chauffé à des températures suffisamment élevées, des polymorphes de silice, la tridymite et la cristobalite, se forment par des transformations de phase dites de reconstruction [225] ou transitions de phase polymorphes hétérogènes de premier ordre [226]. La température de transition à l'équilibre pour la formation de la tridymite par chauffage du quartz est de 867 à 870°C [227], [228], [229] et la transition de la tridymite en cristobalite a lieu pour une température d'environ 1470°C [230]. La température de fusion de la cristobalite est d'environ 1720°C ± 10°C [230]. Cependant, dans les systèmes multi-composants caractérisés par une teneur élevée en oxydes de silicium, cette température de fusion peut descendre à 1000°C à cause de la présence d'autres oxydes, en particulier de métaux alcalins tels que K₂O et Na₂O [231], [232], [233], [234], [235].

La phase vitreuse observée dans les Figure 6-7 et Figure 6-8 est potentiellement plus abondante dans les échantillons de bétons S du fait de la quantité de silice plus importante que pour les bétons SC. Le ciment Portland CEMII/A-S 52,5N, utilisé pour la fabrication des bétons S contient des oxydes de potassium qui abaissent la température de fusion. Cet oxyde ne se trouve pas dans le ciment CEM I 52,5N utilisé pour la fabrication des bétons SC ce qui constitue une différence importante pour la formation des premières phases liquides lorsque les bétons sont portés en température (cf. Annexe A).

Cette phase vitreuse a été également observée dans la littérature lorsque des échantillons cylindriques de béton ont été exposés aux flammes d'un chalumeau oxyacétylénique à des températures pouvant atteindre 3100°C [216]. Après refroidissement, les analyses post-mortem ont montré l'existence d'un revêtement vitreux. La masse vitreuse des bétons à base de quartzite est de couleur verte, celle des bétons calcaires est également de couleur vert-olive mais pas vitreuse [216]. D'autres études ont montré que, quel que soit le type de granulats, la pâte de ciment durcie subit dans tous les cas une transformation en une phase vitreuse dès 1100-1200°C avec une conversion de chaleur de 1575 MJ/m³ pour les bétons à base de quartzite et 1125 MJ/m³ pour les bétons à base de calcite [236].

Les premières expériences de solarisation des Figure 6-7 et Figure 6-8 suggèrent qu'une phase vitreuse peut être créée initialement et former un film étanche, au moins durant les premiers instants de l'interaction avec le corium. Selon ses propriétés physiques, notamment sa viscosité et sa miscibilité avec le corium, cette phase vitreuse

va conditionner dans ces premiers instants la nature de l'interaction corium – béton et potentiellement la suite de l'interaction.

6.1.3. Interaction ZrO_2 -Béton

Cette section concerne les expériences réalisées avec de la poudre d'oxyde de zirconium (ZrO_2) en interaction avec les bétons S et SC. La zircone se présente sous forme de poudre blanche ultrafine, de haute pureté. Le remplissage du creuset a été réalisé à l'aide d'une spatule. La poudre a été compactée manuellement de façon à remplir au mieux les creusets. Environ 1,4 g sont nécessaires pour cela.

La Figure 6-9-A montre un exemple de creuset avant solarisation. La densification de cette poudre de ZrO_2 s'avère ici difficile à cause d'une faible cohésion en compression. D'importants espaces interstitiels sont donc à prendre en compte. Pour ces expériences, le volume de la porosité inter-granulaire est estimé à plus de 80% du volume de la cavité.

La température de fusion de la poudre d'oxyde de zirconium est $2710^\circ C$ [237]. Cela nécessite un temps d'exposition important, pas toujours compatible avec les impératifs de sécurité de l'héliostat. C'est la raison pour laquelle les échantillons ont été solarisés pendant au plus 150 secondes lorsque cela était possible.

La Figure 6-9 (resp. Figure 6-10) présente les états initiaux (A) et finaux (B) des creusets en béton S (resp. SC). Après exposition au flux solaire les creusets se sont agrandis de manière différente. En moyenne, les résultats suivants sont obtenus :

- *pour le béton S*, un diamètre moyen du creuset en surface de 24 mm soit une augmentation de +60%,
- *pour le béton SC*, un diamètre moyen du creuset en surface de 18 mm soit une augmentation de +20%.

Ces résultats sont cohérents avec ceux des essais sans charge des Figure 6-7 et Figure 6-8 avec un facteur 3 observé pour la dilatation entre un béton S et un béton SC et confirment que le béton S est davantage sensible aux montées en température que le béton SC dans ces conditions expérimentales.

Par ailleurs, une phase vitreuse similaire à celle observée lors des essais sans charge, apparait pour les bétons S et SC. Un bon transfert de chaleur a été possible pendant 150 secondes entre la charge et le béton qui semble avoir atteint des températures comprises entre $1300^\circ C$ et $1430^\circ C$, températures d'ablation estimées pour les bétons S et SC respectivement [16]. Les observations post-mortem des creusets ont montré que la zircone n'est que partiellement fondue. Au regard de l'interaction entre la zircone et le béton, cela limite le champ des interprétations de ces essais, puisqu'ils montrent pratiquement les mêmes phénomènes que pour les expériences réalisées sans charges de la section précédente.

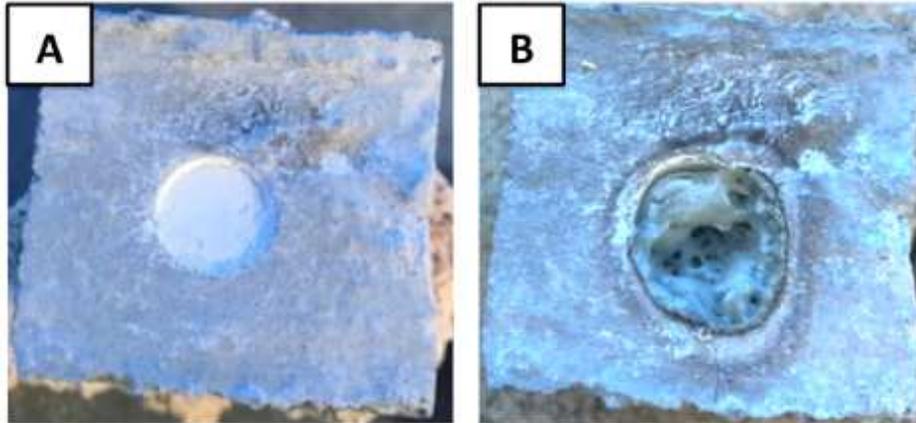


Figure 6-9: Béton S (Expérience S-14) avec une charge en ZrO_2 . A: Echantillon avant exposition. B: Echantillon après solarisation.

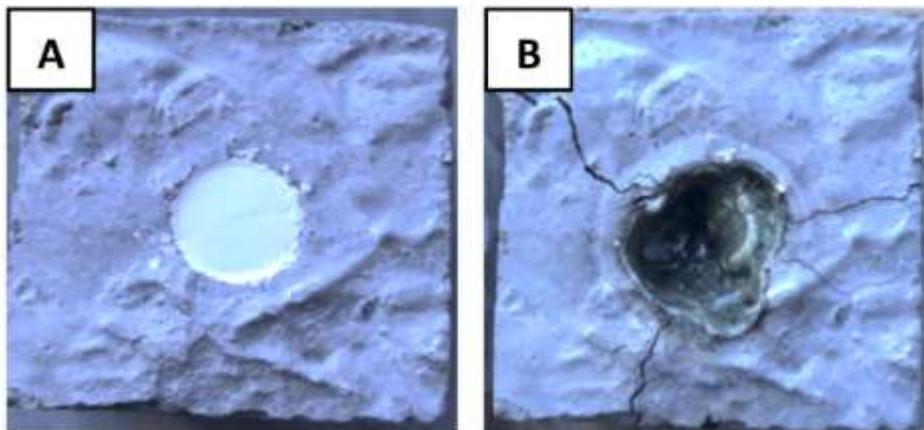


Figure 6-10: Béton SC (Expérience SC-17) avec une charge en ZrO_2 . A: Echantillon avant exposition. B: Echantillon après solarisation.

L'apparition de fractures et leur propagation à la surface des échantillons ont présenté un comportement différent selon qu'une charge de zircone soit utilisée ou non. En présence de zircone, il apparaît que le béton S développe moins de fissures que le béton SC. Ceci est observé pour toutes les expériences effectuées avec du ZrO_2 . Une explication possible pour ce comportement différent entre le béton S et le béton SC est la suivante : la présence initiale du film vitreux a pu réagir avec la zircone pour former une couche visqueuse épaisse, limitant pour les deux familles de bétons le relâchement des espèces gazeuses (CO_2 et H_2O). Dans les deux cas, le gaz a dû trouver un autre chemin préférentiel dans le béton pour s'évacuer : le béton SC éliminant une quantité plus importante de gaz que le béton S, a été soumis à plus de contraintes mécaniques et donc a été davantage fracturé que le béton S.

Les images de la Figure 6-11 montrent une reconstruction 3D obtenue après analyse par tomographie X des échantillons présentés précédemment (cf. Figure 6-9 et Figure 6-10). Le volume final de la charge d'oxyde zirconium est représenté ici en blanc ou en rose et apparaît ici bien plus petit que celui des creusets. Après sa fusion, la répartition du ZrO_2 fait apparaître de nombreux fragments et une partie plus compacte mais qui s'avère en fait creuse. Cette configuration résulte du dégazage des bétons et, comme

pour les Figure 6-7-B et Figure 6-8-B, d'une phase vitrifiée qui a été en partie projetée sur les parois du creuset et dans laquelle l'oxyde de zirconium est piégé.

Une analyse détaillée des images de la Figure 6-11 permet d'identifier les zones de béton sain et celles altérées par la solarisation et l'interaction avec la charge de zircon. Les zones dans lesquelles le béton est en contact avec l'oxyde de zirconium sont illustrées par des flèches jaunes. Des inclusions sont également visibles (flèches rouges sur la Figure 6-11-A) mais dans l'ensemble, aucune signature claire d'imbibition n'est observable. Un tel mécanisme devrait en effet se traduire ici par la présence de digitations d'oxyde de zirconium pénétrant dans des zones où le béton est sain. L'interaction zirconium-béton pour ces expériences a probablement été trop limitée dans le temps pour que ce phénomène puisse se développer.

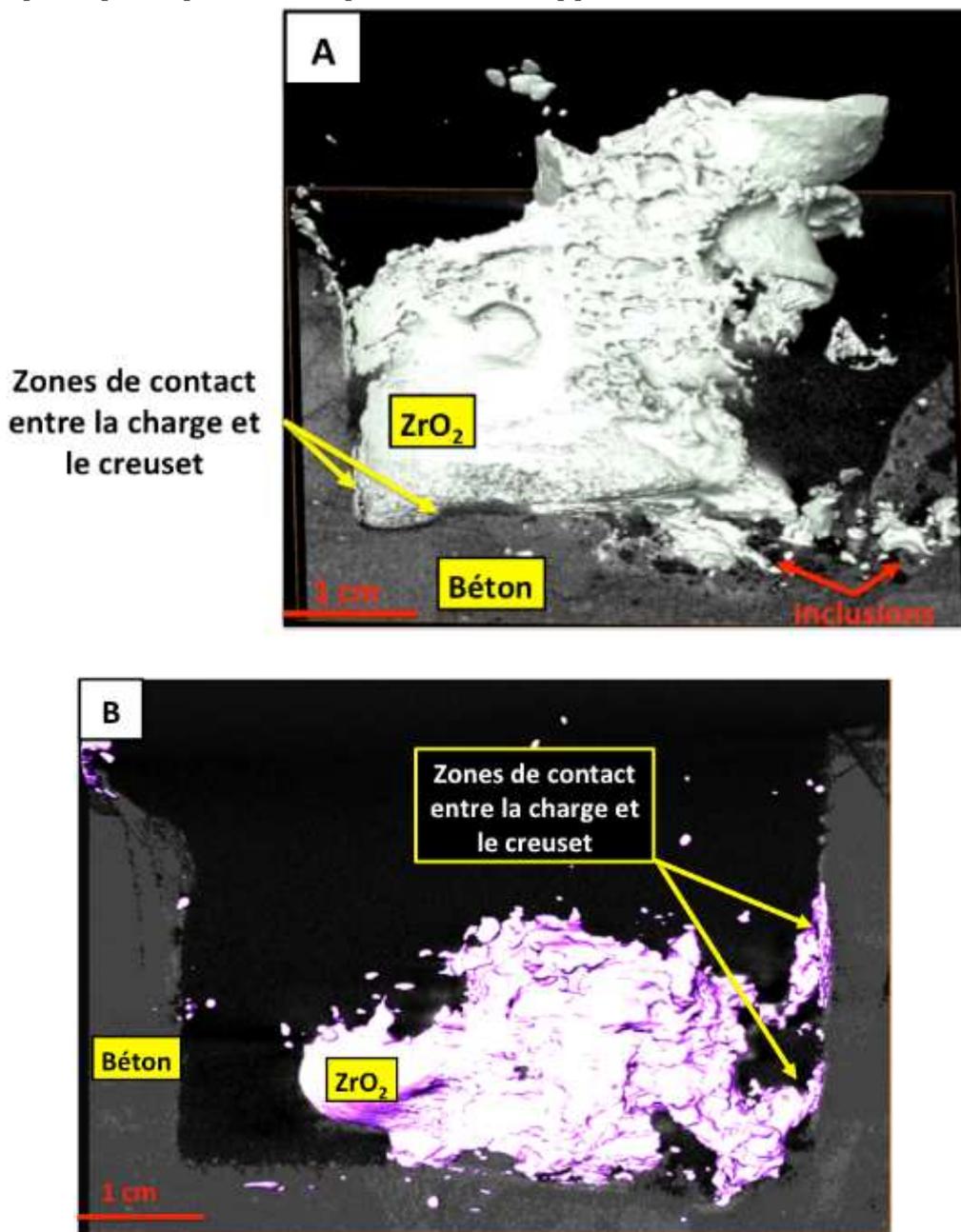


Figure 6-11: Représentation 3D de la distribution spatiale de l'oxyde de zirconium. (A) béton S, (B) béton SC

6.1.4. Interaction Acier Inoxydable – Béton

Cette section se concentre sur les expériences réalisées avec des charges cylindriques en acier inoxydable. Afin de garantir une absorption efficace de l'énergie solaire, nous avons opté pour des charges en acier inoxydable meulé. Les charges en acier utilisées pour ces expériences présentent une surface rugueuse afin de ne pas être trop réfléchissantes initialement.

La Figure 6-12-B est une photographie d'un échantillon de béton SC peu après avoir interrompu la solarisation. La charge en acier est encore en fusion et le béton montre deux fissures importantes lorsque l'on compare la Figure 6-12-A et la Figure 6-12-B. Cette image donne également une illustration du critère visuel utilisé pour l'arrêt des expériences. Peu avant l'arrêt, des projections ont commencé à survenir (cf. flèches jaunes Figure 6-12-B). Elle montre par ailleurs la difficulté à déterminer le niveau de fusion de la charge. En effet, l'analyse tomographique indique que la charge de cette expérience n'est fondue qu'en surface (cf. Figure 6-12-C). Ce problème est la limitation principale de ces études car il en résulte une distribution de l'acier très différente selon le niveau de fusion atteint.

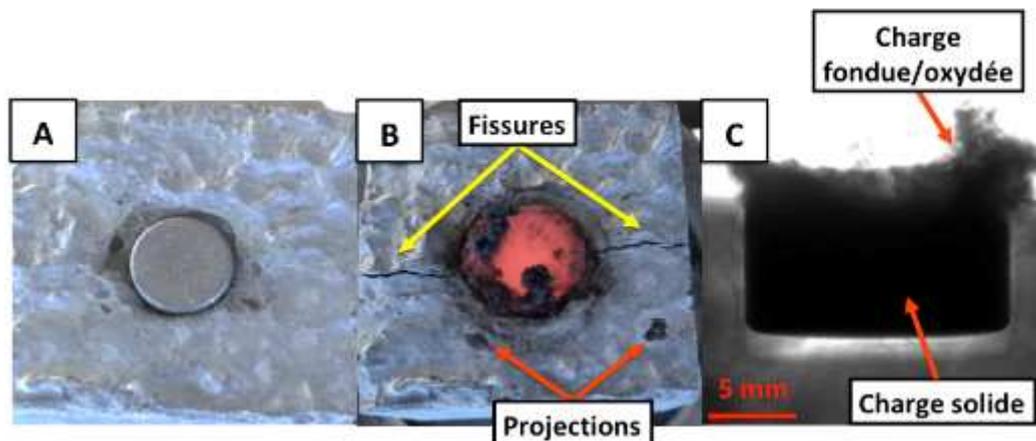


Figure 6-12: Images d'un creuset en béton SC avec une charge en acier ($DNI=1010W/m^2$ et ouverture de l'obturateur à 60% pendant 40s puis 45% pendant 60s). A : prise avant le chauffage. B : prise immédiatement après l'arrêt du chauffage. C : Image de tomographie X.

Lorsque les conditions opératoires (temps d'exposition, ouverture de l'obturateur) changent, la charge métallique ne peut avoir que partiellement fondue. C'est ce qu'illustrent les Figure 6-13 et Figure 6-14. Les analyses par tomographie X présentées dans les Figure 6-13-C et Figure 6-14-C illustrent cette fusion incomplète des charges. Pour une première série d'expériences, les temps d'expositions sont courts ($t < 40$ secondes) et/ou le flux thermique est faible (c'est-à-dire une faible ouverture de l'obturateur inférieure à 60%). En raison de la faible tenue mécanique de certains échantillons suite à leur exposition aux rayons solaires, l'analyse par tomographie n'a pas pu être effectuée pour tous les échantillons.

La Figure 6-15 correspond à une représentation en 3D de la charge avec un béton silico-calcaire ayant subi une solarisation dans les mêmes conditions expérimentales

que l'échantillon de la Figure 6-14. Cette reconstruction tomographique montre que la base de la charge est pratiquement intacte. Une inspection détaillée des images de tomographie indique des changements de contrastes dans le béton se présentant comme des filaments. Les observations de coupes montrent que, dans ces zones, les bétons ne sont pas dégradés de manière significative. En fait, ces changements de contrastes correspondent à un réseau de fractures qui se sont propagées lors de la solarisation. Des analyses par imagerie ont été tentées pour en obtenir une reconstruction 3D. Elle n'a pas pu aboutir dans le cadre de ces analyses du fait de temps de calculs prohibitifs et de la faible tenue mécanique des échantillons. Un ajustement fin des paramètres devrait à terme permettre un tel travail et constitue une perspective de cette thèse.

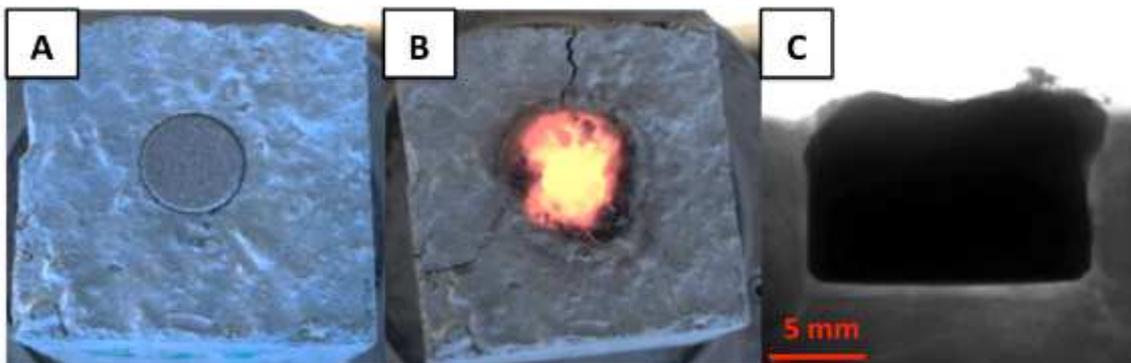


Figure 6-13: Béton S. A: Echantillon avant exposition. B: Echantillon juste après exposition. C: Image en 2D obtenue par tomographie aux rayons X

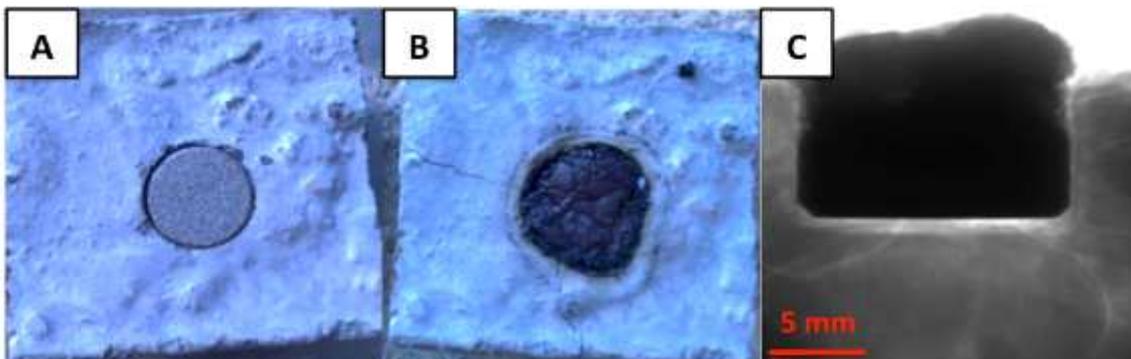


Figure 6-14 : Béton SC. A: Echantillon avant exposition. B: Echantillon après exposition. C: Image en 2D obtenue par tomographie aux rayons X

Ces premières expériences mettent en évidence un espace entre la base de la charge et le fond du creuset visible dans les images de tomographie. Il peut être expliqué par deux effets : (i) Le dégazage du béton qui pourrait exercer une légère pression sur le fond de la charge en la repoussant vers l'extérieur du creuset. L'échauffement de la charge métallique est effet capable de causer la décomposition des granulats même avant d'atteindre la fusion. (ii) la partie supérieure de l'acier lorsqu'elle est en fusion tend à déborder sur la circonférence des creusets ce qui peut exercer une pression verticale notamment lors du refroidissement.

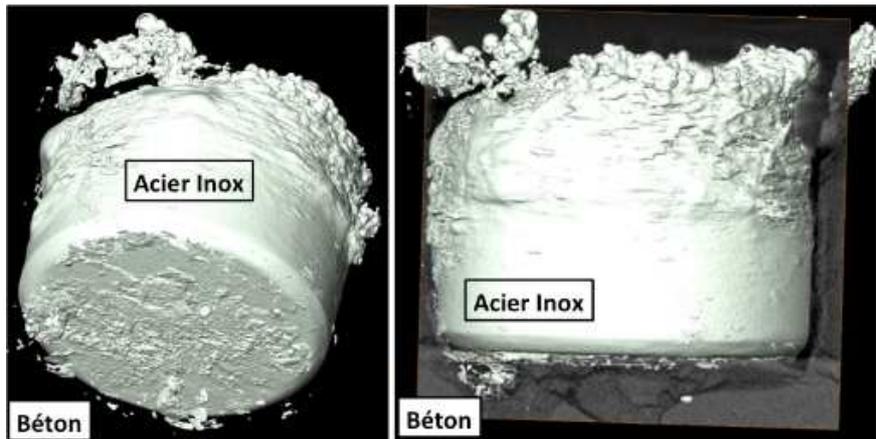


Figure 6-15: Représentation 3D de la charge pour un béton SC

Bien que le mode opératoire soit relativement simple à mettre en œuvre, ces premières observations montrent la difficulté de ces expériences pour la mise en évidence d'éventuels phénomènes d'imbibition. Les images de la Figure 6-15 montrent bien des structures à la base des charges, mais il est difficile de conclure ici qu'il s'agit effectivement de digitations qui se seraient développées dans le béton puisque la charge n'a pas été complètement fondue. Des artéfacts produits par les logiciels d'imagerie ne sont par ailleurs pas à exclure ici.

Une deuxième série d'expériences a été réalisée avec les conditions suivantes : le temps d'exposition est **de 70 secondes** et **l'obturateur est ouvert à 60%**. La Figure 6-16 et la Figure 6-17 présentent les échantillons avant solarisation des creusets (A), après solarisation (B) ainsi qu'une image de tomographie X (C) pour des bétons S et SC. Les Figure 6-16-B et Figure 6-17-B montrent que les blocs de bétons se sont fracturés mais qu'ils ont globalement gardé leur intégrité. L'état d'oxydation de la surface des charges est également visible sur les photographies. Les Figure 6-16-C et Figure 6-17-C montrent une section de l'état de ces charges dans un plan passant à peu près par l'axe du creuset avant solarisation. Leur forme irrégulière indique qu'elles ont été complètement mises en fusion lors des expériences. C'est ce qu'indique aussi le fait que les parois des creusets ne sont plus rectilignes (cf. par exemple Figure 6-14 ci-dessous). Les charges métalliques sont en contact (Figure 6-17-C) ou en contact partiel (cf. Figure 6-16-C) avec le béton. Ce contact plus réduit est lié au dégazage des bétons et à l'expulsion d'une partie de l'acier fondu hors du creuset sous forme de projections (cf. Figure 6-17-C).

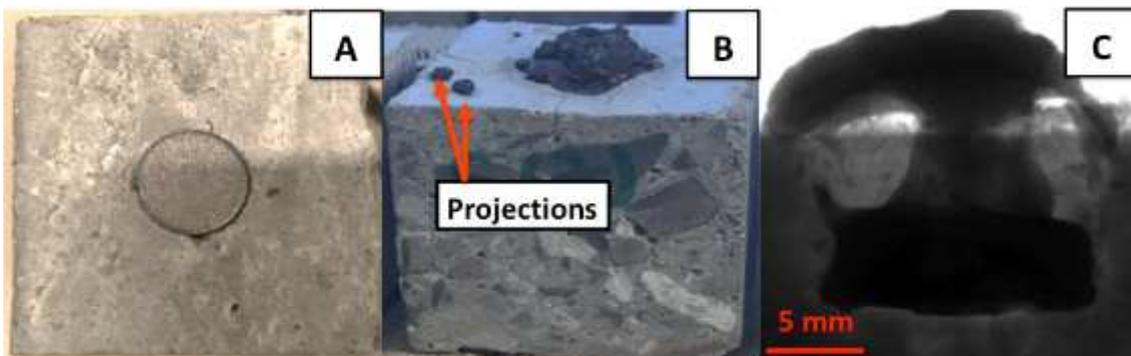


Figure 6-16 : Béton S. A: Echantillon avant exposition. B: Echantillon après exposition. Les flèches indiquent des projections d'acier fondu. C: Image en 2D obtenue par tomographie aux rayons X

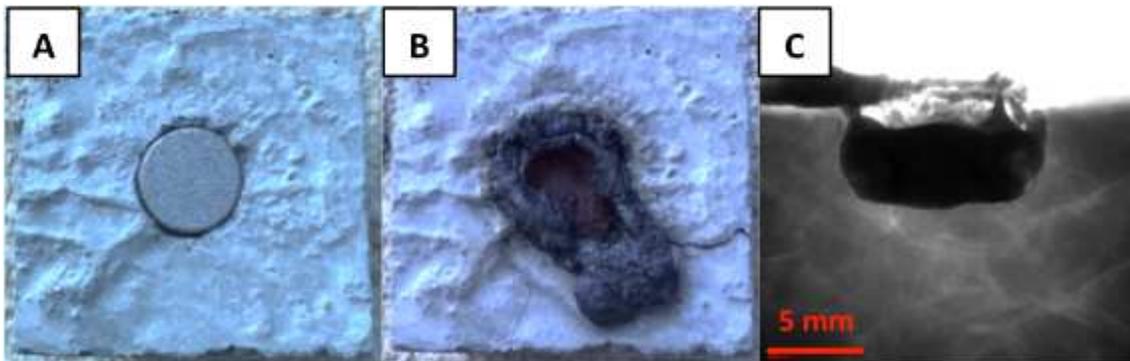


Figure 6-17 : Béton SC. A: Echantillon avant exposition. B: Echantillon après exposition. C: Image en 2D obtenue par tomographie aux rayons X

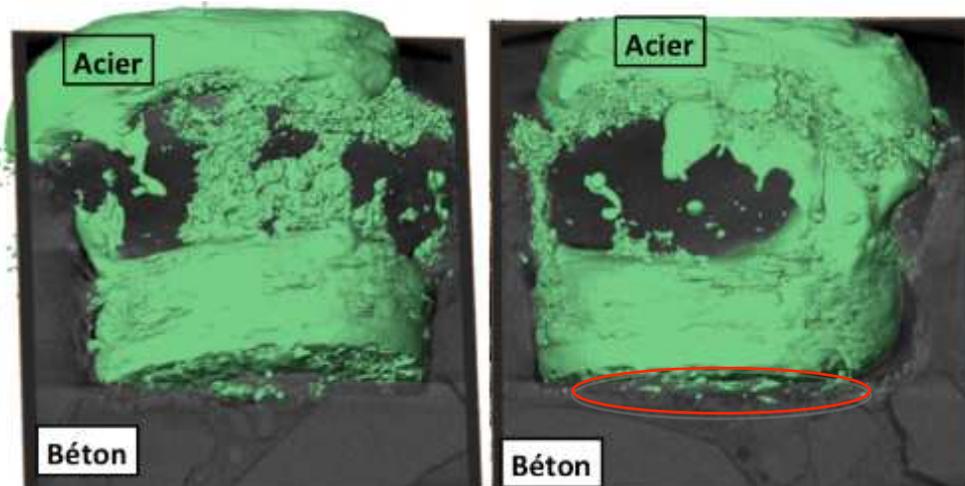


Figure 6-18: Image tomographique en 3D de l'échantillon de la Figure 6-16

La Figure 6-18 représente une construction 3D de l'échantillon de la Figure 6-16 sous deux perspectives différentes. Sur le bas du creuset apparaissent des zones où l'acier semble s'être propagé à travers une zone où le béton est dégradé.

6.2. Essais VULCANO-ICB

Dans cette dernière section, il est proposé une analyse des résultats obtenus par microscopie électronique à balayage d'échantillons de bétons provenant des essais VULCANO-ICB. Les échantillons étudiés ont été prélevés à différentes localisations des sections d'essais en veillant à ce qu'ils soient spécifiques de l'interaction corium-béton. Il s'agit en effet de réaliser des analyses avec des échantillons aussi représentatifs que possible ce qui, compte tenu de la dégradation des sections d'essai, pose de sérieuses difficultés. Trois échantillons de veines issues d'essais d'interaction corium béton S et trois de béton SC ont été préparés suivant les protocoles présentés dans le chapitre 3 et en annexe D. Ces échantillons ont tous été en interaction avec du corium. Il est important

de rappeler ici que dans ces expériences, l'ensemble des phénomènes décrits dans les chapitres précédents vont se produire, à savoir : (i) Dégradation thermique du béton en avance du front de progression du corium-béton ; (ii) Formation d'un milieu poreux dans le béton à différentes échelles, fracturation, augmentation des surfaces d'échange ; (iii) Dissolution des éléments du béton avec des cinétiques spécifiques ; (iv) Eventuelle imbibition du béton dégradé par le corium. Les analyses proposées ci-après visent à identifier l'existence potentielle de ce dernier phénomène.

Les expériences réalisées sur l'installation PROMES et présentées dans la section précédente n'ont pas permis d'obtenir une signature claire d'éventuels phénomènes d'imbibition. Les essais VULCANO ont été dimensionnés spécifiquement pour l'étude de l'ICB dans des conditions réelles, c'est-à-dire avec des temps d'interaction suffisamment longs (environ 3 heures) pour que la puissance résiduelle altère de manière significative les veines de béton. Des phénomènes d'imbibition, s'ils existaient, devraient donc être observés.

L'objectif ici est de décrire les propriétés des bétons en avant du front de fusion avant qu'ils ne se dissolvent dans le corium. Du fait de leur hétérogénéité, ils vont mettre en jeu des processus de dissolution différentielle qui affecteront d'abord les composés les plus sensibles à la montée en température. Les granulats calcaires vont dans ce contexte jouer un rôle de premier plan compte tenu de leur fort dégazage aux hautes températures et de leur transformation en un matériau à forte porosité et à grande surface d'échange (cf. chapitres 2, 3 et 4). L'idée est de montrer si, en avance du front de dissolution, les granulats calcaires sont les premiers à disparaître ouvrant ainsi des espaces par lesquels le corium pourrait progressivement imbiber la zone de béton dégradé. Les échelles spatiales mises en jeu dans ce processus étant grandes (l'échelle du granulats est *de l'ordre du millimètre*), ce mécanisme ressemblerait donc davantage à une *percolation du corium au sein des bétons qu'à de l'imbibition qui implique plutôt de la capillarité et donc des échelles de l'ordre de quelques micromètres*.

L'intérêt des analyses par MEB est de permettre une cartographie de composition des échantillons en même temps qu'une analyse locale. Les cartographies réalisées ci-après vont se limiter aux quatre éléments majeurs en jeu dans l'interaction corium-béton : silicium et calcium, tous les deux typiques des bétons S et SC, zirconium et uranium pour l'éventuelle mise en évidence de zones plus concentrées en corium, zones qui pourraient ainsi constituer des signatures de percolation intéressantes. Dans la suite l'analyse complète d'un seul échantillon par famille de béton est proposée. Les cartographies des échantillons non présentés sont regroupées dans l'annexe D.

6.2.1. Echantillons de béton siliceux

Les photographies de la Figure 6-19 montrent les trois échantillons de béton S analysés dans le cadre de cette thèse. Ils sont représentatifs des interfaces horizontales et verticales du côté béton de l'essai VULCANO-ICB (VB-U7) (cf. Figure 3-29). Le prélèvement sur la section d'essai a été effectué de façon à pouvoir disposer d'échantillons contenant à la fois du béton altéré par le corium et du béton non dégradé.

La région qui n'a pas été atteinte par le front continu de corium se trouve à une profondeur entre 1 à 2 cm par rapport au front d'ablation. La partie dégradée, elle, se trouve dans le voisinage de l'interface en contact avec le bain de corium. Parmi les trois échantillons, c'est S_1 qui est le plus représentatif dans le sens où il est pratiquement dans le plan de ce qui fut le front de fusion à la base de la veine d'essai (cf. Figure 3-29). Il a pu être préparé dans de bonnes conditions et permet d'avoir une vue générale des mécanismes survenant dans les expériences. Sa découpe ainsi que sa préparation ont permis d'obtenir une surface lisse mettant en évidence la totalité de sa surface.

L'échantillon S_2 montre un fort niveau de fracturation, notamment au niveau des ITZ (cf. flèches jaunes dans Figure 6-19-B) indiquant un niveau de dégradation plus avancé et donc un contact plus prolongé avec le corium. Enfin, l'échantillon S_3 (cf. Figure 6-19-C) a été prélevé encore davantage dans le corium comme le montre la présence de bulles. Parmi les trois échantillons c'est le moins représentatif. La fragilité de cet échantillon fait que les découpes réalisées lors de sa préparation ont été très délicates et n'ont pas permis d'avoir des surfaces lisses. Une partie de sa surface est notamment recouverte de résine et les bulles millimétriques observées en surface proviennent d'air piégé lors de l'immersion de l'échantillon dans la résine.



Figure 6-19: Photographie des échantillons de béton S_1 (A), S_2 (B) et S_3 (C) analysés au MEB. Les flèches dans B indiquent la fracturation au niveau de l'ITZ. Celles dans C indiquent des bulles d'air

La Figure 6-20 représente la surface l'échantillon S_1 obtenue par imagerie MEB. Les images MEB obtenues par le détecteur d'électrons rétrodiffusés présentent des domaines foncés et des domaines clairs qui traduisent les différentes compositions. Les domaines foncés sont créés par les atomes légers pour lesquels la déviation des électrons est faible tandis que les domaines clairs sont dus aux atomes lourds avec une forte déviation des électrons. Sur la Figure 6-20 trois nuances sont visibles, le blanc, le gris clair et le gris foncé. Certains granulats sont de couleur blanche et d'autres de couleur gris foncé. La pâte de ciment les entourant est elle de couleur gris clair. Les granulats gris foncés sont de la silice, les granulats blancs sont représentatifs de granulats calcaires dissous et remplacés par un mélange de zirconium et d'uranium.

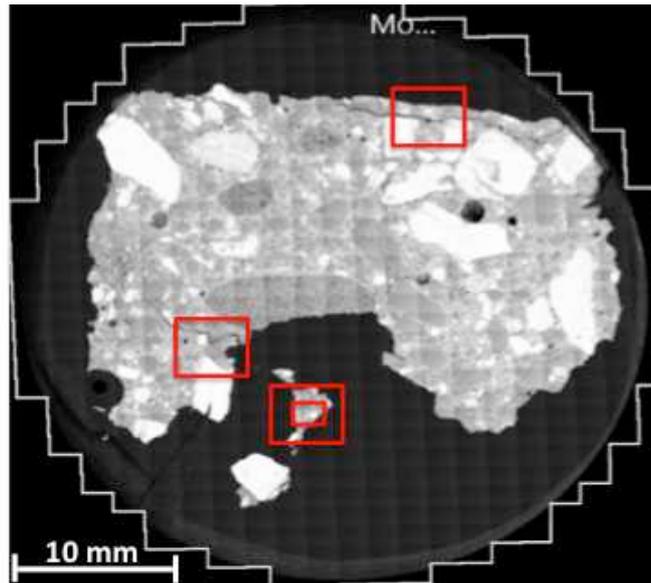


Figure 6-20: Image MEB de l'échantillon S1. Les carrés rouges indiquent les zones dans lesquelles les agrandissements de la Figure 6-21 ont été réalisés.

Les images de la Figure 6-21 présentent des agrandissements dans les quatre zones encadrées de rouge dans la Figure 6-20. Elles montrent des fractures, indiquées par des flèches jaunes, principalement localisées dans le voisinage de l'ITZ. Les domaines blancs et les granulats siliceux ne présentent par ailleurs pas le même comportement. Les premiers ne sont pas fracturés alors que les seconds le sont (cf. flèche bleu zone 1 de la Figure 6-21).

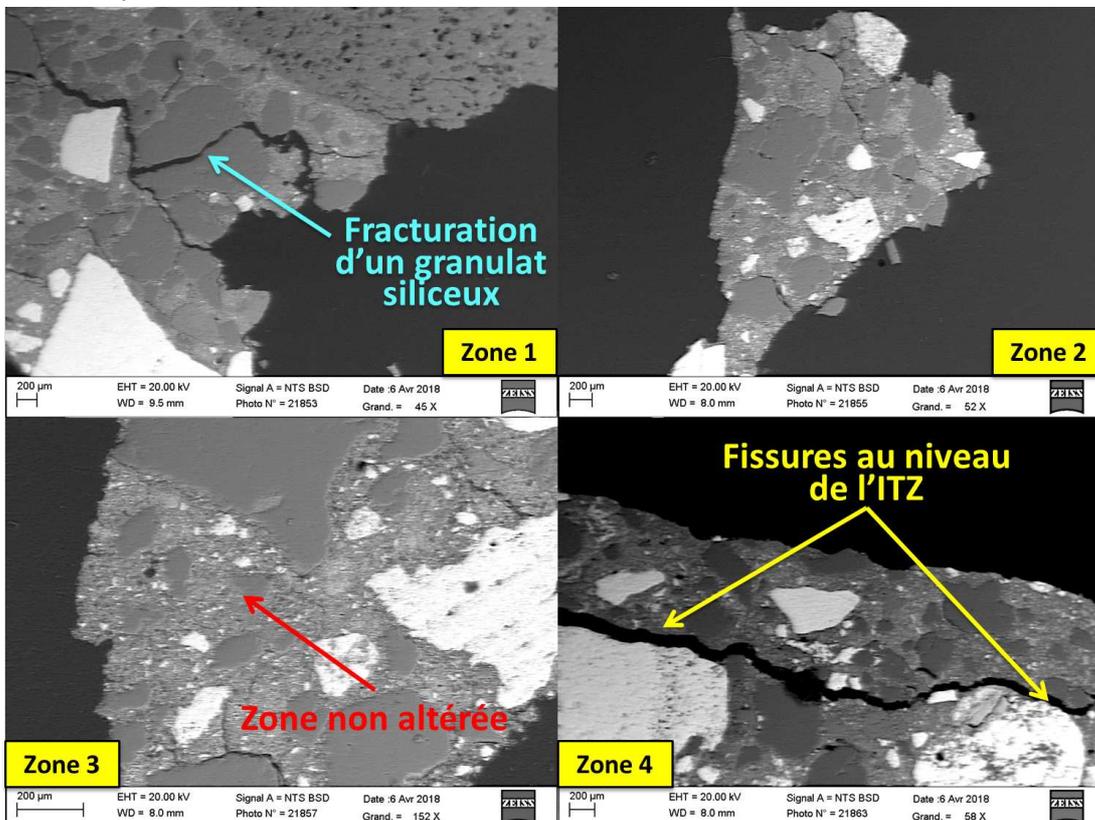


Figure 6-21: Granulats de calcaires retrouvés dans différentes zones de la Figure 6-20. Zone 1 : La flèche bleue indique un granulats siliceux fracturé. Les flèches jaunes indiquent la fracturation au niveau de l'ITZ. Zone 3 : La flèche rouge indique des zones non altérées

La Figure 6-21 suggère que les zones blanches riches en uranium et en zirconium présentent un contact plus intime avec le mortier que les granulats siliceux. Pour les bétons en l'absence de corium, cela s'explique par la présence de réactions chimiques entre les granulats de calcaire et la pâte de ciment à haute température. Il a été ainsi constaté que les granulats calcaires pouvaient réagir avec la pâte de ciment à température ambiante ce qui entraîne une attaque chimique superficielle [229]. Deux réactions chimiques sont susceptibles d'être impliquées ici : (i) l'aluminate de calcium ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) peut former un hydro-carbo-aluminate de calcium ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) [226]. (ii) La calcite peut réagir avec l'hydroxyde de calcium et former du carbonate de calcium avec une composition variable de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [179]. Cette réaction est limitée à l'ITZ en raison de la faible mobilité des ions carbonates mais conduit à une pâte de ciment plus compacte [227].

En présence de corium, la forte température va causer, d'une part, le séchage du béton et la décomposition des granulats calcaires d'autre part. Cela fragilise la liaison entre les granulats et la pâte de ciment et les granulats calcaires vont être éliminés du fait de la décarbonatation et le mélange corium-oxyde de calcium va remplir les espacements ainsi créés.

La zone 3 fait apparaître des domaines dans lesquels le béton n'a pas été dégradé (cf. flèche rouge) alors qu'il l'est ailleurs. Cela démontre un niveau d'exposition du béton à des températures modérées et valide donc l'intérêt de S_1 pour l'étude des mécanismes en avant du front de fusion menée dans cette section.

Les Figure 6-22-A à D montrent les cartographies, c'est-à-dire la composition chimique, de S_1 pour les quatre éléments de référence de cette étude (Si, Ca, Zr, U). La comparaison de ces figures avec la Figure 6-20 permet, par identification, de localiser les espèces chimiques majoritaires. Ainsi (A) montre que le silicium se concentre dans les granulats de silice et dans le mortier. Les domaines noirs de cette image ont la géométrie de granulats et occupent environ 20% de la surface globale de l'échantillon ce qui est dans les proportions du calcaire dans les bétons S (cf. annexe A). Mais (B) n'indique aucune trace de calcium dans ces domaines (cf. flèches rouges). Il se trouve uniquement dans le mortier. La disparition des granulats calcaires est surprenante et constitue une des observations principales de ce chapitre.

Les cartographies (C) et (D) de la Figure 6-22 donnent des éléments de réponse. Les flèches sur ces figures montrent que les domaines blancs de la Figure 6-20 semblent contenir des proportions plus importantes d'uranium et de zircon que dans le reste de l'échantillon. Cela montre que les granulats calcaires ont été remplacés par d'autres constituants et notamment par du corium et va dans le sens de l'idée d'une progression spécifique du bain corium dans un réseau plus ou moins connexe de cavités (de taille supérieure à typiquement une centaine de microns). Ces cavités sont formées par l'élimination des granulats calcaires en avance du front de fusion. Dans ce scénario, la

surface d'échange entre corium et béton n'est donc plus plane mais suit globalement la distribution locale des granulats de calcaire. Elle devient donc plus importante ce qui pourrait modifier de manière importante les transferts thermiques et donc la cinétique d'altération des bétons lorsqu'ils sont en contact avec du corium. Une étude plus approfondie doit clairement être mise en œuvre pour confirmer cette hypothèse. Elle constitue une des principales perspectives de ce travail.

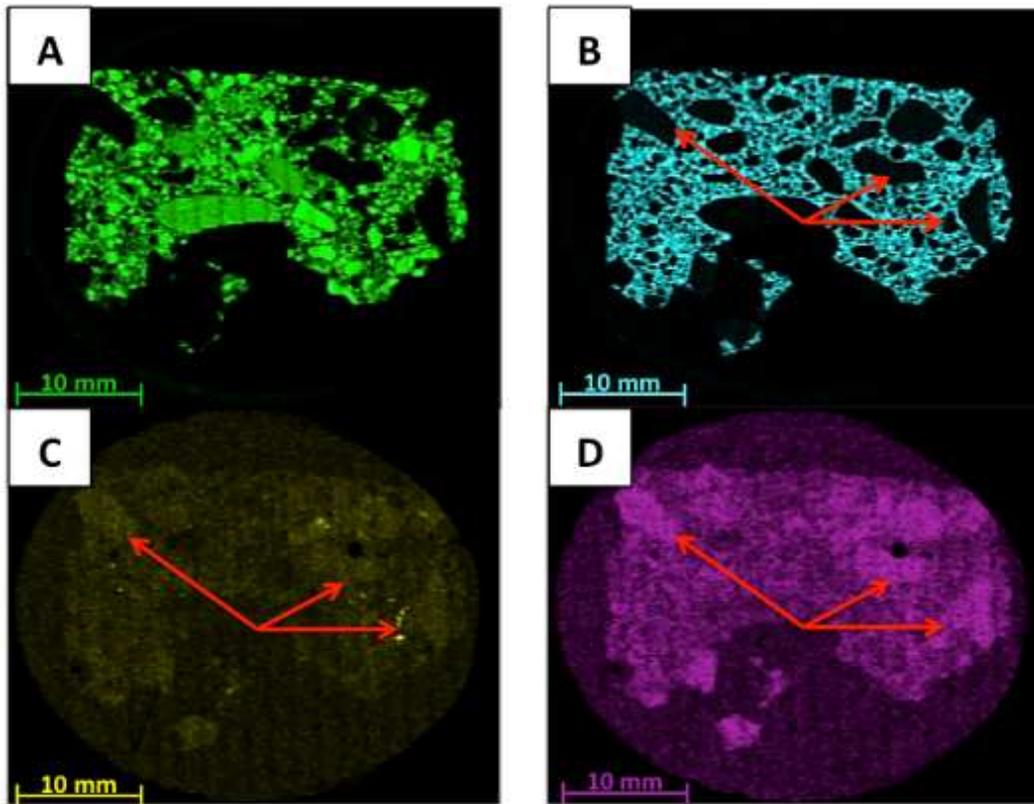


Figure 6-22: Cartographie de l'échantillon S_1 (A: Si - B: Ca - C: Zr - D: U)

Aucune évidence d'imbibition du corium n'est observable à ce stade des observations. Ce mécanisme ne semble donc pas être prépondérant dans l'interaction corium-béton. Il semble en revanche raisonnable au regard des résultats des Figure 6-20 et Figure 6-22 de supposer que le corium peut se localiser dans l'espace libéré par la décomposition du calcaire et percoler dans le béton. La progression du front d'ablation qui pourrait en résulter est illustrée dans la Figure 6-23. Ce mécanisme, s'il était confirmé, pourrait jouer un rôle prépondérant dans l'interaction corium-béton.

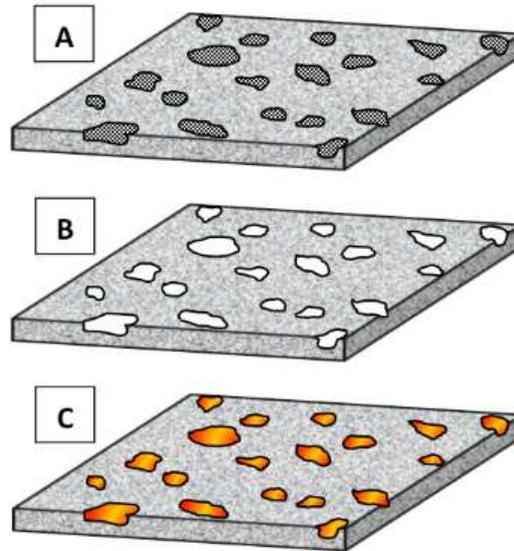


Figure 6-23: Différentes étapes de la propagation du front de fusion par élimination des granulats de calcaire. A: Décomposition du calcaire. B: Création de cavités. C: Remplissage des cavités par le corium

6.2.2. Echantillons de béton Silico-Calcaire

Dans les veines SC, le corium est séparé du béton par une couche de béton fortement dégradée dont la conséquence est un contact moins intime que pour les bétons S. La Figure 6-24 montre la configuration du bas de la veine VB-U9 dans laquelle une séparation nette entre corium et béton est observable. Cela a rendu impossible l'extraction d'échantillons contenant, comme pour le béton S de la Figure 6-20, des domaines de béton peu ou pas dégradés par la montée en température. Par ailleurs, les quelques traces de béton observables sur les échantillons étaient trop friables. Elles se sont malheureusement détachées de l'échantillon lors de la préparation des lames pour le MEB et notamment lors de la phase de polissage.

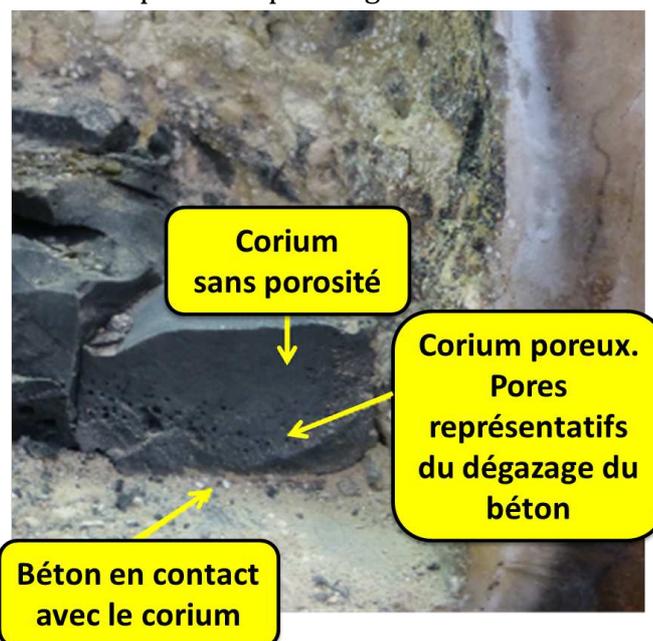


Figure 6-24: Image prise lors des prélèvements de l'échantillon SC1 de la section d'essai. Une présence importante de bulle est observée du côté béton par rapport au côté corium

Malgré ces limitations expérimentales, trois échantillons ont malgré tout été étudiés (images MEB - Figure 6-25). Ils sont constitués principalement de corium et contiennent un grand nombre de bulles piégées. Celles-ci présentent des tailles allant de quelques centaines de microns jusqu'à quelques millimètres. Les échantillons SC₁ et SC₂ montrent une distribution des bulles s'échelonnant entre des petites bulles nombreuses en bas et des bulles moins nombreuses et plus grandes vers le haut. Pour ces deux échantillons, le béton se situait au niveau de la partie inférieure lors des expériences. Cette distribution résulte donc du dégazage du béton lors de son interaction avec le corium et de leur coalescence lors de leur migration vers le haut du bain alors qu'il était liquide. La viscosité croissante de ce dernier lors de son refroidissement a finalement piégé les bulles et les a figé dans une configuration qui reflète en partie les phénomènes mis en jeu.

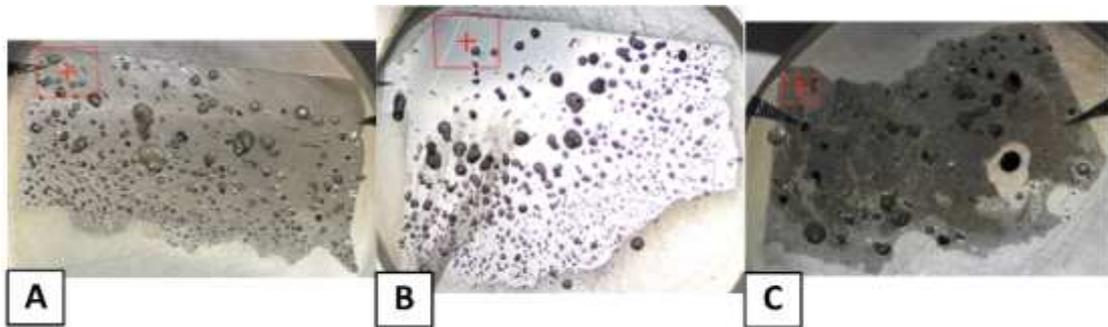


Figure 6-25: Photographie des échantillons de béton SC₁ (A), SC₂ (B) et SC₃ (C) analysés au MEB.

Dans la suite de cette section, l'étude va se concentrer que sur l'échantillon SC₁. Les images de la Figure 6-26 représentent des cartographies similaires à celles de la Figure 6-22. (A) montre que les bulles contiennent du silicium et (B) que la base de l'échantillon conserve des traces du calcium dans la zone où il était en contact avec le béton. (C) et (D) montrent que l'échantillon est constitué principalement d'uranium et de zirconium ce qui est attendu ici puisqu'il est constitué principalement de corium.

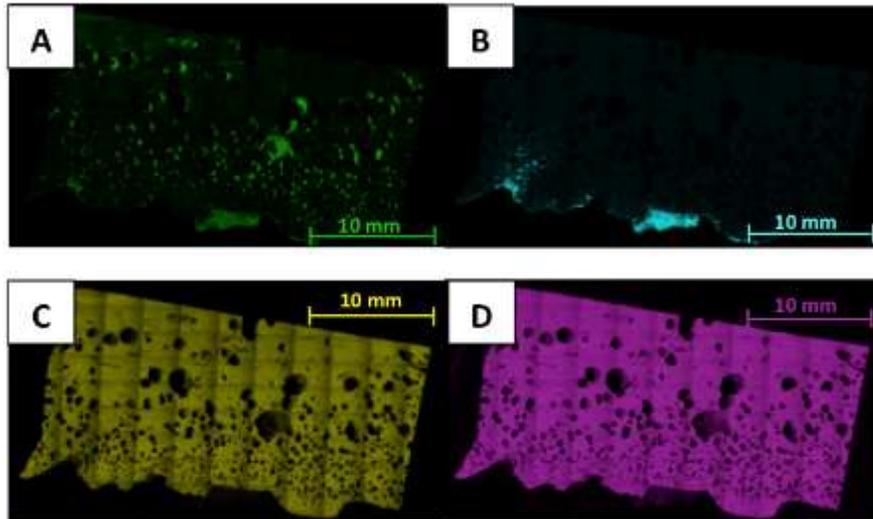


Figure 6-26: Cartographie de l'échantillon SC₁ (A: Si - B: Ca - C: Zr - D: U)

La Figure 6-27 montre le détail de l'échantillon SC₁ ainsi que le masque utilisé pour le traitement de cette image. Le masque a été construit en quatre phases à l'aide du logiciel Image-J : (i) binarisation de l'image, (ii) lissage par un noyau 3x3 dont toutes les entrées sont fixées à un, (iii) remplissage des ouvertures non connexes dans les bulles, (iv) séparation des bulles voisines par segmentation lorsque les contrastes le permettent. Toutes ces opérations, lorsqu'elles ne sont pas correctement maîtrisées, peuvent produire des biais. Une attention toute particulière a donc été consacrée à leur mise en œuvre. Par exemple aucune augmentation des contrastes des images ni retouche ponctuelle des masques n'ont été réalisées. Cette approche a l'inconvénient de poser parfois des problèmes d'identification des bulles lorsque les contrastes sont faibles mais elle a l'avantage d'éviter l'introduction d'artéfacts trop importants. Le compromis trouvé ici permet la détection des petites bulles mais peut cependant amener à une perte de précision pour les plus grandes.

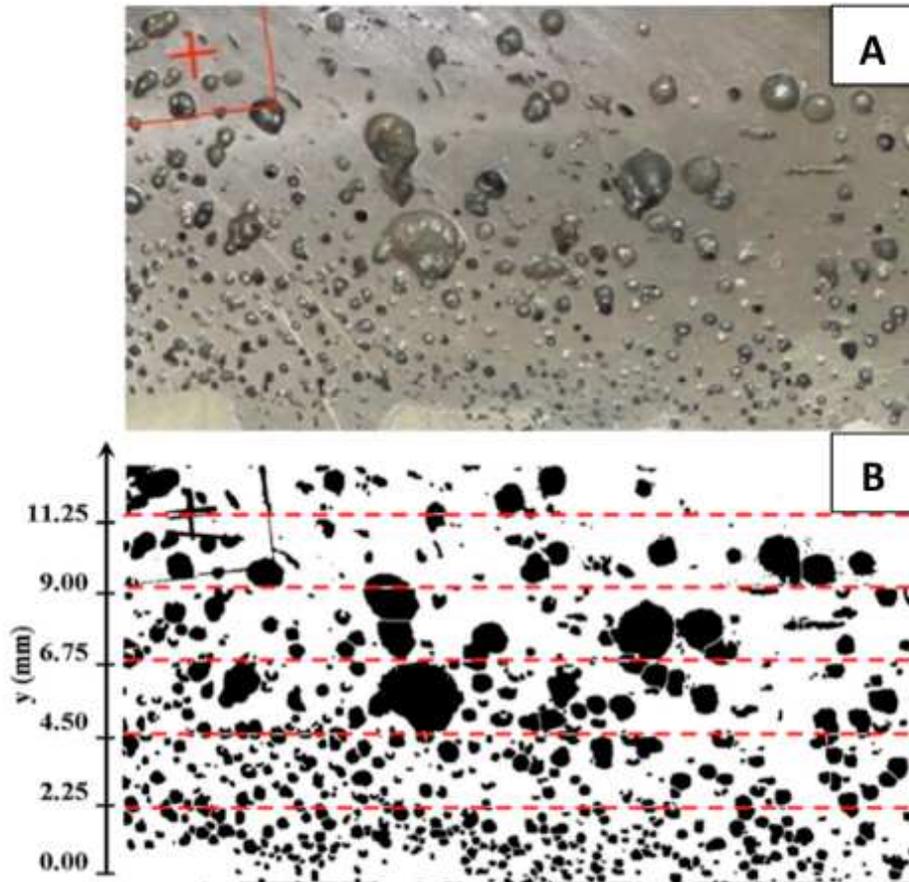


Figure 6-27: A: Image MEB de l'échantillon SC₁. B: Masque utilisé pour l'imagerie. Les bandes horizontales pointillées rouges délimitent les six régions d'intérêts utilisées pour l'analyse.

Le masque de la Figure 6-27-B a ensuite été divisé en six régions d'intérêt horizontales dont la largeur est égale à celle de l'échantillon (environ 25 mm) et dont la hauteur est d'environ 13,5 mm. La position verticale de chaque région, notée y et exprimée en millimètres dans la suite, correspondra à l'ordonnée à sa base (cf. Figure 6-27-B). Chacune d'elles est analysée séparément pour en extraire le nombre de bulles ainsi que la surface qu'elles occupent en fonction de y , c'est-à-dire, ici de la distance du béton.

Il y a plus de 600 objets identifiés dans le masque de la Figure 6-27-B correspondant pour la plupart à des bulles de l'image originale. Toutes les bulles ne sont toutefois pas détectées et les plus grandes peuvent poser des soucis du fait des faibles contrastes. Le niveau de précision obtenu est toutefois ici suffisant pour obtenir des tendances. Elles sont illustrées dans la Figure 6-28 où sont représentées la densité de bulles N_{bulles} par mm^2 et la fraction surfacique qu'elles occupent ϕ_{bulles} en fonction de y . La fraction ϕ_{bulles} est définie par la somme des surfaces des sections des bulles ramenées à la surface d'une région d'intérêt. La Figure 6-28-A montre que la densité de bulles décroît avec la distance du béton ce qui est cohérent avec l'idée qu'elles sont produites par le dégazage de celui-ci puis qu'elles coalescent dans leur mouvement ascendant vers la surface libre du corium. La Figure 6-28-B illustre le comportement de la fraction surfacique occupée

par les bulles. Elle se situe autour de 30% pour $y < 5$ mm puis décroît et passe en deçà de 15% pour le point le plus éloigné du béton.

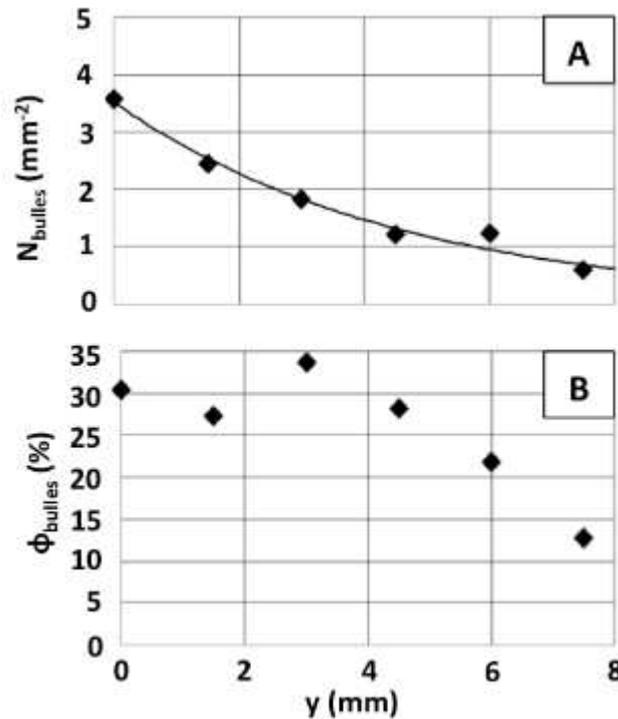


Figure 6-28: A : Nombre de bulles dans l'échantillon SC_1 en fonction de y . La ligne est une interpolation exponentielle. B : Fraction surfacique occupée par les bulles en fonction de y .

Compte tenu du grand nombre de bulles, il est possible de faire une statistique sur la distribution de la surface des sections des bulles notée S_{bulles} . La Figure 6-29-A en donne une représentation pour $S_{bulle} < 0.4 \text{ mm}^2$. Elle montre que la population présente un maximum pour $S_{bulles} \sim 0,03 \text{ mm}^2$ soit, si les bulles étaient sphériques, un rayon d'environ 0,13 mm. La Figure 6-29-B correspond à la même distribution mais cette fois limitée aux deux régions d'intérêt pour lesquelles : $0 \text{ mm} < y < 2,25 \text{ mm}$ et $4,5 \text{ mm} < y < 6,75 \text{ mm}$. La statistique étant plus faible, les distributions sont plus fluctuantes. La distribution des bulles les plus proches du béton (courbe noire) semble toutefois présenter à nouveau un maxima dans le voisinage de $S_{bulles} \sim 0,07 \text{ mm}^2$.

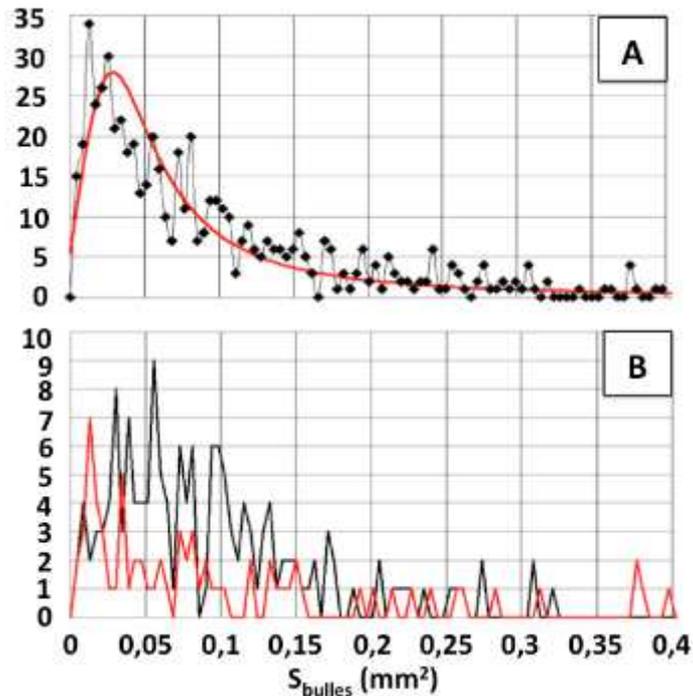


Figure 6-29: A : distribution de la taille des bulles pour l'ensemble de l'échantillon SC₁. La ligne est une interpolation par une fonction Lorentzienne. B : même que pour A mais pour les régions d'intérêt pour lesquelles $0 < y < 2,22$ mm (noir) et $4,5 < y < 6,75$ mm (rouge).

Des résultats similaires ont été obtenus pour SC₂. Toutefois il est difficile de généraliser ces observations car le nombre d'échantillon utilisé pour cette étude est trop limité. SC₃ n'a pas pu être exploité car il provient d'une position dans la veine plus éloignée du béton. L'analyse précédente de la surface de la section des bulles pose elle aussi des problèmes potentiels car les coupes réalisées pour les analyses MEB ne passent pas nécessairement dans le plan médian. Ce problème peut fausser l'analyse des plus grandes bulles.

L'analyse des échantillons SC₁ et SC₂ permet toutefois d'ouvrir quelques pistes sur la nature des flux de chaleur entre corium et béton et sur leurs mécanismes de dégradation. La taille des bulles de la Figure 6-27-A est probablement différente de celle des bulles contenues dans le corium lorsqu'il est à l'état liquide. Il est fort probable qu'il en soit de même de leur densité (cf. Figure 6-28-A). Cependant, comme la viscosité croissante du corium lors de son refroidissement ne favorise pas les phénomènes de coalescence et qu'elle ralentit par ailleurs les vitesses de migration des bulles, il est raisonnable de faire l'hypothèse ici que l'organisation hiérarchisée de la répartition des bulles discutée dans la Figure 6-27-A soit bien représentative de l'ICB. La densité élevée de petites bulles (environ 4 par mm²) à proximité du béton tendrait à montrer qu'il existe une zone intermédiaire de plus faible conductivité thermique dont l'effet pourrait être de limiter les transferts de chaleur du corium vers l'interface béton. Ceux-ci resteraient toutefois suffisants pour maintenir un fort dégazage notamment de dioxyde de carbone.

La cinétique de dégradation des bétons SC serait donc déterminée essentiellement par un dégazage plus soutenu que dans le cas des bétons S. Ce dégazage provoque une perte de masse presque trois fois plus importante pour les bétons SC lorsque $T > 700^{\circ}\text{C}$ (cf. Figure 4-7) et une porosité près de deux fois plus grande (cf. Figure 4-19). Le matériau étant plus poreux, l'énergie mise en jeu pour le dissoudre est plus faible. La pauvreté des échantillons SC₁ et SC₂ en granulats de silice et de calcium (cf. Figure 6-26) et les difficultés rencontrées à prélever dans la veine VB-U9 des échantillons avec une partie de béton vont dans le sens de cette hypothèse.

6.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des bétons S et SC lorsqu'ils sont soumis à des températures représentatives des phénomènes d'ICB, c'est-à-dire pour $T > 1000^{\circ}\text{C}$. Ces hautes températures sont obtenues grâce à des flux solaires élevés ou bien par l'intermédiaire d'un bain fondu, le corium, qui a été mis en contact avec les bétons sur l'installation VULCANO. L'objectif de ces expériences/observations est de vérifier, le cas échéant, la présence de phénomènes d'imprégnation et/ou d'imbibition.

Dans la première série d'expérience (PROMES), le chauffage des creusets en béton sans charge a causé une augmentation des diamètres des creusets S et SC de 25% et 10% respectivement. La formation d'une phase vitreuse, de couleur verdâtre plus prononcée pour le béton S a également été mise en évidence. Les expériences avec la zircone ont montré, après refroidissement, une phase vitrifiée pour les deux types de béton. En raison de la température de fusion plus élevée de l'oxyde de zirconium, la fusion de la charge n'a été que partielle et les expériences ont été réalisées sur un temps limité (maximum : 150 secondes). Une fracturation plus importante pour les bétons SC que pour les bétons S a toutefois été mise en évidence. La comparaison du comportement des bétons S et SC avec la charge métallique chauffée montrent un dégazage plus important pour les bétons SC. Ce dégazage est souvent accompagné de :

- (i) projections de matière en dehors du creuset. Les projections sont plus marquées pour les bétons SC que pour les bétons S
- (ii) formation d'un espacement entre la charge, qui est restée quasiment intacte en profondeur, et le fond du creuset qui est également plus important pour le béton SC que pour le béton S.

Les bétons SC présentent une tenue mécanique moins bonne que les bétons S. C'est la raison pour laquelle plusieurs échantillons SC n'ont pas pu être analysés par tomographie X.

Dans la deuxième série d'expériences (VULCANO-ICB), les analyses par Microscopie Electronique à Balayage des bétons S montrent que les granulats siliceux présentent des fractures importantes dans la région où le béton est dégradé thermiquement. Des fractures sont également observées au niveau de l'ITZ.

Il est observé une localisation préférentielle d'uranium et de zirconium dans les volumes libérés par la décomposition du carbonate de calcium ce qui tendrait à montrer qu'il existe un phénomène de percolation à une échelle millimétrique. Ce phénomène est probablement présent pour les deux types bétons.

Pour les bétons SC, la quantité de carbonate de calcium étant plus importante, le dégagement de gaz dans le bain de corium est plus fort. Ce mécanisme a été caractérisé localement par une distribution plus importante des bulles de gaz à proximité de l'interface corium-béton. La densité de ces bulles décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne des zones de béton les moins dégradées. Ces zones présentent un grand nombre de bulles de petites tailles qui tendent à coalescer pendant leur migration vers la surface du béton en contact avec le corium.

7. Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de fournir, par une approche expérimentale, une caractérisation de la dégradation des bétons Siliceux (S) et Silico-Calcaires (SC) lorsqu'ils ont été exposés à des températures élevées. Ces bétons sont utilisés dans la construction des radiers du parc de centrales nucléaires en France et présentent donc un intérêt de premier plan. La résistance de ces bétons a été étudiée dans des expériences d'Interaction Corium-Béton (ICB) sur le site du CEA de Cadarache. Ces expériences, appelées VULCANO-ICB, ont utilisé un corium prototypique et ont montré des comportements différents selon le type de bétons. Une hypothèse motivant ce travail est que la compréhension de la dégradation des propriétés des bétons, en avance du front de fusion, pourrait apporter de nouvelles pistes pour aborder ce problème. Deux techniques usuelles de caractérisation, adaptées aux spécificités des bétons S et SC, la porosimétrie par intrusion de mercure et la thermogravimétrie, ont permis de décrire leur réactivité ainsi que les modifications dans leur microstructure après qu'ils ont été soumis à des températures pouvant atteindre 1000°C.

Les analyses thermogravimétriques ont permis l'identification de domaines de température dans lesquels des mécanismes de dégradation spécifiques étaient activés. L'évaporation de l'eau libre a ainsi conduit à définir un premier domaine, noté D₁, pour lequel 30°C < T < 150°C. La déshydratation et la décomposition des hydrates du béton, notamment le CSH et la portlandite surviennent dans un deuxième domaine de température D₂ (pour lequel 400°C < T < 500°C). Le dégazage de l'eau piégée dans les agrégats et du CO₂ (provenant de la décomposition du carbonate de calcium) est favorisé par la fracturation des granulats siliceux dans un domaine D₃ (600°C < T < 700°C). Enfin, un dégagement gazeux plus intense provenant de la décarbonatation des granulats de carbonate de calcium est obtenu dans un dernier domaine noté D₄ (T > 720°C). Tous ces phénomènes sont accompagnés de pertes de masse allant de 1 à 3% dans les domaines D₁, D₂ et D₃ et pouvant atteindre 16% dans D₄. La perte d'eau survenant dans D₁ et D₂ est générique pour les bétons S et SC alors que le D₃ semble plus spécifique des bétons S. Enfin, les mécanismes de décarbonatation survenant dans le domaine D₄ affectent davantage les bétons SC avec une perte de masse voisine de 28% (contre 11% pour les bétons S) du fait de leur plus importante teneur en calcaire.

Les résultats obtenus par la porosimétrie au mercure ont montré que les volumes poreux ainsi que les distributions de la taille des pores tendent vers des diamètres de pores plus importants avec l'augmentation de la température. A température ambiante, des pores de diamètre voisin de 10 nm sont détectables pour les bétons S et SC. Ces pores disparaissent en faveur de pores de plus grand diamètres (25-75 nm) lorsque ces bétons ont été exposés à des températures comprises entre 300°C < T < 500°C. A 700°C, apparaissent des pores de diamètre typique d'environ 0.25 µm. Finalement, pour des températures comprises entre 800°C < T < 1000°C, les pores présentent des diamètres supérieurs au micron. Cette croissance de la taille des pores avec la température

s'accompagne, à l'échelle macroscopique, d'une perte significative de la résistance mécanique des échantillons

L'évolution de la porosité est similaire pour les bétons S et SC jusqu'à 500°C. Au-dessus de 500°C, le béton SC présente une porosité deux fois plus importante que le béton S, à savoir respectivement 40 % et 20%. Un écart identique apparaît également dans la surface spécifique. Pour $T=1000^{\circ}\text{C}$, elle est modifiée par la décomposition importante du carbonate de calcium et le béton SC présente une surface d'échange (8,5 m^2/g) deux fois plus importante que le béton S (4 m^2/g). Les masses volumiques apparentes et absolues des deux types de bétons sont similaires sur toute la gamme de température étudiée. Les premières sont fortement réduites à 1000°C alors que les secondes sont pratiquement constantes. La différence principale d'une exposition à des températures élevée des bétons S et SC est donc dans leur porosité et leur aire spécifique. Cette dernière doublée pour les bétons SC en comparaison des bétons S. Il en résulte que la surface d'échange dans les bétons SC est bien plus importante ce qui pourrait expliquer en partie leur comportement différencié dans les expériences VULCANO-ICB.

Ce manuscrit se concentre également sur des mesures de tortuosité. La tortuosité géométrique et la tortuosité électrique ont été mesurées. La première est obtenue par porosimétrie et prend des valeurs voisines de 2 alors que la seconde, évaluée par impédancemétrie complexe, conduit à des tortuosités voisines de 30. Le protocole expérimental pour les mesures de tortuosité par d'impédancemétrie demandant des échantillons suffisamment solides, l'effet de la température n'a pu être étudié que sur la tortuosité géométrique, du fait de protocoles moins contraignants. Elle montre un fléchissement lorsque la température croît mais aucune différence détectable entre les bétons S et SC. Les mesures de la tortuosité électrique ont été réalisés à température ambiante et ont demandé des travaux d'imagerie préalables. Les valeurs élevées obtenues pour les deux bétons suggèrent que la topologie du réseau poreux est d'une très grande complexité.

Pour s'approcher des conditions expérimentales des tests VULCANO-ICB, des expériences consistant à mettre en contact des bétons avec des charges en fusion ont été réalisées au four solaire du laboratoire PROMES à Odeillo. Les charges étudiées sont de l'acier inoxydable ou de l'oxyde de zirconium. Elles sont amenées en fusion grâce aux puissances extrêmes accessibles par ces installations. En l'absence de charge, il a été montré que les bétons S et SC produisaient une phase vitreuse qui pourrait, dans l'ICB, agir comme une zone intermédiaire entre les bétons et le corium. Une fracturation plus importante des bétons SC par rapport aux bétons S est également observée par tomographie X. En présence d'une charge oxyde ou métal la fusion de celle-ci ne montre qu'une dégradation limitée des échantillons de béton. A ce stade, les analyses par tomographie X n'ont pas permis de mettre en évidence des phénomènes de percolation ou d'imbibition du béton par la charge en fusion.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à l'analyse d'échantillons extraits des essais VULCANO-ICB par microscopie électronique à balayage. Il a été mis en

évidence une fracturation prononcée des agrégats siliceux. L'existence possible de phénomènes de percolation du corium dans des cavités (millimétriques) produites dans le béton par les mécanismes de décarbonatation a été discutée. Des concentrations plus importantes d'uranium et de zirconium dans les volumes devenus libres du fait de la décomposition du carbonate de calcium a en effet été observée. Ce phénomène est probablement générique pour les deux types de bétons. Ces observations demandent encore à être validées notamment par la préparation de nouveaux échantillons. Une difficulté ici est de pouvoir obtenir des échantillons qui présentent à la fois du corium et suffisamment de béton pour être représentatifs de l'ICB. Enfin, il faut noter que les échantillons de béton SC contiennent de nombreuses bulles notamment dans le voisinage de ce qui fut l'interface corium-béton avant refroidissement. Ces bulles résultent du dégazage des bétons lorsqu'ils se trouvent en contact avec le corium en fusion. Elles forment probablement une couche thermiquement isolante dont un effet important pourrait être de limiter les flux de chaleur du corium vers le béton.

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives intéressantes. Il serait tout d'abord intéressant de réaliser des mesures par porosimétrie au mercure pour des échantillons traités à d'autres températures que celles étudiées. La réalisation de mesures à $T=300^{\circ}\text{C}$ et $T=600^{\circ}\text{C}$ permettraient par exemple de préciser les différents domaines de températures identifiés dans ce travail.

Il en est de même pour les mesures par impédancemétrie. Le protocole expérimental utilisé requiert des échantillons suffisamment résistants mécaniquement pour supporter la pression exercée par les électrodes du Solartron. Cela a rendu impossible la réalisation de mesures de tortuosité électrique sur des bétons préalablement chauffés. La mise en œuvre des expériences et notamment le déplacement précis des lames de béton pour chaque mesure a également été longue et souvent fastidieuse. Ce dispositif devrait être modifié de sorte à d'abord réduire la pression des électrodes sur les échantillons et ensuite à permettre des études locales comme celles menées dans ce travail. Une platine de translation pilotée par ordinateur pourrait par exemple permettre une automatisation qui serait source de précision et de gain de temps.

Concernant les expériences de fusion des charges de dioxyde de zirconium et d'acier inoxydable, il est important de revoir les conditions expérimentales afin de permettre la fusion totale des charges utilisées. Le four solaire d'Odeillo est idéal pour cela malgré les risques d'éclatement et d'endommagement toujours possible des installations. D'autres solutions, comme l'utilisation de fours à induction ou encore de générateurs d'intensité (il en existe pouvant monter jusqu'à 300 A) pourrait peut-être constituer ici une alternative.

L'approche mise en œuvre dans cette thèse est principalement expérimentale et, par bien des aspects exploratoires. Les différences dans les propriétés des bétons S et SC mises en évidence ici constituent une base de travail solide pour aider à la compréhension des résultats des expériences VULCANO-ICB. L'importance de la dégradation thermique du béton et de ses propriétés mécaniques en avance des fronts d'ablation constitue une approche originale qu'il serait intéressant de développer

davantage. Les mesures de MEB suggèrent en effet que ces fronts ont une structure complexe du fait de la décomposition du calcaire et de son remplacement par le corium. Les surfaces d'échange créées dans ces conditions sont donc bien plus étendues qu'une simple surface plane. Cela rend les transferts de chaleurs plus favorables ce qui pourrait en retour produire des cinétiques d'ablation plus rapides. La confirmation de l'existence de mécanismes de percolation/imbibition pourrait, dans ce contexte, s'avérer être un résultat de premier plan.

Glossaire

Adjuvant : Appelés également additifs, produit chimique incorporé à faible dose (moins de 5 % de la masse du ciment) dans le béton ou le mortier, afin de modifier certaines de ses propriétés. Selon l'effet recherché, on peut distinguer, trois grandes familles d'adjuvant : les accélérateurs (ou retardateur) de prise (ou de durcissement), les plastifiants et les super-plastifiants et finalement les entraîneurs d'air, les antigels, les anti-gélitifs et les hydrofuges de masse.

Agrégat: Le terme de granulats a remplacé, dans les normes, celui d'agrégat. C'est l'ensemble de grains minéraux que l'on désigne, suivant leur dimension qui est comprise entre 0 et 125 mm tels que les fillers, sablons, sables ou gravillons. On distingue trois types de granulats: les granulats naturels, les granulats artificiels et les granulats recyclés.

Air entraîné: Bulles d'air microscopiques intentionnellement incorporées au béton lors du malaxage, habituellement par l'utilisation d'agents tensioactifs ; Les bulles sont considérées comme pratiquement sphériques.

Alite: Silicate tricalcique ou C_3S : Ca_3SiO_5 .

Anhydrite: Sulfate de calcium non-hydraté $CaSO_4$.

Bélite: Silicate dicalcique ou C_2S : Ca_2SiO_4 .

Béton: Un matériau de construction formé par un mélange de granulats, de sable, et d'eau aggloméré par un liant hydraulique (ciment), éventuellement complété par des adjuvants. Le béton durcit progressivement pour former finalement un monolithe. Selon le choix du ciment et son dosage par rapport aux granulats, selon la forme des granulats et l'utilisation d'adjuvants, les bétons obtenus peuvent avoir des caractéristiques très diverses.

Béton à hautes performances: Béton appartenant à une classe de résistance à la compression supérieure à C50/60. Le C correspond au terme *concrete* (béton), le 50 correspond à la résistance du béton à la compression en MPa (50 Mpa) à 28 jours mesurée sur éprouvette cylindrique et le 60 correspond à la même résistance sur une éprouvette cubique. C'est un béton soigneusement étudié (composition, choix des granulats, du liant, des adjuvants, mise en œuvre) afin d'obtenir un haut niveau de performances (meilleure résistance, meilleure ouvrabilité, fluage plus faible, meilleure durabilité).

Béton armé: Béton dans lequel est incorporée une cage d'armatures afin d'améliorer son comportement en traction et en flexion.

Béton durci: Béton à l'état solide, après prise et en cours de durcissement, ayant acquis une résistance. Notons que le temps du séchage du béton est caractérisé par deux dates importantes à 7 et 28 jours.

Béton frais: Béton dans la phase qui suit le malaxage et précède la prise, c'est-à-dire dans un état plastique qui permet son transport et sa mise en place.

Béton réfractaire: Béton pouvant résister à des températures très élevées (jusqu'à 1 800°C). Sa formulation fait appel à des ciments et à des granulats réfractaires.

Bloc de béton: Élément de construction pour maçonnerie, de forme parallélépipédique, couramment appelé " parpaing ".

C-S-H: Silicate de Calcium hydraté sont des composés non cristallins. Ils ont les caractéristiques d'un gel et possèdent une composition variable tel que : $(CaO)_x(SiO_4)_y(H_2O)_z$ avec $0.6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$.

Calcite: Carbonate de calcium ou calcaire $CaCO_3$.

Capillarité: Phénomène physique se traduisant par la progression d'un liquide à travers les canaux les plus fins d'un corps ou dans des tubes fins ; ce phénomène est conditionné par la tension superficielle d'un liquide au contact d'une paroi.

Carbonatation: Réaction spontanée du CO_2 atmosphérique sur la Portlandite issue de l'hydratation du ciment, ainsi que sur les C-S-H et conduisant à la formation de $CaCO_3$.

Chaux vive: Oxyde de calcium CaO .

Ciment: Un liant hydraulique, c'est-à-dire qui fait prise au contact de l'eau par hydratation, dont la composition est régie par la norme EN 197.1.

Classe de résistance d'un ciment : La classe de résistance d'un ciment est la valeur minimale de résistance à la compression (exprimée en MPa), mesurée sur des éprouvettes 4x4x16cm, 28 jours après leur confection et conservées dans l'eau à 20°C. Il existe trois classes de résistance courante d'un ciment, 32,5 42,5 et 52,5 définies dans la norme NF EN 197-1. À chaque classe de résistance courante correspondent trois classes de résistance à court terme : une classe de résistance à court terme ordinaire, notée N, une classe de résistance à court terme élevée, notée R, et une classe de faible résistance à court terme, notée L.

Composition du béton: Opération consistant à définir le dosage des divers constituants d'un béton, afin de satisfaire aux exigences de résistances et d'aspect souhaités.

Compression: Mode de travail d'une éprouvette soumise à des forces (ou actions mécaniques) qui tendent à raccourcir la poutre suivant son axe.

Constituants du béton: Élément entrant dans la formulation d'un béton: ciment, granulats, eau adjuvant et pigment.

Déformation: Rapport entre la variation des caractéristiques géométriques d'une poutre soumise à des forces et sa longueur initiale. Elle est souvent exprimée en %.

Dilatation thermique: Allongement d'un élément dû à une augmentation de température.

Dioxyde de carbone ou gaz carbonique : CO₂.

Dolomite: espèce minérale formée de carbonate de calcium et de magnésium CaMg(CO₃)₂.

Ductilité: la capacité d'un matériau à être étiré, étendu, courbé ou déformé de manière permanente sans se rompre.

Durabilité: Qualité caractérisant la tenue dans le temps sans altération ni détérioration d'un matériau.

Durcissement: Étape dans l'évolution des mortiers et bétons : après la prise, le matériau passe de l'état plastique à l'état solide et acquiert sa résistance.

E/C: Grandeur exprimant le rapport entre le poids d'eau de gâchage et le poids de ciment d'un béton.

Eau de gâchage: Eau incorporée au mélange liant et granulats afin d'enclencher sa prise et de conférer au béton sa plasticité, donc son ouvrabilité.

Ecaillage : Un phénomène qui peut toucher les bétons fortement ou rapidement chauffés. Ce terme imagé est représentatif des morceaux de béton qui se détachent progressivement sous forme d'écaillés de quelques centimètres carrés et de quelques millimètres d'épaisseur.

Entraîneur d'air: Adjuvant introduit dans l'eau de gâchage qui provoque, dans le béton ou le mortier, la formation de microbulles d'air. Ces dernières sont réparties uniformément dans le mélange, elles améliorent la résistance au gel du béton après son durcissement en freinant la circulation interne de l'eau.

Eprouvette: Pièce de forme et de dimensions normalisées, soumise à une série d'essais pour déterminer les caractéristiques des matériaux.

Ettringite: Trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule chimique $3(\text{CaOAl}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30\text{à}32)\text{H}_2\text{O}$.

Famille de bétons: Groupe de compositions de béton pour lesquelles une relation fiable entre les propriétés pertinentes a été démontrée.

Fissure: Ouverture dans le béton due à une rupture, généralement par traction.

Flexion: Mode de travail d'une structure soumise à des forces (ou actions mécaniques) qui tendent à modifier la courbure de sa ligne moyenne.

Fluage: Un phénomène physique qui provoque la déformation lente et irréversible d'un matériau soumis à une charge constante et permanente, inférieure à la limite d'élasticité du matériau, pendant une durée suffisante.

Gâchage: Phase de la fabrication des bétons, au cours de laquelle sont mélangés les divers constituants dans une bétonnière ou un malaxeur.

Gâchée: Quantité de béton frais obtenue en une seule opération de malaxage.

Granulats: Voir agrégat.

Granulat léger: Granulat de masse volumique inférieure à 2 g/cm³.

Granulat naturel: Granulat d'origine minéral n'ayant subi aucune transformation autre que mécanique.

Granulométrie: Mesure de la granularité d'un granulat, c'est-à-dire de l'échelonnement des dimensions des grains qu'il contient, par passage de celui-ci à travers une série de tamis à mailles carrées dont les dimensions sont normalisées.

Gravillons: Granulat constituant du béton, dont les grains ont une dimension comprise entre 1 et 125 mm.

Gypse: Sulfate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Homogénéité du béton: Caractère d'un béton, qui désigne la qualité de cohésion entre ses divers constituants et la régularité de leur mélange. L'homogénéité conditionne l'uniformité des propriétés physiques et chimiques du béton (résistance, porosité, aspect de surface, etc.)

Hydratation des ciments : C'est l'ensemble des réactions chimiques qui s'effectuent lors et après le mélange du ciment avec l'eau. Celles-ci sont régies par les phénomènes de dissolution-précipitation et entraînent, après une période dite "dormante" inférieure à 2 heures (dissolution des aluminates et des silicates), la prise puis le durcissement du ciment. Ces réactions s'accompagnent d'un dégagement de chaleur plus ou moins important selon le type de ciment.

Hydrate: Composé formé par une hydratation.

ITZ: Interfacial Transition Zone ou Zone de Transition Interfaciale.

Jeune âge (béton): La phase au cours de laquelle les propriétés chimiques et physiques du béton, en cours de prise et en début de durcissement, évoluent rapidement.

Liant: Matière minérale ou organique dont la fonction première est de lier entre eux des éléments inertes pour assurer leur cohésion.

Liant hydraulique: Matière finement broyée qui réagit avec l'eau pour former une pâte qui fait prise et durci sous l'eau.

Maturation du béton: Opération qui consiste à accélérer le durcissement du béton, le plus souvent par un traitement thermique, afin de pouvoir décoffrer plus rapidement.

Module d'élasticité: Une des caractéristiques physiques d'un matériau solide. Il caractérise sa déformabilité sous sollicitation normale (compression ou traction).

Mortier: Mélange de ciment, de sables et d'eau, éventuellement complété par des adjuvants et des additions. Il se distingue du béton par son absence de gravillons.

N_{bulles}: Densité de bulles en mm⁻².

Pâte de ciment: Mélange dans des proportions définies par les normes de ciment et d'eau, réalisé pour différents essais relatifs aux caractéristiques du ciment comme par exemple la norme NF EN 196-3 sur la détermination du temps de prise et de la stabilité.

Perméabilité: La capacité d'un matériau poreux à être traversé par un fluide sous un gradient de pression. Elle dépend fortement du réseau poreux, de sa fissuration et de la teneur en eau du matériau.

Porosité: Volume des vides d'une matière poreuse. On la mesure par un pourcentage rapportant le volume de pores remplis d'eau ou d'air par unité de volume du matériau.

Portland (ciment): Le ciment Portland est un nom générique qui désigne les ciments hydrauliques courants, contenant au moins 50% de clinker de ciment Portland.

Portlandite: Hydroxyde de calcium Ca(OH)₂.

Prise du ciment: La prise du ciment n'est pas un séchage de la pâte après ajout de l'eau ; il s'agit d'un ensemble de réactions chimiques d'hydratation permettant le passage de la pâte de ciment (ciment additionné d'eau) de l'état liquide (plastique) à l'état solide (rigidification). Le temps de prise se mesure sur une pâte de consistance normalisée à l'aide de l'aiguille de Vicat (NF EN 196-3).

Quartz: Dioxyde de silicium SiO₂.

Résistance d'un béton: Ensemble des caractéristiques de comportement sous les sollicitations de compression, traction et flexion. En France, elle est conventionnellement vérifiée pour les ouvrages en béton vingt-huit jours après leur mise en place.

Retrait: Un phénomène de contraction du béton au cours d'une part de l'hydratation, et, d'autre part, de la dessiccation de la structure. Le retrait varie entre 0,1 mm/m à 1 mm/m selon le type de béton. Des armatures d'aciers spécifiques sont utilisés, non pas pour diminuer le retrait, mais pour répartir les fissures de retrait empêché en microfissures plus nombreuses mais invisibles.

Sable: Granulat constituant du béton, résultant de la désagrégation naturelle d'une roche minérale ou de son concassage mécanique, dont les grains sont de dimension inférieure à 6 mm.

S_{bulles}: La surface des sections des bulles (mm²).

TCA: Aluminate tricalcique $3CaO.Al_2O_3$.

Traction: Mode de travail d'une éprouvette soumise à des forces (ou actions mécaniques) qui tendent à allonger la poutre suivant son axe.

Type de ciment: Selon la norme NF EN 197-1 nous distinguons, selon la nature des constituants, six types de ciment : - CEM I Ciment Portland ; - CEM II Ciment Portland composé ; - CEM III Ciments de haut fourneau ; - CEM IV Ciment pouzzolanique ; - CEM V Ciment pouzzolanique au laitier ; - CEM VI Ciment composé.

Ultrafines: Eléments très fins de dimensions de l'ordre de 0,01 à 1µm. Les ultrafines les plus utilisées actuellement sont les fumées de silice.

Viscosité: Caractéristique d'un matériau fluide tendant à s'opposer à son écoulement par gravité. Plus la viscosité d'un béton est faible, plus son ouvrabilité est bonne.

Φ_{bulles}: Fraction surfacique des bulles (%). Elle correspond à la somme des surfaces des sections des bulles ramenée à la surface d'une région d'intérêt

C	CaO	f	FeO	H	H ₂ O
S	SiO ₂	S̄	SO ₃	C̄	CO ₂
A	Al ₂ O ₃	K	K ₂ O		
F	Fe ₂ O ₃	N	Na ₂ O		

Notation cimentaire

A. Compositions des bétons et des coriums des essais VULCANO-ICB

Dans cette annexe nous présentons les compositions des bétons ainsi que celles des coriums utilisés pour l'essai VBS-U1 (béton SC) et pour l'essai VBS-U3 (béton S) qui sont réalisés dans le cadre du programme expérimental VULCANO-ICB sur la plateforme PLINIUS au CEA centre de Cadarache.

A.1. Compositions de l'essai VBS-U1 : Béton SC

a. Réalisation du béton de la section d'essai

Le béton de VBS-U1 est de type Gravelines 5,6, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Composant	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	SiO ₂	H ₂ O libre	Al ₂ O ₃
% massique	13,42	56,49	24,96	2,74	2,40

Tableau A - 1: Caractéristiques du béton Gravelines 5,6

L'étude réalisée pour l'essai VBS-U1 a conduit à utiliser les matières premières suivantes :

- Ciment CEM I 52,5 N provenant de la cimenterie Ciments CALCIA de Beaucaire dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau A - 2:

Composant	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
% massique	64,6	20,3	4,8	3,7	2,5	1,3

Tableau A - 2: Caractéristiques du Ciment CEM I 52,5 N

- Sable 0-4 (49,5 % SiO₂ – 50,5 % CaCO₃ en masse) provenant de Durance Granulats (carrière de Peyrolles)
- Gravillons 4-16 (38 % SiO₂ – 62 % CaCO₃ en masse) provenant de Durance Granulats (carrière de Peyrolles)
- Sable 0-3 (98 % CaCO₃ en masse) provenant de Durance Granulats (carrière de Meyrargues)
- Sable 3-6 (98 % CaCO₃ en masse) provenant de Durance Granulats (carrière de Meyrargues)
- Gravillons 6-14 (98 % CaCO₃ en masse) provenant de Durance Granulats (carrière de Meyrargues)

Les mêmes matériaux provenant du même lot ont été utilisés pour réaliser le béton, aux proportions suivantes :

Matériaux	Sable 0-3	Sable 0-4	Sable 3-6	Gravillons 4-16	Gravillons 6-14	CEM I 52,5 N	Eau

% massique	5,55	19,50	5,55	31,20	16,20	15,30	6,70
-------------------	------	-------	------	-------	-------	-------	------

Tableau A - 3: Composition théorique en matières premières du béton SC

Soit une composition estimée :

Composant	Ca	CO₂	SiO₂	H₂O totale	Al₂O₃
% massique	41,21	24,62	25,16	6,70	2,31

Tableau A - 4: Caractéristiques de la composition du béton VBS-U1

Ce qui permet de retrouver la composition en éléments suivante :

Composant	Ca(OH)₂	CaCO₃	SiO₂	H₂O libre	Al₂O₃
% massique	13,00	55,95	25,16	3,58	2,31

Tableau A - 5: Caractéristiques théoriques du béton VBS-U1

Le béton de la veine a été réalisé et coulé le 19 juin 2006. On trouvera dans le Tableau A - 6 les proportions théoriques, les masses préparées et coulées le 19/06/06 ainsi que les valeurs après 28 jours de séchage.

	% massique théorique	Composition et masses préparées à la coulée		Composition et masses après 28 jours de séchage	
		Masse (kg)	%	Masse (kg)	%
Sable 0-3 (Meyrargues)	5,55	10,546	5,44	10,546	5,58
Sable 3-6 (Meyrargues)	5,55	10,538	5,44	10,538	5,57
Sable 0-4 (Peyrolles)	19,50	37,000	19,08	37,000	19,57
Gravillons 4-16 (Peyrolles)	31,20	59,278	30,57	59,278	31,35
Gravillons 6-14 (Meyrargues)	16,20	30,800	15,89	30,800	16,29
Ciment	15,30	29,000	14,96	29,000	15,34
Eau	6,70	16,720	8,62	11,931	6,31
Total	100,00	193,882	100,00	189,093	100,01

Tableau A - 6: Caractéristiques du béton VBS-U1

A la fabrication, 3,990 kg d'eau ont été ajoutés à la composition théorique de façon à obtenir un béton qui puisse être coulé. La perte en masse (évaporation de l'eau) a été suivie sur un échantillon d'environ 7,3 kg représentatif du mélange initial. Au bout de 28 jours la perte est de 2,47 % de la masse totale, soit 28,64 % de la masse d'eau. 2 % de l'eau a été perdue au bout de 5 jours. La composition du béton de la veine au bout de 28 jours de séchage est donc relativement proche de celle théorique.

b. Elaboration de la charge oxyde

La composition théorique de la charge oxyde utilisée pour l'essai VBS-U1 est présentée dans le Tableau A - 7:

Phase	UO₂	ZrO₂	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃
% masse	68,62	17,15	1,23	6,00	0	7,00

Tableau A - 7: Composition de la charge oxyde

Cette composition finale a été divisée, pour des raisons d'exploitation du four VULCANO, en deux mélanges C1 et C2. Le Tableau A - 8 présente les masses et les

pourcentages massiques de ces deux demi-charges en fonction des matières premières utilisées.

Matières premières	Mélange C1			Mélange C2		
	Masse (kg)	%w	%w	Masse (kg)	%w	%w
UO ₂	29,440	63,78	63,78	33,688	75,01	75,01
ZrO ₂ CI150 (SEPR)	7,592	16,45	36,22	8,535	19,00	24,99
SiO ₂ (Sifracco)	2,737	5,93		2,689	5,99	
Fe ₂ O ₃ (Merck)	6,387	13,84				
<i>Total préparé</i>	<i>46,157</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>44,912</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Echantillons	0,185			0,242		
Masses chargées dans le four (± 0,004 kg)	45,972			44,670		

Tableau A - 8: Compositions des deux demi-charges pour l'essai VBS-U1

La masse totale chargée dans le four est donc de 90,642 kg (± 0,006 kg). 110,448 kg de zircone stabilisée à la chaux (SEPR) ont été utilisés de façon à réaliser le culottage du four, avant la fusion des charges C1 et C2.

c. Elaboration de la charge métallique inox 304L

Le Tableau A - 9 regroupe la masse d'inox fondue par four.

Four	Masse des barreaux	Nombre de billes chargées	Masse des billes	Masse totale fondue
	(g)	-	(g)	(g)
1	4676,6	35	3909,5	8586,1
2	4675,7	30	3351,0	8026,7
3	4653,0	23	2569,1	7222,1
Totaux	14005,3	88	9829,6	23834,9

Tableau A - 9: Masses d'inox 304L fondues utilisées pour l'essai VBS-U1

A.2. Compositions de l'essai VBS-U3 : Béton S

a. Réalisation du béton de la section d'essai

Le béton de VBS-U3 est de type Fessenheim dont les caractéristiques sont les suivantes :

Composant	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	SiO ₂	H ₂ O libre	Al ₂ O ₃
% massique	12,89	16,20	65,89	2,87	2,15

Tableau A - 10: Composition chimique du béton du radier de Fessenheim

Ce qui donne, en terme de composition chimique élémentaire après réactions de décomposition :

Composant	CaO	CO ₂	SiO ₂	H ₂ O libre	Al ₂ O ₃
% massique	18,87	7,13	65,89	5,96	2,15

Tableau A - 11: Composition chimique élémentaire du béton du radier de Fessenheim

L'étude réalisée pour l'essai VBS-U3 a conduit à utiliser les matières premières suivantes :

- Ciment Lafarge CEM II/A-S 52,5 N dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau A - 12:

Composant	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O
% massique	61,13	22,75	6,05	2,22	2,65	2,24	0,73

Tableau A - 12: Caractéristiques du Ciment CEM II/A-S 52,5 N

- Agrégats (provenant de la carrière de Rumersheim exploitée par la société GSM) :

Composant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
% massique	65,49	8,38	2,83	10,81	2,55	1,53

Tableau A - 13: Caractéristiques des agrégats utilisés

La granulométrie des agrégats est la suivante :

- Sable 0-2, concassé non lavé ;
- Sable 0-6, lavé roulé ;
- Gravillons 5-8 concassés lavés ;
- Gravillons 8-11 concassés lavés ;
- Gravillons 11-16 concassés lavés.

Pour obtenir la composition et la granulométrie recherchée, les proportions théoriques suivantes ont été déterminées :

Matériaux	Sable 0-2	Sable 0-6	Gravillons 5-8	Gravillons 8-11	Gravillons 11-16	CEM II 52,5 N	Eau
% massique	12,2	18,4	16,6	20,4	10,4	15,30	6,70

Tableau A - 14: Composition théorique en matières premières du béton S

Une analyse chimique d'un échantillon de béton VBS-U3 a permis de trouver

Composant	SiO ₂	CaO	CO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
% massique	63,0	16,0	9,0	5,0	3,0	1,4	1,3	1,3

Tableau A - 15: Composition chimique du béton VBS-U3

Le béton de la veine a été réalisé et coulé le 23 novembre 2007. On trouvera dans le Tableau A - 16 les proportions théoriques, les masses préparées et coulées le 23/11/07 ainsi que les valeurs après 42 jours de séchage.

	% massique théorique	Composition et masses préparées à la coulée		Composition et masses après 42 jours de séchage	
		Masse (kg)	%	Masse (kg)	%
Sable 0-2	12,2	24,400	11,98	24,400	12,25
Sable 0-6	18,4	36,800	18,07	36,800	18,47
Gravillons 5-8	16,6	33,200	16,31	33,200	16,66

Gravillons 8-11	20,4	40,800	20,04	40,800	20,48
Gravillons 11-16	10,4	20,800	10,22	20,800	10,44
Ciment	15,3	30,600	15,03	30,600	15,36
Eau	6,7	17,000	8,35	12,623	6,34
Total	100	203,6	100	199,233	100

Tableau A - 16: Caractéristiques du béton VBS-U3

A la fabrication, 3,6 kg d'eau ont été ajoutés à la composition théorique pour faciliter la coulée. La perte en masse (évaporation de l'eau) a été suivie sur un échantillon d'environ 5,5 kg représentatif du mélange initial. Au bout de 42 jours la perte est de 2,15 % de la masse totale, soit 25,75 % de la masse d'eau. La composition du béton de la veine au bout de 42 jours de séchage est donc relativement proche de celle théorique. L'échantillon a été repesé le 02/06/08. La perte en masse était toujours de 2,15 %.

b. Elaboration de la charge oxyde

La composition théorique de la charge oxyde utilisée pour l'essai VBS-U3 est présentée dans le Tableau A - 17:

Phase	UO₂	ZrO₂	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃
% masse	68,62	17,15	1,23	6,00	0	7,00

Tableau A - 17: Composition de la charge oxyde

Cette composition finale a été divisé, pour des raisons d'exploitation du four VULCANO, en deux mélanges C1 et C2. Le Tableau A - 18 présente les masses et les pourcentages massiques de ces deux demi-charges en fonction des matières premières utilisées.

Matières premières	Mélange C1			Mélange C2		
	Masse (kg)	%w	%w	Masse (kg)	%w	%w
UO ₂	29,440	63,62	63,63	33,680	74,53	74,53
ZrO ₂ CI150 (SEPR)	7,660	16,55	36,38	8,757	19,38	25,47
SiO ₂ (Sifracco)	2,760	5,96		2,751	6,09	
Fe ₂ O ₃ (Merck)	6,412	13,86				
<i>Total préparé</i>	<i>46,272</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>45,188</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Masses chargées dans le four (± 0,004 kg)	46,272			45,188		

Tableau A - 18: Compositions des deux demi-charges pour l'essai VBS-U3

La masse totale chargée dans le four est donc de 91,460 kg (± 0,006 kg). 110,002 kg de zircone stabilisée à la chaux (SEPR) ont été utilisés de façon à réaliser le culottage du four, avant la fusion des charges C1 et C2.

c. Elaboration de la charge métallique inox 304L

Le Tableau A - 19 regroupe la masse d'inox fondue par four.

Four	Masse des barreaux	Nombre de billes chargées	Masse des billes	Masse totale fondue
	(g)	-	(g)	(g)
1	4725	28	3128	7853
2	4714	32	3574	8288
3	4716	28	3128	7844
Totaux	9439	60	6702	16141

Tableau A - 19: Masses d'inox 304L fondues utilisées pour l'essai VBS-U3

Les échantillons de bétons restants, récupérés au début de la thèse, se présentent sous forme de blocs volumineux parallélépipédiques d'environ 7cm x 20cm x 30cm et d'une masse d'environ 6 à 7 kilogrammes (cf. Figure A - 1).

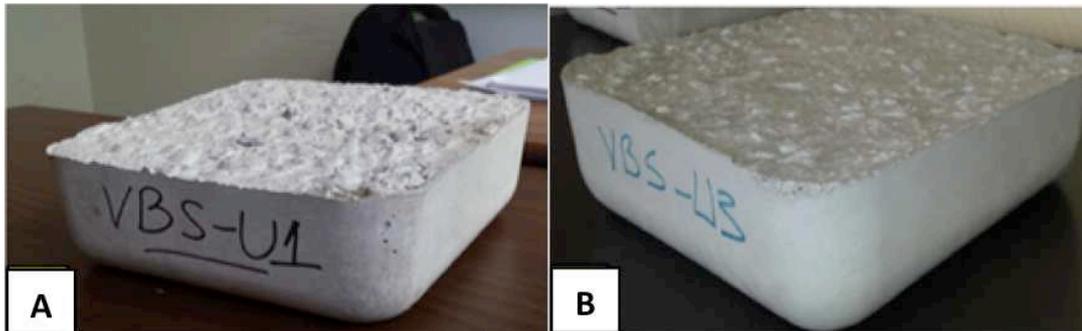


Figure A - 1: Blocs initiaux de béton : (A) : SC (VBS-U1). (B): S (VBS-U3)

En raison de la faible quantité de béton restante, nous avons fabriqué, au cours de la thèse, des bétons S et SC à partir des compositions décrites ci-dessus.

B. Porosimétrie au mercure

Dans cette annexe nous présentons le protocole expérimental adopté pour les mesures par porosimétrie au mercure. Les calculs des paramètres relatifs à la microstructure des bétons sont également détaillés dans cette annexe.

B.1. Protocole expérimental

La porosimétrie au mercure consiste en une expérience dans laquelle l'échantillon est complètement immergé dans le mercure, le volume entier présente alors des échanges avec son environnement et non pas une seule face de l'échantillon qui est réservée à l'échange de mercure. La cellule de mesure utilisée pour des expériences de porosimétrie est illustrée dans la Figure B - 1.

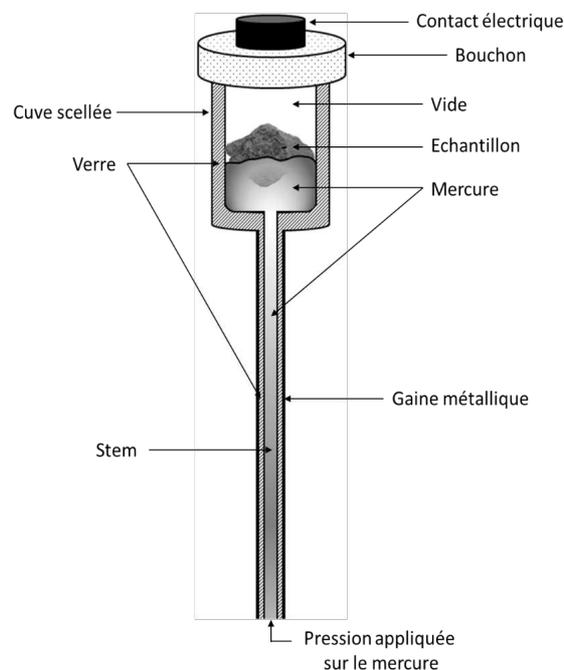


Figure B - 1: Illustration du mercure remplissant la cellule de mesure

La cuve de la cellule de mesure est attachée à une tige capillaire (ou stem). Ce capillaire sert à la fois de réservoir de mercure pendant l'analyse et d'élément du transducteur de volume de mercure. Avant chaque analyse, la cuve et le capillaire sont remplis de mercure. Après le remplissage, la principale source de mercure est dissociée de l'ensemble, laissant uniquement le mercure dans la cuve de l'échantillon et la tige capillaire. La pression est appliquée au mercure dans le capillaire soit par un gaz (air) ou un liquide, notamment de l'huile hydraulique. La pression est transmise de l'extrémité inférieure du capillaire au mercure entourant l'échantillon dans la cuve.

Le stem en verre (un isolant électrique), est rempli de mercure (un conducteur électrique), et la surface externe du stem est plaquée avec du métal (un conducteur

électrique). La combinaison de deux conducteurs électriques concentriques séparés par un isolateur forme un condensateur coaxial. La valeur de la capacité est fonction des surfaces des conducteurs, de la constante diélectrique de l'isolant et d'autres paramètres physiques. Dans le cas de ce condensateur particulier, la seule variable est la surface du conducteur intérieur lorsque le mercure quitte le capillaire et entre dans les vides et les pores de l'échantillon, ou lorsqu'il retourne dans le capillaire quand la pression est réduite. Un faible volume de mercure entrant ou sortant d'un capillaire fin entraîne une modification significative de la longueur (et de la surface) de la colonne de mercure, ce qui permet d'obtenir une sensibilité et une résolution de mesure du volume. La valeur de capacité du stem est surveillée par un détecteur de capacité qui, similaire au transducteur de pression, produit un signal électrique proportionnel à la capacité. Les mesures de capacité sont transformées en mesures de volume par la connaissance du diamètre du capillaire et de l'équation régissant les condensateurs coaxiaux.

Une expérience typique de porosimétrie par intrusion de mercure se divise en deux étapes. La première, dite mesure à basse pression, couvre la plage de pression allant de $P=0$ bar (vide primaire, capacité de la pompe à vide $\leq 10^{-5}$ bar) à $P=1$ bar (pression ambiante). Elle consiste à placer un échantillon dans la cuve de la cellule de mesure et ensuite fermer la cellule avec un bouchon hermétique. La cellule est ensuite placée dans une première chambre dite chambre à basse pression. Par la suite un tirage au vide est effectué afin d'éliminer les gaz et les vapeurs contaminants et, tout en étant évacué, le mercure remplira la cellule. Cela crée un environnement composé d'un solide, d'un liquide non mouillant (mercure) et de vapeur de mercure. La pression augmente jusqu'à la pression ambiante tandis que le volume de mercure pénètre dans les pores les plus volumineux de l'échantillon (diamètre supérieur à $10 \mu\text{m}$). La deuxième étape, dite mesure à haute pression, pendant laquelle la cellule de mesure est placée dans une deuxième chambre, dite chambre à haute pression, pour le reste de l'expérience. Une pression maximale d'environ 4000 bars va forcer le mercure à pénétrer dans des pores de plus en plus petits. Notons que dans cette étape, le mercure sera poussé par de l'huile hydraulique où plonge le « Stem ».

Le passage de la chambre à basse pression à la chambre à haute pression se fait manuellement en transportant la cellule d'un compartiment à l'autre. Le reste de la mesure se fait automatiquement. Une pesée doit être effectuée lors du transport dans le but de déterminer la quantité de mercure introduite dans l'échantillon.

Un porosimètre au mercure ne mesure que la pression appliquée et le volume de mercure introduit ou extrudé de l'échantillon. Les mesures de pression sont obtenues par des capteurs de pression, appelés transducteurs, qui produisent un signal électrique (courant ou tension) proportionnel à l'amplitude de la pression appliquée au capteur. Ce signal électrique analogique est converti en code numérique pour être traité ultérieurement par le logiciel « PoroWin™ ». Le transducteur qui détecte le volume de mercure est intégré dans la cellule comme expliqué précédemment.

Le logiciel d'acquisition « PoroWin™ » enregistre le volume de mercure introduit dans l'échantillon en fonction de la pression appliquée. Suivant un mode appelé « pas à

pas », les analyses de distribution de la taille des pores atteignent une pression maximale par une série de petites étapes de pression suivant. En mode « pas à pas », la pression et le volume sont mesurés après l'atteinte de l'équilibre de l'intrusion (ou de l'extrusion). Le volume d'intrusion cumulé du mercure, à chaque pression mesurée, est déterminé en soustrayant le volume de mercure restant dans le stem du volume initial. L'application de l'équation de Washburn (cf. Eq. A2-10) à chaque pression mesurée fournit la taille des pores associée à chaque pression, c'est-à-dire les limites de l'intervalle des classes de taille des pores. Le volume de mercure introduit à la suite de chaque pas de pression est la différence entre les volumes d'intrusion cumulatifs respectifs. Cette valeur et les valeurs de pression (taille des pores) associées fournissent un tableau des intervalles de taille des pores et des volumes incrémentiels associés à chaque intervalle. Pour une courbe continue, seule une valeur de taille unique est requise pour représenter la classe de taille. Cette valeur peut être la limite de taille supérieure ou inférieure ou une certaine taille représentative entre les deux limites (la taille moyenne, par exemple). Ces données sont suffisantes alors pour exprimer la pression ou le volume de mercure en fonction des diamètres des pores pénétrables avec une échelle semi logarithmique.

B.2. Calculs des paramètres

Les mesures par porosimétrie nous fournissent des données relatives à la pression appliquée, les diamètres des pores ainsi que les volumes de mercure introduit. Grâce à ces informations nous sommes en mesure d'estimer la porosité ouverte, la tortuosité, la distribution de la taille des pores ouverts, l'aire des pores cumulée ainsi que les densités absolues et apparente. Dans cette section, nous détaillons les calculs de ces paramètres.

Ci-dessous les définitions des notations utilisées pour les calculs :

- $M_{éch}$: La masse de l'échantillon analysé ;
- $M_{cell+HgCal}$: La masse de la macrocell remplie du mercure uniquement, cette masse est relevée lors des tests de calibration (sans échantillon);
- $M_{cell+éch}$: La masse de la macrocell avec l'échantillon sans mercure;
- $M_{éch+cell+Hg}$: La masse de la macrocell contenant l'échantillon et le mercure. Cette masse est relevée suite à la mesure à basse pression avant d'installer la macrocell dans la chambre à haute pression ;
- $V_{Hg,BP}$: Le volume maximal de mercure dans l'échantillon suite aux mesures à basse pression. Ce volume est celui des macropores et des espaces interstitiels;
- $V_{Hg,HP}$: Le volume maximal de mercure détecté suite aux mesures à haute pression. Ce volume est celui des micro/mesopores;
- M_{cell} la masse de la cellule vide ;
- V_{HgCal} le volume de mercure lors du calibrage (sans échantillon)

a. Volumes poreux, apparent et absolu

Par définition, le volume apparent (V_{app}) représente le volume total de matière solide en incluant les pores ouverts, les pores fermés ainsi que les espaces interstitiels. Le volume absolu (V_{abs}), quant à lui, évoque le volume de la matière solide après exclusion de toute porosité. C'est ce volume qui confère une masse à l'échantillon. Finalement, le volume poreux (V_p) regroupe les pores et les espaces vides. Le volume apparent représente donc la somme des volumes absolu et poreux. Notons qu'en porosimétrie au mercure les masses sont exprimées en grammes (g), les densités en gramme par centimètre cube (g/cm^3) et les volumes sont exprimés en centimètre cube par gramme (cm^3/g). La Figure B - 2 représente la différence entre ces trois volumes.

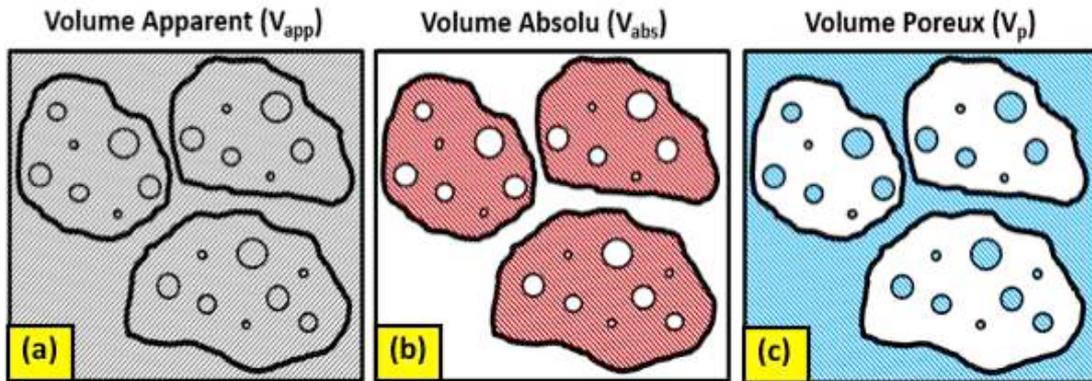


Figure B - 2: Schéma représentant la différence entre : (a) volume apparent, (b) volume absolue et (c) volume poreux. Les phases hachurées en noires (resp. rouges et bleues) représentent les volumes apparents (resp. absolus et poreux). La partie solide non poreuse est déterminée par le contour noir.

En considérant M_{cell} la masse de la cellule vide, et V_{HgCal} le volume de mercure lors du calibrage (sans échantillon):

$$M_{cell} = M_{cell+éch} - M_{éch} \quad \text{Eq. B-1}$$

$$V_{HgCal} = \frac{M_{cell+HgCal} - M_{cell}}{\rho_{Hg}} \quad \text{Eq. B-2}$$

avec ρ_{Hg} la masse volumique du mercure ($13,546 \text{ g}/\text{cm}^3$).

Les masses du mercure dans les macropores obtenues à basse pression, dans les micro/mesopores obtenues à haute pression ainsi que la masse du mercure complémentaire remplissant l'espace entre l'échantillon et le godet de la cellule de mesure sont calculées. Ces masses sont notées $M_{Hg,BP}$, $M_{Hg,HP}$ et $M_{Hg,compl}$ respectivement, selon les équations B-3, B-4 et B-5:

$$M_{Hg,BP} = V_{Hg,BP} * M_{éch} * \rho_{Hg} \quad \text{Eq. B-3}$$

$$M_{Hg,HP} = V_{Hg,HP} * M_{éch} * \rho_{Hg} \quad \text{Eq. B-4}$$

$$M_{Hg,compl} = M_{cell+éch+Hg} - (M_{cell+éch} + M_{Hg,BP}) \quad \text{Eq. B-5}$$

Le rapport entre $M_{Hg,compl}$ et la densité du mercure ρ_{Hg} donne le volume complémentaire de mercure remplissant l'espace entre l'échantillon et le godet ou la cuve de la cellule de mesure. Il est noté $M_{Hg,compl}$ selon B-6:

$$V_{\text{Hg,compl}} (\text{cm}^3) = \frac{M_{\text{Hg,compl}}}{\rho_{\text{Hg}}} \quad \text{Eq. B-6}$$

En se servant de toutes les équations précédentes, des volumes poreux, apparents et absolus s'écrivent :

$$V_{\text{Poreux}} = \frac{M_{\text{Hg,HP}}}{\rho_{\text{Hg}}} \quad \text{Eq. B-7}$$

$$V_{\text{app}} = V_{\text{HgCal}} - V_{\text{Hg,compl}} \quad \text{Eq. B-8}$$

$$V_{\text{abs}} = V_{\text{app}} - V_{\text{poreux}} \quad \text{Eq. B-9}$$

b. Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores donne une description quantitative de la gamme de tailles de pores présentes dans un échantillon donné. Elle fournit une description précise des tailles de particules accessibles.

Rappelons la relation de Washburn, qui exprime la pression P en fonction de la tension de surface γ et l'angle de contact θ selon l'équation B-2 :

$$P \cdot r = -2\gamma \cdot \cos(\theta) \quad \text{Eq. B-10}$$

Si dV représente la variation du volume élémentaire de mercure dans les pores ayant un rayon compris entre r et $r+dr$, alors :

$$dV = D_v(r) \cdot dr \quad \text{Eq. B-11}$$

où $D_v(r)$ est la fonction de distribution de taille des pores de volume et définie comme le volume de pores par unité d'intervalle de rayon.

En supposant que γ et θ sont constantes, la dérivée de l'équation B-2 donne :

$$Pdr + rdP = 0 \quad \text{Eq. B-12}$$

En combinant les équations B-3 et B-4 nous obtenons :

$$-dV = D_v(r) \cdot \frac{r}{P} dP \quad \text{Eq. B-13}$$

Et donc :

$$D_v(r) = -\frac{P}{r} \cdot \frac{dV}{dP} \quad \text{Eq. B-14}$$

Puisque la variation du volume est décroissante, le signe négatif peut être éliminé pour donner :

$$D_v(r) = \frac{P}{r} \cdot \frac{dV}{dP} \quad \text{Eq. B-15}$$

c. Densités apparente et absolue

La densité ρ_{app} apparente d'un échantillon représente le rapport entre sa masse et son volume apparent. La densité absolue ρ_{abs} correspond au rapport entre la masse de l'échantillon et son volume absolu. Les deux densités sont calculées selon les équations B-16 et B-17.

$$\rho_{app} = \frac{M_{éch}}{V_{app}} \quad \text{Eq. B-16}$$

$$\rho_{abs} = \frac{M_{éch}}{V_{abs}} \quad \text{Eq. B-17}$$

d. Porosité

La porosité, notée ϵ , est définie comme un rapport (volumique) entre le volume poreux et le volume apparent (cf. Eq. B-18). Il s'agit donc d'une unité sans dimension qui représente la fraction du volume total d'un milieu poreux occupé par l'espace vide.

$$\epsilon(\%) = \frac{V_{poreux}}{V_{app}} * 100 \quad \text{Eq. B-18}$$

e. Surface spécifique

La tension superficielle d'un liquide est définie comme le travail nécessaire pour produire un centimètre carré de surface. Lorsque le mercure est forcé sous pression dans un pore de rayon r et de longueur L , la surface d'un volume de mercure A externe au pore diminue de :

$$A = 2\pi rL \quad \text{Eq. B-19}$$

En supposant que les pores sont cylindriques, le travail W_1 requis pour créer une surface supplémentaire est :

$$W_1 = -2\pi rL \cos\theta \quad \text{Eq. B-20}$$

Le travail W_2 requis pour forcer le mercure dans le pore cylindrique est donné par la pression appliquée multipliée par la surface des pores et la longueur des pores tel que :

$$W_2 = P\pi r^2L \quad \text{Eq. B-21}$$

Et puisque $W_1=W_2$, alors la combinaison des équations B-20 et B-21 donne l'équation de Washburn (cf. Eq. B-10). La surface de tous les pores et vides comblés jusqu'à la pression P est calculée à l'aide des équations B-20 et B-21 comme suit:

$$-2\pi L\gamma|\cos(\theta)| = P\Delta V \quad \text{Eq. B-22}$$

En supposant que les pores cylindriques sont ouverts et que $2\pi rL$ est la surface A des pores nous aurons :

$$A\gamma|\cos(\theta)| = P\Delta V \quad \text{Eq. B-23}$$

Les pores de rayon dr occupant un volume dV présenteront une surface dA donnée par :

$$A = \frac{PdV}{\gamma|\cos(\theta)|} \quad \text{Eq. B-24}$$

En supposant que l'angle de contact ainsi que la tension de surface sont constants, la surface cumulée des pores remplis de mercure est donnée en intégrant l'équation B-24 :

$$A = \frac{1}{\gamma|\cos(\theta)|} \int_0^V P dV \quad \text{Eq. B-25}$$

C. Expériences PROMES-Odeillo

Dans cette annexe nous présentons les caractéristiques des charges (ZrO_2 et acier inox) utilisées pour les expériences de fusion au laboratoire PROMES-Odeillo. De plus le plan d'expérience adopté lors de cette campagne d'essais est décrit en détails.

C.1. Propriétés de l'oxyde de zirconium ZrO_2

Le Tableau C - 1 regroupe les propriétés de la poudre d'oxyde de zirconium. Elles sont établies par AREVA – CEZUS Etablissement de Jarrie.

	Valeur	Unité
Point d'ébullition	4300	°C
Point de fusion	2685-2745	°C
Densité de la forme monoclinique	5,6	-
Densité apparente	0,4-1	-
Surface spécifique	7-20	m ² /g
Granulométrie 95/100%	0,2/0,5	µm
Pureté après calcination	>99,95	%
Conductivité thermique*	2,5-3	W/m.K
Forme cristalline	Quadratique + Monoclinique	

Tableau C - 1: Propriétés de la poudre de ZrO_2 utilisée dans les essais PROMES-Odeillo

*Les analyses thermiques des matériaux céramiques poreux, tels que l'oxyde de zirconium, présentent de nombreuses incertitudes. En effets, plusieurs paramètres de la structure poreuse tels que le volume poreux, la forme des pores ainsi que leurs agencements spatiaux, les conductivités thermiques relatives à la matrice solide et à l'air emprisonné dans le matériau peuvent altérer le comportement thermique global du ZrO_2 et par ailleurs sa conductivité thermique [238].

C.2. Propriétés de l'acier inoxydable 304L

La charge métallique utilisée est constituée d'acier inoxydable 304L. Elle se présente sous forme de pastilles cylindriques de 10 mm de hauteur de 15 mm de diamètre. Ces pastilles sont obtenues par découpe d'un grand barreau cylindrique en acier. Les propriétés de l'acier inoxydable 304L sont données dans le Tableau C - 2 :

	Valeur	Unité	
Solide	Température de fusion	1,6E+03	K
	Coefficient d'adsorption	3,0E-01	-
	Température du liquidus	1,7E+03	K
	Chaleur spécifique	7,1E+02	J/Kg.K

	Module de Young		MPa
	Conductivité thermique	2,7E+01	W/m.K
	Diffusivité thermique	5,2E-06	m ² /s
	Enthalpie à la température de fusion	1,2E+06	J/kg
Liquide	Température d'ébullition	3,1E+03	K
	Densité	7,0E+03	Kg/m ³
	Chaleur spécifique	8,0E+02	J/Kg.K
	Conductivité thermique	2,9E+01	W/m.K
	Température du solidus	1,7E+03	K
	Viscosité	7,0E-03	Pa.s
	Coefficient d'expansion thermique	2,0E-05	K ⁻¹
	Enthalpie à la température de fusion	1,2E+06	J/kg

Tableau C - 2: Propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable 304L utilisé dans les essais PROMES-Odeillo

C.3. Plan d'expérience

Le plan d'expériences est détaillé dans le Tableau C - 3. Les expériences sont classées en deux familles, une pour chaque type de béton. Les colonnes bleues correspondent aux expériences effectuées avec du béton silico-calcaire, les colonnes rouges correspondent aux expériences effectuées avec du béton siliceux et finalement les colonnes blanches correspondent aux conditions opératoires identiques appliquées aux deux types de béton. Les colonnes intitulées (N°) indiquent les numéros des expériences. Les valeurs DNI qui figurent dans ce tableau sont exprimées en Watt par mètre carré (W/m²). Les cases contenant 4 valeurs, prenons comme exemple les expériences 6 et 19, durant ces expériences l'échantillon subit 2 expositions aux rayonnements solaires, une première exposition avec une ouverture de l'obturateur de 75% pendant 40 secondes et une deuxième avec une ouverture de l'obturateur de 60% pendant 50 secondes. Ce tableau donne également la perte de masse de l'échantillon entre le début et la fin des expériences.

Charge	DNI (W/m ²)				Ouv. Obturateur (%)	Temps (s)	Perte de masse (%)	
	N°	S	N°	SC			S	SC
Sans Charge	15	1010	18	990	60	40	0,56	0,42
ZrO2	2	1010	3	1009	100	20	0,33	0,16
	13	1031	16	980	75	40	0,38	0,19
	14	1024	17	989	60	150	0,78	0,84
Inox (vis)	10	1034	9	1028	75	25	0,35	0,41
Inox (pastille)	12	1038	8	1027	75	40	0,43	0,37
	6	1041	19	993	75	40	0,78	0,69
					60	50		
	7	1039	20	996	75	40	0,98	0,53
					60	30		
	11	1034	21	996	75	40	0,5	0,41
					60	10		
	22	1000	25	1008	60	42	0,29	0,39
					60	10		
23	1002	26	1010	60	40	0,52	0,52	
				60	30			
24	1004	27	1011	60	40	0,51	0,42	
				45	60			
29	1012	28	1016	60	100	0,75	0,92	
31	1014	30	1018	45	180	0,77	3,7	

Tableau C - 3: Plan d'expérience pour les essais PROMES-Odeillo

D. Observations au MEB

La bonne préparation des échantillons joue un rôle important dans l'obtention des informations requises lors de l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB). Il faut tenir compte de la taille, de la forme, de l'état et des propriétés conductrices de l'échantillon avant de l'analyser. Dans cette annexe nous présentons alors le protocole expérimental relatif à la préparation des échantillons observés au MEB ainsi que les figures obtenues pour les échantillons S_2 , S_3 , SC_2 et SC_3 du chapitre 6.

D.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons à analyser au MEB est une étape primordiale et nécessite le respect de certaines conditions opératoires pour obtenir un rendu final de qualité. Les échantillons de béton sont tout d'abord découpés par tronçonnage automatique. Un disc diamanté est utilisé lors des coupes. Dans le but d'éviter la surchauffe de l'échantillon et par conséquent la modification de ses propriétés initiales, le disque diamanté est lubrifié en continu avec de l'eau.

La préparation des échantillons nécessite également une section polie imprégnée d'époxy où la résine époxy imprègne le système de pores de l'échantillon et renferme les particules de poudre. L'imprégnation à l'époxy du système de pores a deux objectifs. Le premier est de remplir les vides et soutenir la microstructure lorsqu'elle durcit, en le protégeant contre la fissuration par retrait. Le deuxième objectif est d'augmenter le contraste entre les pores, les produits d'hydratation et les agrégats. Donc la deuxième étape consiste à enrober l'échantillon. L'échantillon est donc enrobé avec une solution de résine époxy EPOTEK 301 mélangée à un épaississant.

Par la suite l'échantillon est poli en utilisant une série de discs abrasifs de différentes granulométries et une solution diamantée de plus en plus fines. Cette étape de polissage est nécessaire pour éliminer les dommages dus à la découpe et à la rectification de surface de l'échantillon.

En un premier temps un pré-polissage est réalisé pendant 5 minutes avec un disc en alvéole à une vitesse de rotation de 500 tours/minute. Ensuite, des polissages successifs sont effectués. Le Tableau D - 1 regroupe les caractéristiques des polissages.

	Granulométrie du disc abrasif	Granulométrie de la solution diamantée	Vitesse (tours/minutes)	Temps (minutes)
Polissage 1	9 μm	10 μm	300	10
Polissage 2	6 μm	6 μm	300	5
Polissage 3	3 μm	3 μm	300	5

Tableau D - 1: Caractéristiques des différentes étapes de polissage

Lors du passage d'un disc abrasif à un autre plus fin, un nettoyage soigneux de toute la surface de l'échantillon est réalisé afin d'éliminer les débris qui peuvent résulter des discs abrasifs et des solutions diamantées utilisées.

D.2. Figures des échantillons du chapitre 6

Les Figure D - 1, Figure D - 2, Figure D - 3 et Figure D - 4 regroupent les images des échantillons S₂, S₃, SC₂ et SC₃ respectivement des bétons siliceux observés au MEB (cf. chapitre 6).

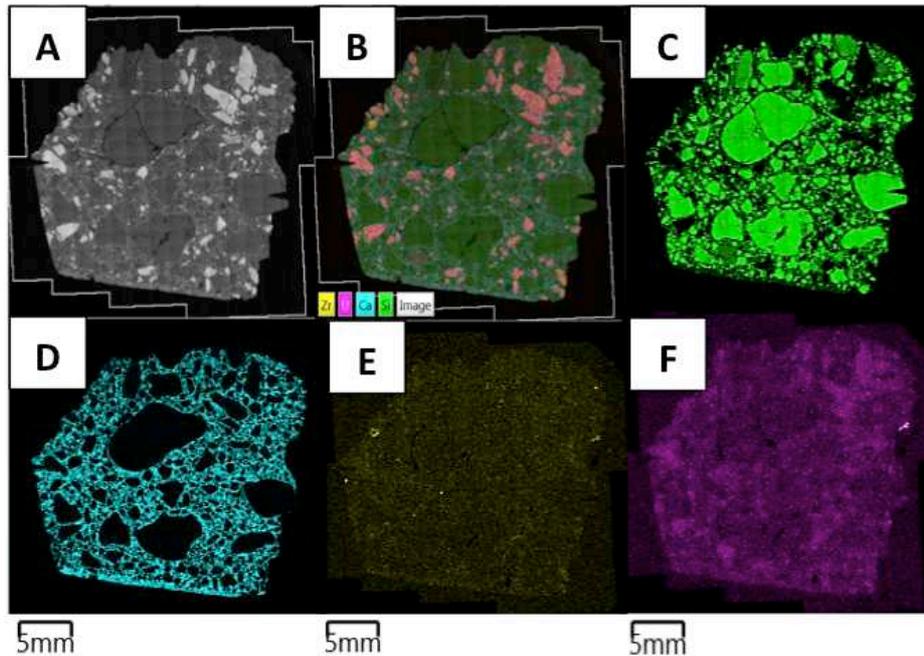


Figure D - 1: Images MEB de l'échantillon siliceux S2. A: Image de l'échantillon. B: Image de l'échantillon avec l'U, Zr, Si et Ca. C: Silicium. D: Calcaire. E: Zirconium. F: Uranium

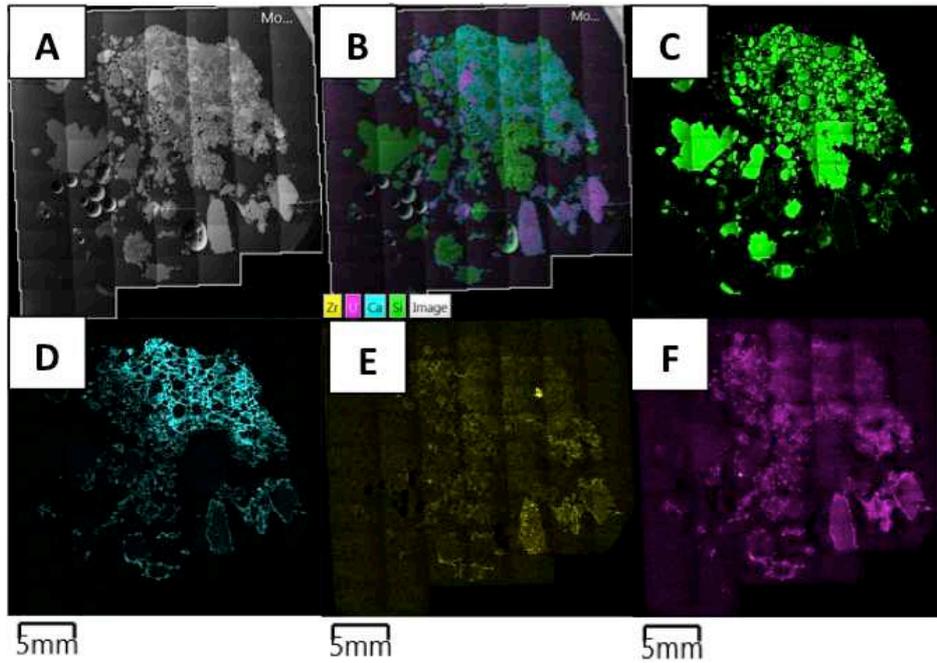


Figure D - 2: Images MEB de l'échantillon siliceux S3. A: Image de l'échantillon. B: Image de l'échantillon avec l'U, Zr, Si et Ca. C: Silicium. D: Calcaire. E: Zirconium. F: Uranium

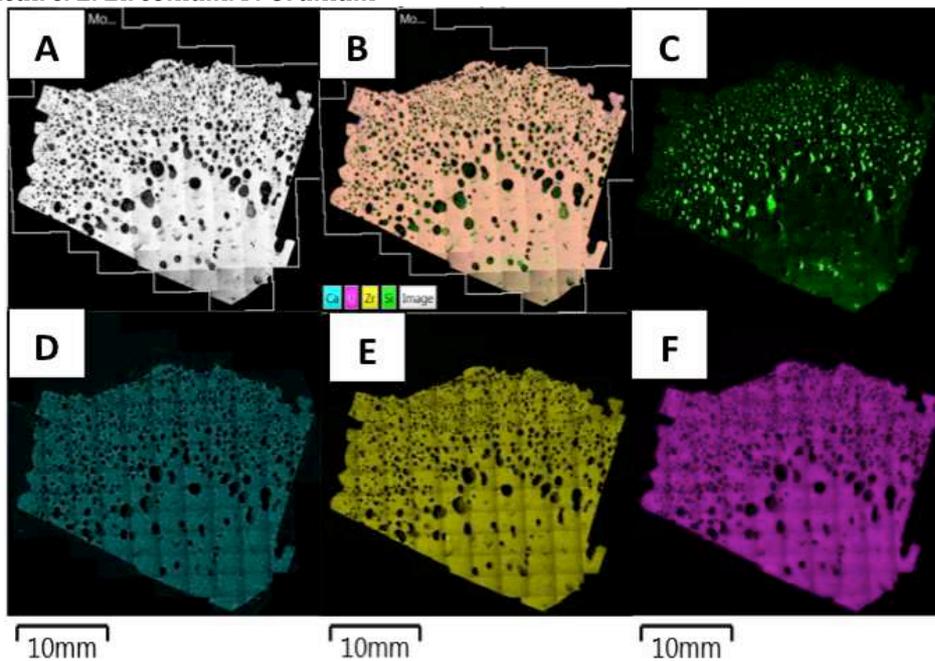


Figure D - 3: Images MEB de l'échantillon siliceux SC2. A: Image de l'échantillon. B: Image de l'échantillon avec l'U, Zr, Si et Ca. C: Silicium. D: Calcaire. E: Zirconium. F: Uranium

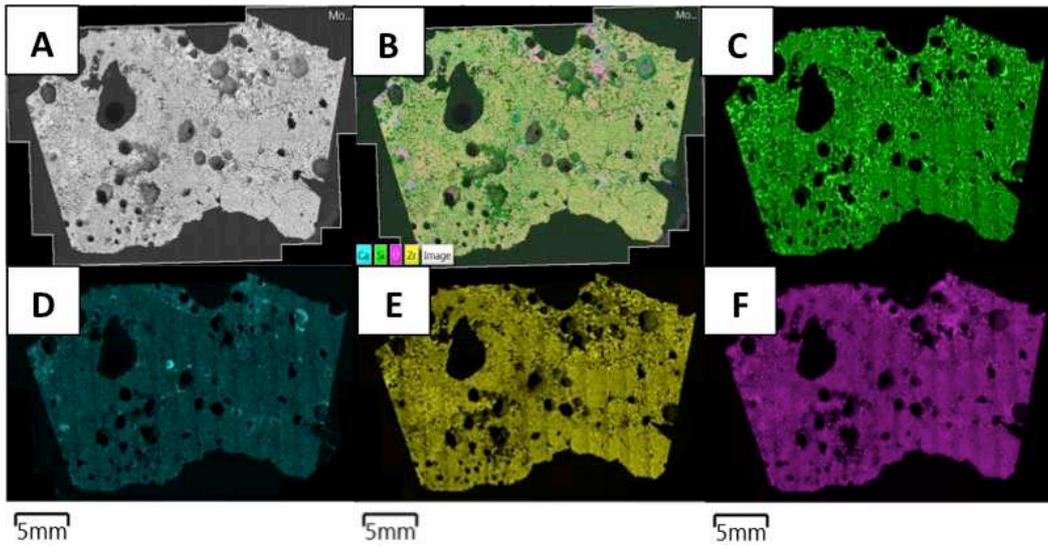


Figure D - 4: Images MEB de l'échantillon siliceux SC3. A: Image de l'échantillon. B: Image de l'échantillon avec l'U, Zr, Si et Ca. C: Silicium. D: Calcaire. E: Zirconium. F: Uranium

E. Modèles de tortuosité

E.1. Construction du facteur de la tortuosité à partir de la porosimétrie au mercure

Le facteur de tortuosité σ des matériaux solides relie la diffusivité « effective » ou observée à une diffusivité de référence, tel que :

$$D_{\text{eff}} = D(\check{r}) \cdot \frac{f}{\sigma} \quad \text{Eq. E-1}$$

avec : f la fraction volumique totale des pores connectés et \check{r} le rayon moyen des pores dans un matériau poreux.

Nous considérons un matériau uniforme et isotropique.

a. Propriétés de la porosité totale

La « porosité Connectée » est représentée comme un réseau aléatoire de pores interconnectés de tailles et de formes aléatoires. Chaque pore est délimité par deux intersections de branchement ou « jonctions ».

Soit \bar{n}^3 la somme de tous les pores dans 1 cm³ d'un échantillon, puis \bar{n}^2 les pores occupant une surface de 1 cm² d'échantillon et \bar{n} la somme des pores pour un échantillon d'une longueur de 1 cm dans une direction donnée.

Chaque pore peut être caractérisé par une longueur l_p entre le centre des deux jonctions qui l'entourent. Un flux de diffusion passant à travers un pore est considéré parallèle à l_p (d'une jonction à l'autre). Soit \bar{l} la moyenne des l_p . Notons que chaque l_p est orientée d'une manière aléatoire.

Chaque pore a un volume, v_p , à partir duquel une section transversale de diffusion à travers les pores peut être dérivée. En supposant que \bar{v} est la moyenne des v_p , alors la fraction volumique totale des pores peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$f = V_s \cdot \rho = \bar{n}^3 \bar{v} \quad \text{Eq. E-2}$$

Avec :

[f] : cm³/cm³

[V_s] : Volume spécifique total en cm³/g

[ρ] : la densité apparente en g/cm³

En supposant que \bar{s} est la moyenne de toutes les surfaces des parois s_p de tous les pores pour un échantillon donné, alors la surface spécifique totale, S_s en cm²/g, peut être exprimée sous la forme suivante :

$$S_{s,\rho} = \bar{n}^3 \bar{s} \quad \text{Eq. E-3}$$

Les formules utilisées pour le calcul des volumes et des surfaces des pores sont les suivantes :

$$\bar{v} = \pi \cdot \bar{r}^2 \cdot \bar{l} \quad \text{Eq. E-4}$$

$$\bar{s} = 2 \cdot \pi \cdot \bar{r} \cdot \bar{l} \quad \text{Eq. E-5}$$

Nous pouvons dire alors que :

$$\frac{S_s}{V_s} = \frac{2}{\bar{r}} \quad \text{Eq. E-6}$$

Cependant, en utilisant ces formules, nous serons obligés de négliger une correction importante. Les pores ont une section finie, alors lorsqu'ils se croisent, le volume et la surface sont erronés par rapport à ce que ceux-ci seraient si chaque pore été traité séparément. Selon la bibliographie, nous trouvons que les conditions aux limites, $\sigma=1$ quand $f=1$, impliquent une compensation de la perte (en surface et en volume) de $4 \cdot \pi \cdot \bar{r}^3/3$ ou bien de $\pi \bar{r}^2 \bar{l} \cdot 4\bar{r}/3\bar{l}$ en moyenne pour chaque pore.

La correction du volume total devient alors: $\bar{n}^3 \pi \bar{r}^2 \bar{l} \cdot 4\bar{r}/3\bar{l}$ et la fraction volumique totale « corrigée » sera sous la forme :

$$f = V_{s,\rho} = \bar{n}^3 \pi \bar{r}^2 \bar{l} (1 - 4\bar{r}/3\bar{l}) \quad \text{Eq. E-7}$$

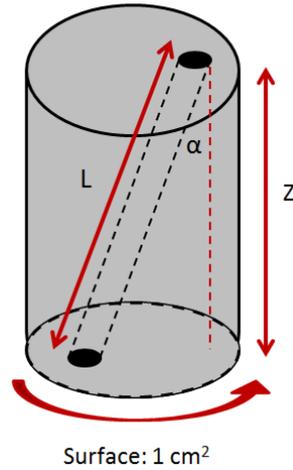
$$\text{Rappel : } f = \bar{n}^3 \bar{v} \quad \text{avec} \quad \bar{v} = \pi \cdot \bar{r}^2 \cdot \bar{l}$$

La surface spécifique « corrigée » correspondante ne sera pas utile pour le calcul du facteur de la tortuosité σ ; il suffit juste de garder à l'esprit que cette surface doit toujours respecter le rapport de l'équation E-6.

b. Chaînes de pores comme de chemins indépendants de diffusion

La formule précédente de f contient les termes \bar{n}^3 , \bar{r} et \bar{l} qui ne sont pas mesurés directement, dans la suite nous rédigerons les équations menant au facteur de tortuosité tout en essayant d'éliminer ces termes-là.

Nous considérons un échantillon poreux de forme cylindrique, de longueur Z cm dans la direction de la diffusion uni axiale et d'une surface de 1 cm^2 de chaque côté du cylindre. Nous supposons que tous les pores participent à la diffusion ; alors il y aura \bar{n}^2 chemins possibles de diffusion dans cet échantillon contenant chacun \bar{n} pores par cm qui sont connectés une chaîne continue de pores parallèle à l'axe de Z .



La projection moyenne de pores orientés dans une direction donnée par rapport à l'axe de diffusion est $\frac{2\bar{l}}{\pi}$ **par pore**. Cela représente la moyenne de « $\bar{l} \cos \alpha$ » pour $0 \leq \alpha \leq \pi/2$ (α étant l'angle entre chaque l_p et l'axe de Z).

$$\int_0^{\pi/2} \bar{l} \cdot \cos \alpha = \bar{l} \cdot \sin \alpha \Big|_0^{\pi/2} = \bar{l} \quad \text{Eq. E-8}$$

$$\text{Moyenne} = \frac{\int_0^{\pi/2} \bar{l} \cdot \cos \alpha}{\frac{\pi}{2} - 0} = \frac{2 \cdot \bar{l}}{\pi} \text{ par pore} \quad \text{Eq. E-9}$$

La longueur cumulée d'un chemin droit contenant \bar{n} pores connectés est $\bar{n} \cdot \bar{l}$ dont la projection est :

$$2\bar{n}\bar{l}/\pi = 1 \text{ cm} \quad \text{Eq. E-10}$$

Alors le chemin le plus court à travers Z cm est $(\pi Z/2)$ **cm**. Nous pouvons dire aussi que :

$$\bar{n} = \pi/2\bar{l} \quad \text{Eq. E-11}$$

c. Division des pores en groupes : les propriétés des groupes

Jusqu'à présent les pores sont considérés comme étant composés d'une gamme de rayons individuels quelconques, r_p . Afin de rendre ces rayons mesurables, il suffit de regrouper tous les pores d'un échantillon donné dont le rayon effectif appartient à un intervalle très étroit représenté par un rayon r_i de telle sorte que r_i soit considéré comme un rayon moyen de l'intervalle.

S'il existe \bar{n}^3 pores par cm³ dans l'intervalle de volume moyen \bar{v}_i chacun et une surface moyenne \bar{s}_i , alors les fractions volumique et surfacique du « groupe » seront respectivement :

$$\Delta f_i = \Delta V_{i,\rho} = \bar{n}^3 \cdot \bar{v}_i \quad \text{Eq. E-12}$$

$$\Delta S_{i,\rho} = \bar{n}^3 \cdot \bar{s}_i \quad \text{Eq. E-13}$$

La porosité totale sera calculée alors en effectuant la somme de m groupes de pores adjacents de tel sorte que r_i augmente progressivement (de $i=1$ à $i=m$ tel que r_1 représente le groupe de pores les plus petits et r_m représente le groupe de pores les plus grands).

Il est considéré qu'un groupe de pores de longueur moyenne l_i existe de telle sorte que les formules du volume et de la surface sont également applicables à chaque groupe séparément. Mais les intersections de pores stipulant l_i , dans un réseau commun de \bar{n}^3 pores/cm³, seront en général beaucoup plus fréquentes que si la porosité totale est composée d'un seul groupe de n_i^3 pores/cm³. Cela a pour conséquence que le volume poreux « corrigé » doit d'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta f_i = \Delta V_{i,\rho} = n_i^3 \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot l_i \cdot (1 - 4\bar{r}/3\bar{l}) \quad \text{Eq. E-14}$$

Le terme qui se trouve entre parenthèse est considéré comme étant une propriété moyenne du réseau total de pores. La même démarche peut être appliquée à la surface $\Delta S_{i,\rho}$ tout en respectant le rapport :

$$\frac{\Delta S_i}{\Delta V_i} = \frac{2}{r_i} \quad \text{Eq. E-15}$$

d. Amélioration des relations géométriques

- *Fraction volumique totale*

La formule « corrigée » de f figurant dans la section 1 peut être combinée avec $\bar{n} = \frac{\pi}{2\bar{l}}$. Cela nous donne :

$$f = V_{s,\rho} = (\pi^4/8)(\bar{r}/\bar{l})^2 \cdot (1 - 4\bar{r}/3\bar{l}) \quad \text{Eq. E-16}$$

Cette dernière équation relie le terme (\bar{r}/\bar{l}) uniquement à la fraction volumique totale.

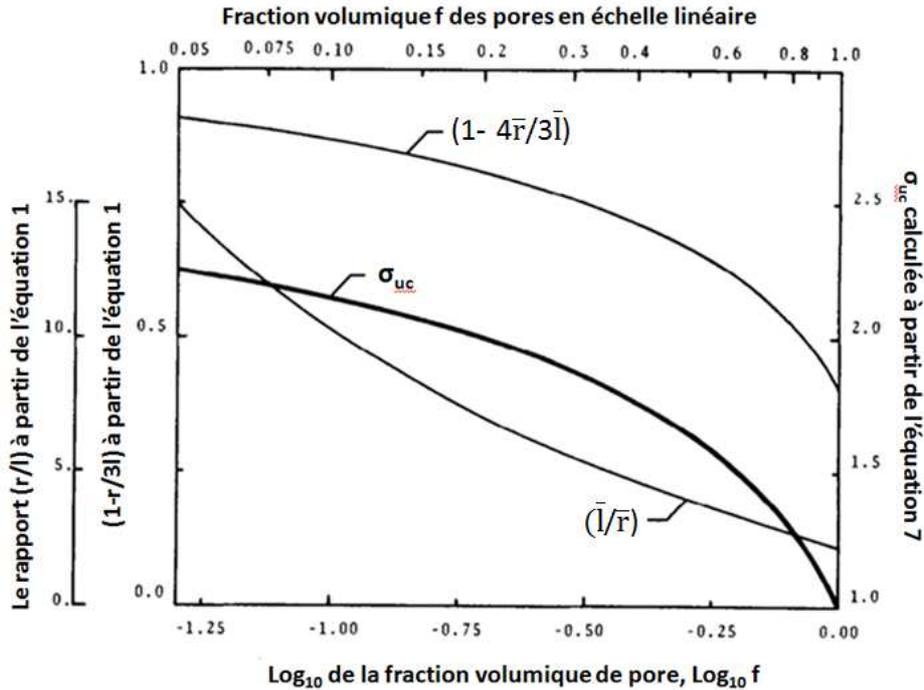


Figure E - 1: Paramètres moyens de la porosité et la tortuosité calculée en fonction du log de la fraction volumique

La Figure E - 1 comporte une courbe représentant l'inverse du rapport (\bar{r}/\bar{l}) et une autre qui représente $(1 - 4\bar{r}/3\bar{l})$ calculée à partir de l'équation E-16, toutes les deux sont fonction de $f = V_s \cdot \rho$ en échelle logarithmique. Ainsi, les paramètres non mesurables, \bar{n} et \bar{l} , ont été remplacés par un rapport moyen qui est déterminé à partir de V_s et ρ . Ce rapport calculé est indépendant de \bar{r} et donc peut être appliqué pour toutes les distributions de pores.

- Fraction volumique d'un « groupe »

La fraction volumique d'un « groupe » Δf_i peut être définie en utilisant $n_i = \pi/2l_i$, ce qui nous donne :

$$\Delta f_i = \Delta V_i \cdot \rho = (\pi^4/8)(r_i/l_i)^2 \cdot (1 - 4\bar{r}/3\bar{l}) \quad \text{Eq. E-17}$$

Pour un échantillon donné, si V_s et ρ sont mesurés, alors la dernière parenthèse de l'équation E-17 peut facilement être retrouvée d'après le graphe 1 ou de l'équation E-16. L'équation E-17 lie le rapport (r_i/l_i) uniquement à la fraction volumique d'un « groupe ».

- Rapport Surface/Volume

La correction du rapport Surface/Volume s'écrit sous la forme suivante :

$$S_s = \frac{2 \cdot V_s}{\bar{r}} \quad \text{Eq. E-18}$$

$$\Delta S_i = \frac{2 \cdot \Delta V_i}{r_i} \quad \text{Eq. E-19}$$

Sachant que : $S_S = \sum_1^m \Delta S_i$ et $V_S = \sum_1^m \Delta V_i$, nous pouvons déduire que :

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{\sum_1^m \Delta V_i}{V_S} \equiv \frac{1}{r_i} \quad \text{Eq. E-20}$$

- *Porosité uni-modale avec des chemins cylindriques*

En supposant un état d'équilibre de diffusion uni axiale à travers un échantillon cylindrique poreux, de telle sorte qu'une différence de concentration de diffusant Δc (moles/cm³) existe sur la longueur de l'échantillon de Z cm. Le gradient moyen de concentration à travers chaque chemin de diffusion est alors $2\Delta c/\pi Z$. En utilisant la première loi de Fick qui décrit la diffusion dans un chemin d'un groupe de pores de rayon moyen r_i , le débit de transfert de masse $N_{\Pi i}$ dans ce chemin est :

$$N_{\Pi i} = -\pi r_i^2 D(r_i) \cdot \frac{2\Delta c}{\pi Z} \quad \text{Eq. E-21}$$

$D(r_i)$ est exprimée en cm²/s. Il existe n_i^2 groupe de chemins/cm². Multiplions l'équation E-21 par n_i^2 tout en remplaçant ce dernier paramètre par $(\frac{\pi}{2l_i^2})$ afin d'obtenir le débit de transfert de masse surfacique N_{Ai} en moles/sec par cm² d'une face de l'échantillon :

$$N_{Ai} = -\left(\frac{\pi^2 r_i^2}{2l_i^2}\right) \cdot D(r_i) \cdot \frac{\Delta c}{Z} \quad \text{Eq. E-22}$$

Nous savons de l'équation E-17 que $\left(\frac{\pi^2 r_i^2}{2l_i^2}\right)$ est égale à $\frac{4 \cdot \Delta f_i}{\pi^2 (1 - \frac{4\bar{r}}{3l})}$. En introduisant ce dernier terme et en remplaçant $4/\pi^2$ par $1/2.4674$ nous obtenons :

$$N_{Ai} = -\frac{\frac{\Delta c}{Z}}{2.4674 \left(1 - \frac{4\bar{r}}{3l}\right)} \cdot \Delta f_i D(r_i) \quad \text{Eq. E-23}$$

Effectuons une somme de N_{Ai} sur tout l'intervalle de i afin d'obtenir le débit de transfert de masse surfacique N_A en moles/sec par cm² à travers la totalité des pores. Il n'y a que le dernier produit de l'équation E-23 qui change ($\Delta f_i D(r_i)$) et qui devient $\sum_1^m \Delta f_i D(r_i)$. Cela est identique à :

$$f \cdot \left[\sum_1^m \Delta f_i D(r_i) / \sum_1^m \Delta f_i \right] \text{ ou } V_s \rho \cdot \left[\sum_1^m \Delta V_i D(r_i) / \sum_1^m \Delta V_i \right]$$

Les deux rapports des sommes se trouvant entre crochets définissent un D moyen noté \check{D} ; ce \check{D} est essentiel pour corriger l'utilisation du facteur de tortuosité dans n'importe quelle équation de diffusion.

Dans le cas de la porosité modale uniquement, si l'intervalle des tailles de pores modal est suffisamment étroit de manière que $D(r_i)$ soit linéaire avec r_i sur tout i , alors $\sum_1^m \Delta f_i D(r_i)$ peut être exprimée par :

$$f \cdot D(\sum_1^m \Delta f_i r_i / \sum_1^m \Delta f_i) = f \cdot D(\bar{r}) \quad \text{Eq. E-24}$$

En utilisant $D(\bar{r})$, l'équation E-23 devient :

$$N_A = - \frac{f}{2.4674 \left(1 - \frac{4\bar{r}}{3l}\right)} \cdot \frac{\Delta c}{Z} D(\bar{r}) \quad \text{Eq. E-25}$$

$$\sigma_{uc} = 2.4674 \left(1 - \frac{4\bar{r}}{3l}\right) \quad \text{Eq. E-26}$$

Notons que $1 - \frac{4\bar{r}}{3l}$ est une fonction de f uniquement selon l'équation E-16, comme le montre la Figure E - 1. Alors σ_{uc} est aussi une fonction unique de $f = V_s \cdot \rho$. La Figure E - 1 comprend aussi la courbe de σ_{uc} calculée à partir des équations E-26 et E-16. Cette courbe tend vers 1 pour $f=1$ (conditions aux limites) et puis elle dépasse 2 pour des valeurs faibles de f .

- *Construction de la tortuosité pour n'importe quelle distribution de taille de pores avec des chemins cylindriques*

Dans la dérivation ci-dessus de σ_{uc} , la seule conséquence de la spécificité de la porosité uni modale était la capacité de substituer \check{D} par $D(\bar{r})$. Lorsque la distribution de la taille des pores est bi- ou multimodale, la substitution est injustifiée: \check{D} doit apparaître dans l'équation E-25. Mais sinon, les équations E-21 et E-26 ne sont pas affectées ; et donc $\sigma_c \equiv \sigma_{uc}$.

Le terme $\left(1 - \frac{4\bar{r}}{3l}\right)$ apparaissant dans l'équation E-26 est une nuisance dans le calcul, et peut être simplifié. La courbe de σ_{uc} dans la Figure E - 1 a été retracée en fonction de f sur une échelle linéaire, cela montre un comportement quasi linéaire sur toute la plage de $0,05 \leq f \leq 0,95$. Une courbe linéaire tracée à partir de l'équation E-26 avec une erreur de $\pm 2\%$ sur cet intervalle, peut être exprimée pour n'importe quelle distribution de taille des pores avec des chemins de diffusion cylindriques sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \sigma_c &= 2.23 - 1.13 V_s \cdot \rho \\ \text{avec } 0.05 &\leq V_s \cdot \rho \leq 0.95 \end{aligned} \quad \text{Eq. E-27}$$

E.2. Corrélation analytique de la tortuosité-porosité pour les géométries fractales : Tapis de Sierpinski

Dans cette étude, des géométries fractales, y compris un tapis de Sierpinski et une version légèrement modifiée du tapis de Sierpinski avec un générateur à inclusion circulaire, ont été utilisées pour donner un aperçu du milieu poreux présentant des particules de tailles différentes.

Une « fractale » est une structure qui contient des motifs répétitifs à toutes les échelles de longueur. En théorie, les fractales peuvent être infiniment similaires qu'ils peuvent contenir une forme géométrique particulière (carré, cercle, etc.) dans une gamme infinie d'échelles de longueur. Par conséquent, ils peuvent être utiles dans la représentation des matériaux poreux contenant de larges distributions de tailles de particules à différentes échelles de longueur. Par exemple, la $n^{\text{ième}}$ génération d'une fractale peut représenter un milieu poreux qui contient des grains de n tailles différentes.

Le tapis de Sierpinski (cf. Figure E - 2) est une fractale fréquemment utilisée avec un historique d'application aux milieux poreux naturels. Le tapis de Sierpinski est une géométrie mathématique déterministe, et donc est généralement résolue comme un cas particulier afin de fournir des indications sur la tortuosité dans milieux poreux fractal. Par conséquent, le fractal peut agir comme un domaine d'étalonnage approprié pour le transport de modélisation en milieu poreux constitué de larges distributions de tailles de particules.

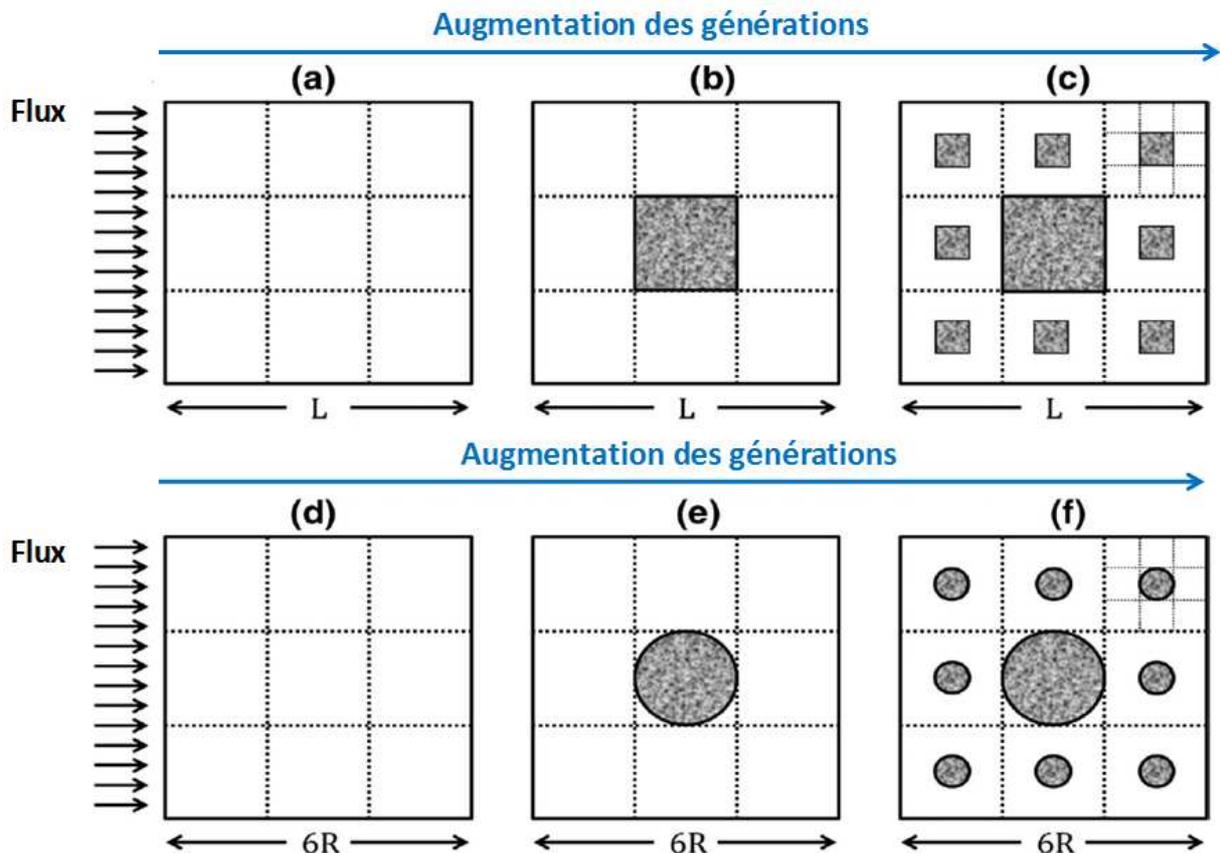


Figure E - 2: Processus de construction du tapis de Sierpinski: (a) Génération zéro, (b) 1ère génération, (c) 2ème génération; pareil pour

Sierpinski à base circulaire: (d) Génération zéro, 1ère génération, 2ème génération - Les parties grises représentent les parties

a. Nomenclature

- L Longueur du domaine dans la direction du flux macroscopique
 L_{pi} Longueur de la $i^{\text{ème}}$ voie de particule
 n Numéro de la génération
 R Rayon du grain circulaire central dans le tapis de Sierpinski à base circulaire
 θ angle \widehat{BOD}
 σ Tortuosité globale du milieu poreux
 σ_{1m} Tortuosité de la section intermédiaire de la première génération du tapis de Sierpinski
 σ_{1m0} Tortuosité de la section intermédiaire extérieure de la première génération du tapis de Sierpinski
 σ_C Tortuosité de la section centrale de la première génération du tapis de Sierpinski
 σ_i Tortuosité de la $i^{\text{ème}}$ génération de la géométrie fractale
 σ_L Tortuosité de la section inférieure (lower) de la première génération du tapis de Sierpinski
 σ_u Tortuosité de la section supérieure (upper) de la première génération du tapis de Sierpinski
 φ Porosité
 φ_C Porosité de la section centrale
 χ Distance verticale

b. Méthodologie

- *La géométrie*

Les deux géométries utilisées dans cette étude sont un tapis de Sierpinski (cf. Figure E - 2: a-c), ainsi qu'une version légèrement modifiée du tapis de Sierpinski avec un générateur qui a une inclusion circulaire, ci-après appelé le tapis de Sierpinski à base circulaire (cf. Figure E - 2: d-f). La Figure E - 2: a-c représente la construction des trois premières générations ($n = 0, 1$ et 2) du tapis de Sierpinski. La génération zéro, qui est aussi appelée l'initiateur du tapis de Sierpinski, est un carré vide (cf. Figure E - 2: a). Si l'on divise la génération zéro en 9 sections carrées égales et on remplit la section centrale par un carré solide, la 1^{ère} génération est formée (cf. Figure E - 2: b). Si nous continuons ce processus pour les 8 autres cases vides dans la 1^{ère} génération, la 2^{ème} génération est formée (cf. Figure E - 2: c). Les générations les plus élevées sont générées de façon similaire en reproduisant ce processus, qui peut être poursuivi indéfiniment. Le tapis de Sierpinski à base circulaire est également construit en suivant les mêmes règles que dans la génération de tapis de Sierpinski; Cependant, au lieu de remplir pleinement la zone centrale avec un matériau solide, un cercle est inscrit. La Figure E - 2: d-f représente la construction des trois premières générations du tapis de Sierpinski à base circulaire.

- *Modèle analytique*

Il convient de noter que la tortuosité hydraulique n'est pas prise en considération dans ce travail. Au lieu de cela, des tortuosités analytiques ont été calculées où les voies droites suivent la direction du flux macroscopique tout en entourant les joints de grains et en passant par l'espace des pores. En réalité, les particules du fluide se déplacent suivant des lignes de courant. Les hypothèses simplificatrices dans cette méthode peuvent être résumées comme suit:

- (i) Le fluide en question est supposé être arbitrairement compressible,
- (ii) La génération de vortex au sein du milieu poreux est négligée.

L'hypothèse (i) mène à une sous-estimation comparative de la tortuosité en raison des voies d'écoulement artificiellement droites dans les régions vides; l'écoulement loin des particules solides aurait eu des courbures en raison des lignes de courant autour des particules solides dans une simulation hydraulique. L'hypothèse (ii), d'autre part, conduit à une surestimation de la tortuosité; les vortex négligés auraient fait une partie des pores qui est aux particules du fluide entrant, ce qui entraîne des chemins d'écoulement moins tortueux (il convient de noter que les particules dans les régions de recirculation ne sont pas pris en compte dans les calculs de tortuosité, car ils ne sont pas entrés ni quitté le domaine). Il a été montré que la tortuosité hydraulique est inférieure à la tortuosité analytique, ce qui nous pousse à conclure que l'effet surestimant la tortuosité de l'hypothèse (ii) domine la sous-estimation de l'hypothèse (i).

La tortuosité analytique d'une voie entourant une particule solide est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{L_{pi}}{L} \quad \text{Eq. E-28}$$

avec L_{pi} la longueur de la voie i entourant une particule, L la longueur du domaine, et $\frac{L_{pi}}{L}$ la tortuosité de la $i^{\text{ème}}$ voie particulaire. La tortuosité globale du domaine est, cependant, calculée comme la moyenne pondérée des tortuosités sur un nombre infini de voies de particules. Sur la base de cette définition avec l'hypothèse d'un écoulement laminaire, la tortuosité est égale à l'unité ($\sigma_0 = 1$) au sein de l'initiateur (génération zéro) du tapis de Sierpinski.

- ✓ *Le tapis de Sierpinski*

La Figure E - 3 illustre le calcul analytique de la tortuosité au sein de la première génération du tapis de Sierpinski.

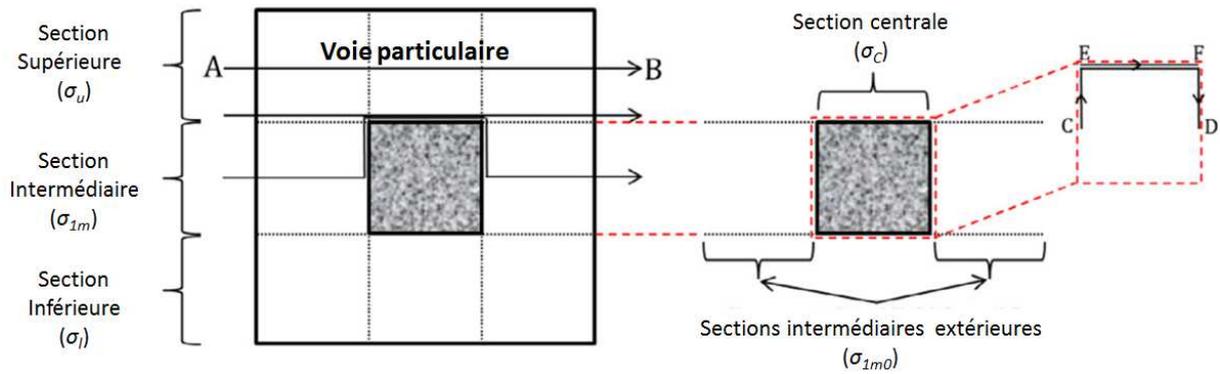


Figure E - 3: Les voies de particules à travers la 1ère génération du tapis de Sierpinski.

La première génération de tapis de Sierpinski a été segmentée en trois sections de taille égale. Étant donné que chaque section constitue le tiers de la surface totale, la tortuosité globale de la première génération du tapis de Sierpinski peut être exprimée comme suit:

$$\sigma_1 = \frac{1}{3}\sigma_u + \frac{1}{3}\sigma_{1m} + \frac{1}{3}\sigma_l \quad \text{Eq. E-29}$$

σ_u , σ_{1m} et σ_l représentent respectivement les tortuosités de la section supérieure, intermédiaire et inférieure de la première génération du tapis de Sierpinski. Selon l'hypothèse (i) mentionnée précédemment, l'écoulement à l'intérieur du tiers supérieur et du tiers inférieur du tapis de Sierpinski (comme représenté par l'écoulement le long du trajet AB sur la Figure E - 3) est droit, donc la tortuosité dans ces deux sections est supposée être équivalente à σ_0 (à l'unité). Par conséquent, σ_1 peut s'écrire comme suit:

$$\sigma_1 = \frac{2}{3}\sigma_0 + \frac{1}{3}\sigma_{1m} \quad \text{Eq. E-30}$$

Cependant, la section intermédiaire, peut être divisée en outre en trois autres parties: une section centrale et deux sections extérieures, comme illustré sur la Figure E - 3. Par conséquent, la tortuosité dans la partie intermédiaire, σ_{1m} , peut être écrite comme suit:

$$\sigma_{1m} = \frac{2}{3}\sigma_{1m0} + \frac{1}{3}\sigma_c \quad \text{Eq. E-31}$$

σ_{1m0} et σ_c représentent la tortuosité des sections intermédiaires extérieures et celle de la section centrale de la première génération du tapis de Sierpinski. En raison de la similitude géométrique entre les sections externes et intermédiaire de la génération zéro du tapis de Sierpinski, la tortuosité dans ces sections est équivalente à σ_0 . La tortuosité dans la partie intermédiaire peut être exprimée comme suit:

$$\sigma_{1m} = \frac{2}{3}\sigma_0 + \frac{1}{3}\sigma_c \quad \text{Eq. E-32}$$

La combinaison des équations E-30 et E-32 se traduit par l'expression suivante correspondant à la tortuosité globale de la 1ère génération:

$$\sigma_1 = \frac{8}{9}\sigma_0 + \frac{1}{9}\sigma_C \quad \text{Eq. E-33}$$

De même, pour la 2ème génération, la tortuosité dans la partie supérieure, inférieure et les sections extérieures du milieu peuvent être estimée avec σ_1 selon l'équation suivante:

$$\sigma_2 = \frac{8}{9}\sigma_1 + \frac{1}{9}\sigma_C \quad \text{Eq. E-34}$$

D'une manière similaire, il en résulte que la tortuosité globale de la n^{ième} génération est la suivante:

$$\sigma_n = \frac{8}{9}\sigma_{n-1} + \frac{1}{9}\sigma_C \quad \text{Eq. E-35}$$

qui est une expression récurrente qui peut également être écrite comme suit:

$$\sigma_n = \frac{8}{9} \left[\frac{8}{9} \sigma_{n-2} + \frac{1}{9} \sigma_C \right] + \frac{1}{9} \sigma_C \quad \text{Eq. E-36}$$

Il suffit de remplacer σ_{n-1} par sa valeur :

$$\sigma_{n-1} = \frac{8}{9}\sigma_{n-2} + \frac{1}{9}\sigma_C \quad \text{Eq. E-37}$$

En poursuivant l'expansion de l'expression à l'intérieur des crochets, nous obtenons la formule suivante pour la tortuosité de n^{ième} génération:

$$\sigma_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n \sigma_0 + \frac{1}{9}\sigma_C \left[\left(\frac{8}{9}\right)^{n-1} + \dots + \left(\frac{8}{9}\right)^1 + \left(\frac{8}{9}\right)^0 \right] \quad \text{Eq. E-38}$$

Sachant que $\sigma_0=1$:

$$\sigma_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n + \frac{1}{9}\sigma_C \sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{8}{9}\right)^i \quad \text{Eq. E-39}$$

La somme figurant dans l'équation E-39 est la somme d'une suite géométrique.

Nous rappelons que la somme d'une suite géométrique ($u_n = u_0 \times q^n$) admet une solution qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{Somme d'une suite géométrique } u_n = u_0 \times \frac{q^n - 1}{q - 1} \quad \text{Eq. E-40}$$

avec u_0 premier terme de la suite (qui est égale à 1 dans notre cas), n le nombre de termes et q la raison de la suite.

En appliquant l'équation E-40 au terme de somme figurant dans l'équation E-39, nous obtenons :

$$\sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{8}{9}\right)^i = 1 \times \frac{\left(\frac{8}{9}\right)^n - 1}{\frac{8}{9} - 1} = \frac{\left(\frac{8}{9}\right)^n - 1}{-\frac{1}{9}} = -9 \left[\left(\frac{8}{9}\right)^n - 1 \right] \quad \text{Eq. E-41}$$

En combinant les équations E-39 et E-41 nous obtenons :

$$\sigma_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n + \sigma_C \left[1 - \left(\frac{8}{9}\right)^n\right] \quad \text{Eq. E-42}$$

La porosité d'un matériau peut également être calculée comme la moyenne pondérée des porosités de ses sections:

$$\varphi_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n + \frac{1}{9} \varphi_C \sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{8}{9}\right)^i \quad \text{Eq. E-43}$$

Par conséquent, la porosité du tapis de Sierpinski et le tapis de Sierpinski à base circulaire peut être calculée en utilisant l'expression suivante:

$$\varphi_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n + \varphi_C \left[1 - \left(\frac{8}{9}\right)^n\right] \quad \text{Eq. E-44}$$

où φ_C représente la porosité de la partie centrale.

Le développement des équations E-42 et E-44 donne :

$$\sigma_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n + \sigma_C - \left[\left(\frac{8}{9}\right)^n \cdot \sigma_C\right] \quad \text{Eq. E-45}$$

$$\varphi_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n + \varphi_C - \left[\left(\frac{8}{9}\right)^n \cdot \varphi_C\right] \quad \text{Eq. E-46}$$

La soustraction de σ_C de l'équation E-42 et de φ_C de l'équation E-44 donne :

$$\sigma_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n - \left[\left(\frac{8}{9}\right)^n \cdot \sigma_C\right] = \left(\frac{8}{9}\right)^n (1 - \sigma_C) \quad \text{Eq. E-47}$$

$$\varphi_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n - \left[\left(\frac{8}{9}\right)^n \cdot \varphi_C\right] = \left(\frac{8}{9}\right)^n (1 - \varphi_C) \quad \text{Eq. E-48}$$

Le rapport entre les équations E-47 et E-48 donne :

$$\sigma_n = \left[\frac{(1 - \sigma_C)}{(1 - \varphi_C)}\right] (\varphi_n - \varphi_C) + \sigma_C \quad \text{Eq. E-49}$$

Après cette série de calculs algébriques des équations E-42 et E-44, une forme générale de la corrélation tortuosité-porosité (cf. équation E-49) peut être trouvée pour les fractales respectant la structure du tapis de Sierpinski.

Tel que défini ci-dessus, la tortuosité dans la section centrale, σ_C , peut être exprimée comme la moyenne des valeurs de tortuosité (sur un nombre infini de voies de particules autour du grain central). En raison du grain carré dans le tapis de Sierpinski, cela équivaut à la valeur moyenne des chemins d'écoulement les plus et les moins tortueux dans cette section (cf. Figure E - 3 : CD et EF), qui est $\sigma_C = (2 + 1) / 2 = 3/2$.

Pour tapis fractal de Sierpinski, φ_C est nulle, puisque la cellule centrale est entièrement occupée par le grain carré. La substitution de σ_C et φ_C par leur valeur dans

l'équation E-49 donne l'expression suivante pour la tortuosité globale pour la n^{ième} génération:

$$\sigma_n = \frac{3}{2} - \frac{\varphi_n}{2} \tag{Eq. E-50}$$

En substituant φ_c dans l'équation E-43, la porosité de ce matériau poreux prend la forme suivante :

$$\varphi_n = \left(\frac{8}{9}\right)^n \tag{Eq. E-51}$$

✓ *Le tapis de Sierpinski à base circulaire*

En utilisant la même analogie pour le tapis de Sierpinski à base circulaire, la tortuosité de la n^{ième} génération suivra la même forme que celle de l'équation E-49.

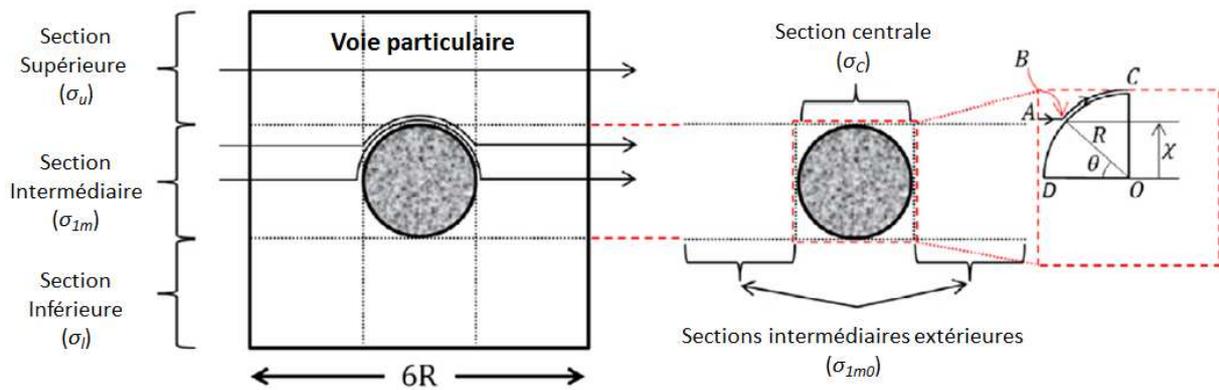


Figure E - 4: Schéma des voies de particules à travers la 1ère génération du tapis de Sierpinski à base circulaire.

Pour calculer la tortuosité dans la section centrale, σ_c , cependant, nous ne pouvons pas simplement utiliser la tortuosité moyenne (sur les chemins d'écoulement les plus et les moins tortueux dans la partie centrale), comme nous l'avons fait pour l'analyse de tapis de Sierpinski. Au lieu de cela, nous devons considérer un nombre infini de voies de particules qui voyagent autour du grain central pour calculer la tortuosité moyenne.

En raison de la symétrie, σ_c peut être calculée en intégrant la fonction de tortuosité (Equation E-55) du trajet d'écoulement ABC représenté sur la Figure E - 5 de 0 à R. La fonction de la tortuosité du chemin d'écoulement de ABC est donnée par:

$$\sigma_c(\theta) = \frac{\overline{AB} + \overline{BC}}{R} \tag{Eq. E-52}$$

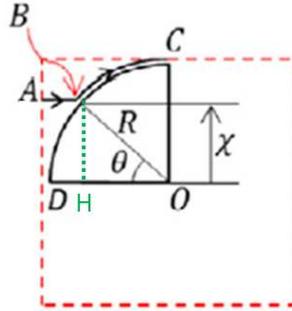


Figure E - 5: Schéma servant pour le calcul des arcs

$$\overline{AB} = DH = OD - OH = R - (R \cos(\theta)) = R(1 - \cos\theta) \quad \text{Eq. E-53}$$

Pour le calcul de la longueur de l'arc BC, nous multiplions le rayon R par l'angle \widehat{AOC} :

$$\overline{BC} = R \cdot \widehat{AOC} = R\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad \text{Eq. E-54}$$

Donc la tortuosité de la section centrale fonction de l'angle θ s'écrit sous la forme suivante :

$$\sigma_c(\theta) = \frac{\overline{AB} + \overline{BC}}{R} = \frac{R(1 - \cos\theta) + R\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{R} = \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) - (\theta + \cos(\theta)) \quad \text{Eq. E-55}$$

Pour obtenir la tortuosité de la section centrale, cette fonction doit être intégrée dans la direction verticale sur $0 < \chi < R$. Selon la Figure E - 6, l'angle θ peut être exprimé comme:

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{\chi}{R}\right) \quad \text{Eq. E-56}$$

Alors la combinaison des équations E-55 et E-56 conduit à l'expression suivante pour la tortuosité d'une voie de particule arbitraire dans la partie centrale du tapis de Sierpinski à base circulaire:

$$\sigma_c(\chi) = \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) - \left[\sin^{-1}\left(\frac{\chi}{R}\right) + \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\chi}{R}\right)\right)\right] \quad \text{Eq. E-57}$$

L'intégration de $\sigma_c(\chi)$ par rapport à $0 < \chi < R$ se traduit par l'équation E-58 pour la tortuosité moyenne dans la partie centrale du tapis de Sierpinski à base circulaire.

$$\sigma_c = \frac{\int_0^R \sigma_c(\chi) d\chi}{R} = 2 - \frac{\pi}{4} \quad \text{Eq. E-58}$$

L'intégration de chaque membre de l'équation E-57 donne :

$$\int \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) d\chi = \frac{(2 + \pi)}{2} \chi \quad \text{Eq. E-59}$$

$$\int \left(\sin^{-1}\left(\frac{\chi}{R}\right)\right) d\chi = \chi \sin^{-1}\left(\frac{\chi}{R}\right) + (\sqrt{R - \chi} \sqrt{R + \chi}) \quad \text{Eq. E-60}$$

$$\int \left(\cos \left(\sin^{-1} \left(\frac{\chi}{R} \right) \right) \right) d\chi = \frac{R^2 \sin^{-1} \left(\frac{\chi}{R} \right) + (\chi \sqrt{R - \chi} \sqrt{R + \chi})}{2R} \quad \text{Eq. E-61}$$

En utilisant les équations E-59, E-60 et E-61, l'intégrale de l'équation E-57 entre 0 et R devient :

$$\int_0^R \sigma_c(\chi) d\chi = 2R - \frac{\pi R}{4} \quad \text{Eq. E-62}$$

Et l'équation E-58 devient :

$$\sigma_c = 2 - \frac{\pi}{4} \quad \text{Eq. E-63}$$

En outre, nous pouvons montrer que la porosité de la partie centrale dans le tapis de Sierpinski à base circulaire est la suivante:

$$\varphi_c = \frac{4R^2 - \pi R^2}{4R^2} = 1 - \frac{\pi}{4} \quad \text{Eq. E-64}$$

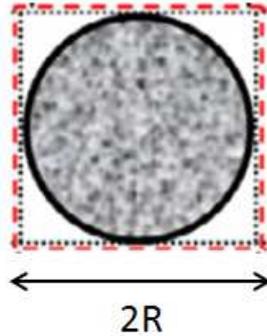


Figure E - 6: Calcul de la porosité (la zone grise étant la particule solide, et la zone blanche est le vide)

Rappelons que la porosité est le rapport entre l'espace vide sur l'espace total.

La substitution de σ_c à partir de l'équation E-58 et φ_c à partir de l'équation E-64 dans l'équation E-49 donne la corrélation tortuosité-porosité pour le tapis de Sierpinski à base circulaire sous la forme suivante:

$$\sigma_n = \left(1 - \frac{4}{\pi} \right) \varphi_n + \frac{4}{\pi} \quad \text{Eq. E-65}$$

En outre, après le remplacement de φ_c du tapis à base circulaire de Sierpinski dans l'équation E-44, la porosité de la $n^{\text{ième}}$ génération du tapis Sierpinski à base circulaire prend la forme suivante:

$$\varphi_n = 1 - \frac{\pi}{4} \left(1 - \left(\frac{8}{9} \right)^n \right) \quad \text{Eq. E-66}$$

Il convient de noter que les deux corrélations tortuosité-porosité calculées ci-dessus (équations E-50 et E-65) sont applicables à travers les générations de leurs géométries respectives, c'est-à-dire pour $n \in \{0,1,2, \dots, \infty\}$. En conséquence, leur domaine de validité

est $\varphi \in [0; 1]$ pour le tapis de Sierpinski (normal) et $\varphi \in \left[1 - \frac{\pi}{4}; 1\right]$ pour le tapis de Sierpinski à base circulaire. Notons que $\varphi = 0$ et $\varphi = 1 - \frac{\pi}{4}$ sont les porosités limites pour les deux types de tapis (normal et à base circulaire), ces porosités sont atteintes lorsque $n \rightarrow \infty$.

Bibliographie

- [1] **Fischer M. et al.** (2005). Demonstration of the heat removing capabilities of the EPR core catcher. *Nuclear Engineering and Design*, 235(10-12), 1189-1200.
- [2] **Jacquemain D. et al.** (2013). *Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaire de puissance* (EDP Sciences. Sciences et Techniques).
- [3] **IRSN.** (2012). *Evaluation de La Modification Matérielle Relative À L'épaissement Du Radier Du Bâtiment Réacteur* (Expertise IRSN N°2012-00519. Lettre ASN CODEP-STR-2012-042391).
- [4] **Allelein H.J. et al.** (2006). Considerations on ex-vessel corium behavior: Scenarios, MCCI and coolability Author links open overlay panel. *Nuclear Engineering and Design*, 236(19-21), 2220-2236.
- [5] **Cognet G. et al.** (1997). French Research programme on spreading-based core catchers designs. Présenté à Nuclear Thermal Hydraulics Operations and Safety (NUTHOS-5), Beijing, China.
- [6] **Cognet G. et al.** (1999). The VULCANO Ex-Vessel Programme (p. 156-168). Présenté à OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, Allemagne.
- [7] **Piluso P. et al.** (2009). The PLINIUS Prototypic Corium Experimental Platform (p. 22-24). Présenté à FISA 2009 - Seventh European Commission conference on Euratom research and training in reactor systems, Prague.
- [8] **Jegou C. et al.** (1997). Plasma transferred arc rotary furnace for « Corium » melting. *High Temperature Material Processes*, 1(3), 409-420.
- [9] **Journeau C. et al.** (2001). Flow and Solidification of Corium in the VULCANO facility. Présenté à 5th world conference on experimental heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics, Thessaloniki, Greece.
- [10] **Journeau C., Piluso P. et al.** (2009). Two-dimensional interaction of oxidic corium with concrete: The VULCANO-VB series. *Annals of Nuclear Energy*, 36(10), 1597-1613.
- [11] **Seiler J.M. et al.** (2000). Material effects on multiphase phenomena in late phases of severe accidents of nuclear reactors. *Multiphase Science and Technology*, 12(2), 117-257.
- [12] **OCDE/NEA/CNSI/R.** (2015). State-of-the-Art Report on Molten Corium Concrete Interaction and Ex-Vessel Molten Core Coolability.
- [13] **Fischer M.** (2004). The severe accident mitigation concept and the design measures for core melt retention of the European pressurized reactor (EPR). *Nuclear Engineering and Design*, 230(1-3), 169-180.
- [14] **Alsmeyer H.** (1995). Molten corium/concrete interaction and corium coolability. A State of the Art Report. *European Commission*.
- [15] **Journeau C., Piluso P. et al.** (2012). Core Concrete Interaction. *Comprehensive Nuclear Materials*, 2, 635-654.

- [16] **Sanchez-Brusset M.** (2015). *Mécanismes d'oxydation de l'acier liquide lors de l'Interaction Corium-Béton à haute température en cas d'accident grave de réacteur nucléaire*. Université de Perpignan.
- [17] **Cranga M., Piluso P. et al.** (2014). Towards an European consensus on possible causes of MCCI ablation anisotropy in an oxidic pool. *Annals of Nuclear Energy*, 74, 72-88.
- [18] **Tourniaire B. et al.** (2006). Simulation of MCCI with the TOLBIAC-ICB code based on the phase segregation model. *Nuclear Engineering and Design*, 236(19-21), 2264-2270.
- [19] **Spindler B. et al.** (2005). MCCI analysis and applications with the TOLBIAC-ICB code based on phase segregation model. Présenté à International congress on advances in nuclear power plants, Seoul, Korea.
- [20] **Tourniaire B. et Bonnet J.M.** (2003). *Study of the mixing of immiscible liquids by sparging gas - results of the BALISE experiments*. 10th NURETH.
- [21] **Bakardjieva S. et al.** (2010). Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA. *Progress in Nuclear Energy*, 52(1), 84-96.
- [22] **De Larrard F. et al.** (1999). *L'influence du granulat sur la résistance à la compression des béton* (Bulletin No. 219) (p. 41-52). Laboratoire central des Ponts et Chaussées.
- [23] **Ezeldin A. et al.** (1991). Effect of Coarse Aggregate on the Behavior of Normal and High-Strength Concretes. *Cement, Concrete and Aggregates*, 13(2), 121-124.
- [24] **Giaccio G. et al.** (1992). High-Strength Concretes Incorporating Different Coarse Aggregates. *Materials Journal*, 89(3), 242-246.
- [25] **Darwin D. et al.** (1996). Splice Strength of High Relative Rib Area Reinforcing Bars. *Structural Journal*, 93(1), 95-107.
- [26] **Strange P.C. et al.** (1979). The Role of Aggregate in the Fracture of Concrete. *Journal of Materials Science*, 14(8), 1863-1868.
- [27] **Zhou F.P. et al.** (1995). Fracture properties of high strength concrete with varying silica fume content and aggregates. *Cement and Concrete Research*, 25(3), 543-552.
- [28] **Walker S. et al.** (1960). Effects of Aggregate Size on Properties of Concrete. *Journal Proceedings*, 57(9), 283-298.
- [29] **Cook J.E.** (1989). 10,000 psi concrete. *Concrete International*, 11(10), 67-75.
- [30] **Ruiz W.** (1996). *Effect of Volume of Aggregate on the Elastic and Inelastic Properties of Concrete*. Cornell University.
- [31] **Harris H.G. et al.** (1999). *Structural modelling and experimental techniques second edition* (CRC Press).
- [32] **Bayasi Z. et al.** (1993). Properties of Silica Fume Concrete and Mortar. *Materials Journal*, 90(4), 349-356.
- [33] **Mehta P.K. et Monteiro P.J.M.** (1986). *Concrete: Structure, properties and materials (3rd Edition)* (McGraw-Hill).
- [34] **Mindeguia J.-C.** (2009). *Contribution expérimentale à la compréhension des risques d'instabilité thermique des bétons*. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- [35] **Sierra R.** (1974). *Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques* (Rapport de recherche No. 39). Laboratoire des Ponts et Chaussées.

- [36] **Auroy M.** (2014). *Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires*. Université Paris-Est.
- [37] **Shi D. et al.** (1988). A Model for the Distribution of Pore Sizes in Cement Paste. *MRS Proceedings*, 137, 23-34.
- [38] **Mehta P.K. et Monteiro P.J.M.** (2006). *Concrete: Microstructure, properties and materials (4th Edition)* (McGraw Hill).
- [39] **Mindess J.F. et al.** (1996). *Concrete (2nd Edition)* (Prentice Hall).
- [40] **Kumar R. et al.** (2003). Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(1), 155-164.
- [41] **Ollivier J.P. et al.** (2008). *La durabilité des bétons* (Collectif Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et chaussées (ENPC)).
- [42] **Baroghel-Bouny V.** (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [43] **Hewlett P.C.** (1971). *Lea's Chemistry of cement and concrete (4th Edition)* (Elsevier Butterworth-Heinemann). New York.
- [44] **Longuet P.** (1973). Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK. *Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques*, 11.
- [45] **Atkinson A. (1985)**. *The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal* (UKAEA Atomic Energy Research Establishment).
- [46] **Maso J.C.** (1980). *7th International Congress on the Chemistry of Cement*. Paris.
- [47] **Scrivener K.L. et al.** (1994). RILEM TC 108 State of the Art Report, Chapman et Hall, New York.
- [48] **Escadeillas G. et al.** (1991). Approach of the initial state in cement paste, mortar, and concrete. *Advances in Cementitious Materials*, 16, 169-184.
- [49] **Scrivener K.L.** (1989). Microstructure of concrete. In *Materials science of Concrete I* (p. 127-161). Ohio.
- [50] **Garboczi E.J. et Bentz D.P.** (1991). Digital simulation of the aggregate-cement paste interfacial zone in concrete. *Journal of Materials Research*, 6(1), 196-201.
- [51] **Bentz D. et al.** (1992). Computer Modelling of the Interfacial Zone in Concrete. Présenté à Interfaces in Cementitious Composites, Toulouse, France.
- [52] **Garboczi E.J et Bentz D.** (1996). The Effect of the Interfacial Transition Zone on Concrete Properties: The Dilute Limit. Présenté à Materials for the New Millenium, New York.
- [53] **Duan P. et al.** (2014). Pore structure and interfacial transition zone of concrete blended with mineral admixtures under seawater environment. *Electronic journal of Geotechnical Engineering*, 9(Bund Y).
- [54] **Ollivier J.P. et al.** (1995a). Interfacial transition zone in concrete. *Advanced Cement Based Materials*, 2(1), 30-38.
- [55] **Alexander M. et al.** (1964). Analysis of the strength and fracture of concrete based on unusual insensitivity of cement-aggregate bond to curing temperature. *Australian Journal of Applied Science*, 15(3), 160-170.
- [56] **Maso J.C.** (1996). *Interfacial Transition Zone in Concrete* (Taylor and Francis group). Toulouse, France.
- [57] **Gmira A.** (2003). *Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment*. Université d'Orléans.

- [58] **Arliguie G. et al.** (1985). Orientation de la portlandite dans les mortiers et bétons de ciment Portland : Influence de la nature et de l'état de surface du support de cristallisation. *Materials and Structures*, 18(4), 263-267.
- [59] **Arioz O. (2007)**. Effects of elevated temperatures on properties of concrete. *Fire Safety Journal*, 42(8), 516-522.
- [60] **Kalifa P. et al.** (2000). Spalling and Pore Pressure in HPC at High Temperatures. *Cement and Concrete Research*, 30(12), 1915-1927.
- [61] **Khoury G.A.** (2000). Effect of fire on concrete and concrete structures. *Progress in Structural Engineering and Materials*, 2(4), 429-447.
- [62] **Fletcher I.A. et al.** (2007). Behaviour of concrete structures in fire. *Thermal Science*, 11(2), 37-52.
- [63] **Consolazio G.R. et al.** (1998). Measurement and prediction of pore pressure in cement mortar subjected to elevated temperature. *ACI Materials Journal*, 95(5), 525-536.
- [64] **Bazant Z.P. et al.** (1996). *Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models* (London: Addison-Wesley).
- [65] **Khoury G.A.** (1992). Compressive strength of concrete at high temperatures. *Magazine of Concrete Research*, 44(161), 291-309.
- [66] **Khoury G.A. et al.** (1985). Strain of concrete during first heating to 600°C under load. *Magazine of Concrete Research*, 37(133), 195-215.
- [67] **Schneider U. et al.** (1982). Effect of temperature on steel and concrete for PCRV'S. *Nuclear Engineering and Design*, 67(2), 245-258.
- [68] **Diederichs U. et al.** (1989). *Behaviour of high strength concrete at high temperatures* (No. 92). Helsinki University of Technology, Department of Structural Engineering.
- [69] **Kalifa P. et al.** (2001). High-temperature behaviour of HPC with polypropylene fibres: From spalling to microstructure. *Cement and Concrete Research*, 31(10), 1487-1499.
- [70] **Noumowe A.** (1995). *Effet de hautes températures sur le béton. Cas particulier du BHP*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA).
- [71] **Alonso C. et al.** (2004). Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *Journal of Materials Science*, 39(9), 3015-3024.
- [72] **Castellote M. et al.** (2004). Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1633-1644.
- [73] **Carles-Gibergues R. et al.** (1992). La Durabilité des bétons en ambiance hivernale rigoureuse. *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 57-99.
- [74] **Zhang Q. et al.** (2012). Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(1), 153-158.
- [75] **Toumi B.** (2010). *Etude de l'influence des hautes températures sur le comportement du béton*. Université Mentouri Constantine.
- [76] **Harmathy T.Z.** (1973). Thermal Properties of Selected Masonry Unit Concretes. *Journal Proceedings*, 70(2), 132-142.
- [77] **Fire design of concrete structures** - materials, structures and modelling. (2007). (State-of-art report No. 38). Lausanne, Suisse.

- [78] **Harmathy T.Z.** (1970). Thermal Properties of Concrete at Elevated Temperatures. *Journal of Mechanics*, 5, 47-74.
- [79] **Bazant Z.P. et al.** (1982). *Normal and refractory concretes for LMFBR Applications, Volume 1,2* (No. 2437). Electric Power Research Institute.
- [80] **Sullivan P.J.E.** (1979). The effects of temperature on concrete. In *Developments in Concrete technology* (F.F. Lydon, Ed., Applied Science Publishers). London.
- [81] **Harada T. et al.** (1972). Strength, Elasticity and Thermal Properties of Concrete Subjected to Elevated Temperatures. *Special Publication*, 34, 377-406.
- [82] **Crowley M.S.** (1956). Initial thermal expansion characteristics of insulating refractory concretes. *Materiales de Construcción*, 35(12), 465-468.
- [83] **Browne R. D.** (1968). Properties of concrete in reactor vessels. In *Prestressed Concrete Pressure Vessels* (p. 131-151). Thomas Telford Publishing.
- [84] **Jet-piercing Research Project.** (1962). Mines Branch Investigation Report IR 62-27, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa.
- [85] **Soles J. et al.** (1984). *Experimental studies relating mineralogical and petrographic features to the thermal piercing of rocks* (Technical Bulletin No. 53). Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa.
- [86] **Schneider U.** (1982). *Behaviour of Concrete at High Temperature* (No. 337). Wilhelm Ernst et Sohn, Munich, Germany: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton.
- [87] **Zambelli G. et al.** (1999). *Introduction à la Science des Matériaux (3rd Edition)* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes). Lausanne.
- [88] **Missenard A.** (1965). Theoretical and experimental research on the heat conductivity of concrete. In *Annales de l'Institut technique du bâtiment et des travaux publics* (p. 950-967).
- [89] **Birch F. et al.** (1940). Thermal conductivity of rocks and its independence on temperature and composition. *American journal of science*.
- [90] **Zoldners N.F.** (1971). Thermal properties of concrete under sustained elevated temperatures. *American Concrete Institute Special Publication*, (5), 1-31.
- [91] **Mitchell L.J.** (1956). Thermal properties. In *Significance of tests and properties of concrete and concrete making materials* (p. 129-135).
- [92] **Rhodes J.A.** (1978). Thermal properties. In *Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials* (p. 242-261).
- [93] **Carman A.P. et al.** (1921). *Thermal conductivity and diffusivity of concrete* (Bulletin No. 122). University of Illinois Engineering Experiment Station.
- [94] **Davis H.S.** (1967). Aggregate for Radiation Shielding Concrete. *Materials Research and Standards*, 7(11), 494-501.
- [95] **De Sa C.** (2007). *Etude hydro-mécanique et thermo-mécanique du béton : Influence des gradients et des incompatibilités de déformation*. Ecole Normale Supérieure de Cachan.
- [96] **Kingery W.D. et al.** (1954). Thermal conductivity: I. Concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity and ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(2), 67-72.
- [97] **Mirkovich V.V.** (1968). Experimental study relating thermal conductivity to thermal piercing of rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences et Geomechanics Abstracts*, 5(3), 205-218.

- [98] **Ouali S.** (2009). *Thermal conductivity in relation to porosity and geological stratigraphy* (Report from United Nations university No. 23).
- [99] **Crispino E.** (1972). Studies on the Technology of Concretes Under Thermal Conditions. *Special Publication*, 34, 443-480.
- [100] **Hundt J.** (1975). *Warme und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefalles* (No. 256).
- [101] **Aitcin P.C.** (1993). *Superplasticizers for durable concrete*. Comptes rendus de la conférence internationale sur la durabilité du béton) (p. 200-217). Monterrey, Mexique.
- [102] **Cordon W.A. et al.** (1963). Variables in Concrete Aggregates and Portland Cement Paste which Influence the Strength of Concrete. *Journal Proceedings*, 60(8), 1029-1052.
- [103] **Wang H. et al.** (2007). Influence of three-dimensional wall roughness on the laminar flow in microtube. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 28(2), 220-228.
- [104] **Zhang B. et al.** (2000). Residual fracture properties of normal- and high-strength concrete subject to elevated temperatures. *Magazine of Concrete Research*, 52(2), 123-136.
- [105] **Hager I.** (2013). Behaviour of cement concrete at high temperature. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 61(1), 145-154.
- [106] **Hager I.** (2004). *Behaviour of high performance concretes at high temperature – evolution of mechanical properties*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussees.
- [107] **Hachemi S. et al.** (2017). The influence of sand nature on the residual physical and mechanical properties of concrete after exposure to elevated temperature. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 1-16.
- [108] **Xing Z. et al.** (2011). Influence of the nature of aggregates on the behaviour of concrete subjected to elevated temperature. *Cement and Concrete Research*, 41(4), 392-402.
- [109] **Moavenzadeh F. et al.** (1969). Fracture of concrete. *Journal of Materials*, 4(3), 497-519.
- [110] **Cho S.W. et al.** (2000). Effect of aggregate volume fraction on the elastic moduli and void ratio of cement-based materials. *Journal of Marine Science and Technology*, 8(1), 1-7.
- [111] **Piluso P. et al.** (2001). Importance of prototypic-corium experiments for severe accident research. Présenté à 9th international conference on nuclear engineering (ICONE 9), Nice, France.
- [112] **Kang K.M. et al.** (2017). Phenomenological Modeling Approach to Anisotropic Ablation in Molten Core–Concrete Interactions. *Journal of Nuclear Technology*, 196(3), 511-523.
- [113] **Ahuja A.S.** (1975). Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions experiments and results. *Journal of Applied Physics*, 46(8), 3408-3416.
- [114] **Giordano R. et al.** (2011). Flow in xylem vessels and Poiseuille's Law. *Canadian Journal of Botany*, 56(3), 333-338.

- [115] **Mala G.M. et al.** (1999). Flow characteristics of water in microtubes. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 20(2), 142-148.
- [116] **Hu Y. et al.** (2003). Influence of Three-Dimensional Roughness on Pressure-Driven Flow Through Microchannels. *Journal of Fluids Engineering*, 125(5), 871-879.
- [117] **Chen Y. et al.** (2009). Role of surface roughness characterized by fractal geometry on laminar flow in microchannels. *Physical Review*, 80.
- [118] **Quantachrome.** (s. d.). PoreMaster® series, Automated Mercury Porosimeters. ©2007 Quantachrome Corporation. Consulté 12 septembre 2018, à l'adresse <http://www.titanex.com.tw/doc/catalog/poremaster.pdf>
- [119] **Abell A.B. et al.** (1999). Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(1), 39-44.
- [120] **Macdonald D.D.** (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1376-1388.
- [121] **Barsoukov E. et al.** (2005). *Impedance spectroscopy : Theory, Experiment and Applications (2nd Edition)* (John Wiley and Sons Inc.).
- [122] **Diard J.P. et al.** (1996). *Cinétique électrochimique* (Hermann).
- [123] **Larfaillou S.** (2015). *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide*. Université Paris-Sud et Université Paris-Saclay, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay.
- [124] **Denoyel R. et al.** (2007). Tortuosity of porous particles. *Analytical Chemistry*, 79(23), 9115-9121.
- [125] **Famy C. et al.** (2002). Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 32(2), 269-278.
- [126] **Kjellsen K.O. et al.** (1998). X-ray Microanalysis of Hydrated Cement: Is the Analysis Total Related to Porosity? *Cement and Concrete Research*, 28(2), 161-165.
- [127] **Harrisson A.M. et al.** (1986). An examination of some pure and composite Portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analytical capability (Vol. 4, p. 170-175). Présenté à Proceedings of the International Congress on Cement Chemistry, Rio de Janeiro, Brésil.
- [128] **Scrivener K.L.** (1992). The effect of heat treatment on inner product C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 22(6), 1224-1226.
- [129] **Kjellsen K.O.** (1996). Heat curing and post-heat curing regimes of high-performance concrete: Influence on microstructure and C-S-H composition. *Cement and Concrete Research*, 26(2), 295-307.
- [130] **Harrison A. et al.** (1987). X-ray microanalysis of microporous materials. *Journal of Materials Science Letter*, 6(11), 1339-1340.

- [131] **Piasta J.** (1984). Heat deformations of cement paste phases and the microstructure of cement paste. *Materials and Structures*, 17(6), 415-420.
- [132] **Feldman R.F. et Sereda P.J.** (1968). A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 1(6), 509-520.
- [133] **Caldwell K.M. et al.** (1977). Effect of Thermal Transport Mechanisms on the Thermal Decomposition of CaCO₃. *Thermochimica Acta*, 18(1), 15-19.
- [134] **Gallagher P.K.** (1973). The Effects of Sample Size and Heating Rate on the Kinetics of the Thermal Decomposition of CaCO₃. *Thermochimica Acta*, 6(1), 67-83.
- [135] **Xing Z.** (2011). *Influence de la nature minéralogique des granulats sur leur comportement et celui du béton à haute température*. Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie (Cergy-Pontoise, Val d'Oise).
- [136] **Gaweska I.** (2004). *Thermal behavior of high performance concretes at high temperature - evolution of mechanical properties*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et l'Ecole Polytechnique de Cracovie.
- [137] **Menou A.** (2004). *Etude du comportement thermomécanique des bétons à haute température : approche multi échelle de l'endommagement thermique*. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- [138] **Houry G.A. et al.** (1986). Strain of concrete during first cooling from 600°C under load. *Magazine of Concrete Research*, 38(134), 3-12.
- [139] **Lin W.M. et al.** (1996). Microstructure of fire-damaged concrete. *ACI Materials Journal*, 93(3), 199-205.
- [140] **Delhomme F. et al.** (2011). Influence de la substitution du ciment Portland par du laitier de haut fourneau sur des éprouvettes de mortier portées à hautes températures. Présenté à Séminaire International, Innovation & Valorisation en Génie Civil & Matériaux de Construction, Rabat, Maroc.
- [141] **Hilsdorf H.K.** (1967). A method to estimate the water content of concrete shields. *Nuclear Engineering and Design*, 6(3), 251-263.
- [142] **Fischer R.** (1970). *On the behavior of cement mortar and concrete at high temperatures* (W. Ernst & Sohn No. 214). Berlin, Allemagne: Deutscher ausschuss für stahlbeton.
- [143] **Schiele E. et Berens L.W.** (1972). *Lime Production - Properties - Application* (Verlag Stahleisen mbH). Dusseldorf, Allemagne.
- [144] **Razafinjato R.N.** (2015). Comportement à haute température des granulats naturels siliceux et calcaires et leur influence sur celui du béton. Présenté à 32èmes rencontres universitaires de l'AUGC, Orléans, France.
- [145] **Konomen J. et Penttala V.** (2003). Effects of High Temperature on the Pore Structure and Strength of Plain and Polypropylene Fiber Reinforced Cement Pastes. *Fire Technology*, 39(1), 22-34.
- [146] **Dejong M.J. et al.** (2007). The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700 °C). *Cement and Concrete Research*, 37(1), 1-12.
- [147] **Dias W.P.S. et al.** (1990). Shrinkage of Hardened Cement Paste at Temperatures up to 670 C (1238 F). *ACI Materials Journal*, 87(3), 204-209.

- [148] **Powers T.C. et al.** (1946). Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal Proceedings*, 43(9), 249-336.
- [149] **Mindess S., Young J.F. et Darwin D.** (2002). *Concrete* (Eds.). London.
- [150] **IUPAC Classification.** (1998). International Union of Pure and Applied Chemistry.
- [151] **Mehta P.K. et Monteiro P.J.M.** (2001). *Concrete-Microstructure, Properties and Materials* (McGraw Hill Education).
- [152] **Neville A.M.** (2011). *Properties of Concrete (5th Edition)* (Pearson Education Limited).
- [153] **Westermarck S.** (2000). Use of Mercury Porosimetry and Nitrogen Adsorption in Characterisation of the Pore Structure of Mannitol and Microcrystalline Cellulose Powders, Granules and Tablets.
- [154] **Odler I. et al.** (1985). Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration. *Cement and Concrete Research*, 15(3), 401-410.
- [155] **Uchikawa H.** (1994). *Management strategy in cement technology for the next century* (Advances in Cement and Concrete) (p. 524-561). New York: ASCE.
- [156] **Nielsen A.** (1970). *Measurements of pore size distribution of porous materials*. Finland: State Institute for Technical Research.
- [157] **Zhang L. et al.** (2000). Critical examination of drying damage to cement pastes. *Advances in Cement Research*, 12(2), 79-88.
- [158] **Skoblinskaya N.N. et al.** (1975). Changes in crystal structure of ettringite on dehydration II. *Cement and Concrete Research*, 5(5), 419-431.
- [159] **Kodur V.K.R et al.** (2008). Effect of Fire Induced Spalling on the Response of Reinforced Concrete Beams. *IJCSM*, 2(2), 71-81.
- [160] **Hertz K.D.** (2003). Limits of spalling of fire-exposed concrete. *Fire Safety Journal*, 38(2), 103-116.
- [161] **Anderberg Y.** (1997). Spalling phenomenon of HPC and OC. In *Proceedings of the International Workshop on Fire Performance of High Strength Concrete, NIST SP 919, NIST*. Gaithersburg, Md, USA.
- [162] **Missemer L.** (2006). *Etude du comportement sous très hautes températures des bétons fibrés à ultra performances: application au BCV*. Université de Grenoble.
- [163] **Lowell S. et al.** (1981a). Hysteresis, entrapment, and wetting angle in mercury porosimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1), 273-278.
- [164] **Lowell S. et al.** (1981b). Influence of contact angle on hysteresis in mercury porosimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 80(1), 192-196.
- [165] **Ritter H.L. et al.** (1948). Pore Size Distribution in Porous Materials. *Analytical Chemistry*, 20(7), 665-670.
- [166] **Frevel L.K. et al.** (1963). Modifications in Mercury Porosimetry. *Analytical Chemistry*, 35(10), 1492-1502.

- [167] **De Wit L.A. et al.** (1975). Studies on pore structure of adsorbents and catalysts: III. Comparison of pore size distributions determined in chrysotile and zirconia samples by mercury porosimetry and nitrogen capillary condensation. *Journal of Catalysis*, 36(1), 36-47.
- [168] **Giesche H. (2006)**. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. *Particle and Particle Systems Characterization*, 23(1), 9-19.
- [169] **Wardlaw N.C. et al.** (1981). Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Technology*, 29(1), 127-143.
- [170] **Pliya P.** (2010). *Contribution des fibres de polypropylène et métalliques à l'amélioration du comportement du béton soumis à une température élevée*. Université de Cergy-Pontoise.
- [171] **Bodnarova L. et al.** (2013). Effect of high temperature on cement composite materials in concrete structures. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 10(2), 173-180.
- [172] **Mendes A.F.B.** (2010). *Fire resistance of concrete made with Portland and slag blended cements*. Monash University.
- [173] **Englert G. et al.** (1968). Water in hardened cement paste. *Matériaux et Construction*, 1(6), 535-546.
- [174] **Piasta J. et al.** (1984). Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature. *Matériaux et Construction*, 17(4), 291-296.
- [175] **Sawicz Z. et al.** (1981). Effect of high temperature on the hydrated cement pastes (p. 56-67). Présenté à Proceeding of the 5th symposium on Science and research in silicate Chemistry.
- [176] **Sawicz Z. (1983)**. *Effect of high temperature on properties of concrete with carbonate aggregate*. Université Technique de Gliwice.
- [177] **Rostasy F.S. et al.** (1979). Behaviour of mortar and concrete at extremely low temperatures. *Cement and Concrete Research*, 9(3), 365-376.
- [178] **Rosiak M. et al.** (1976). The investigation into the initial hydration stages of $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ by means of infrared vibration spectroscopy method. *Cement-Lime-Gypsum*, (12), 360.
- [179] **Petzold A. et Rohr M.** (1970). *Concrete for High Temperatures* (Maclaren and Sons). London.
- [180] **Weiss R. et Schneider U.** (1976). N₂-adsorption measurements to determine the specific surface area and pore distribution of heated normal concrete (Traduit de l'allemand). *Cement and Concrete Research*, 6(5), 613-622.
- [181] **Rostasy F.S.** (1980). Changes of pore structure of cement mortars due to temperature. *Cement and Concrete Research*, 10(2), 157-164.
- [182] **Smolczyk H.G. et al.** (1976). The influence of after-treatment and storage on post-curing and pore distribution of concrete (Traduit de l'allemand). *Tonindustrie Zeitung*, 100, 349-357:381-390.

- [183] **Pazdera L. et al.** (2017). Non-Linear Characteristics of Temperature Degraded Concrete at High Temperature. *Procedia Engineering*, 190, 100-105.
- [184] **Al-Dulajian S.U. et al.** (1990). Si Magic - Angle - Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrated Cement Paste and Mortar. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(3), 736-739
- [185] **Bentur A. et al.** (1979). Structural Properties of Calcium Silicate Pastes: II, Effect of Curing Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 62(7-8), 362-366.
- [186] **Hirljac J.** (1983). Silicate polymerization during the hydration of alite. *Cement and Concrete Research*, 13(6), 877-886.
- [187] **Mouret M. et al.** (1999). Microstructural features of concrete in relation to initial temperature—SEM and ESEM characterization. *Cement and Concrete Research*, 29(3), 369-375.
- [188] **Rootare H. et al.** (1967). Surface areas from mercury porosimeter measurements. *Journal of Physical Chemistry*, 71(8), 2733-2736.
- [189] **Claisse P.A. et al.** (2001). Measurement of porosity as a predictor of the durability performance of concrete with and without silica fume. *Advances in Cement Research*, 13(4), 165-174.
- [190] **Van Breugel K. et al.** (2004). Modelling of Transport Phenomena at Cement Matrix-Aggregate Interfaces. *Interface Science*, 12(4), 423-431.
- [191] **Ghanbarian B. et al.** (2013). Tortuosity in Porous Media: A critical Review. *Soil Society of America Journal*, 77(5), 1461-1477.
- [192] **Scheidegger A.E.** (1974). *The physics of flow through porous media* (University of Toronto Press). Toronto.
- [193] **Sahimi M.** (1993). Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing. *Reviews of modern physics*, 65(4), 1393-1534.
- [194] **Clennell M.** (1997). Tortuosity: A guide through the maze. *Geological Society London Special*, 122(1), 299-344.
- [195] **Matyka M. et al.** (2008). Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Physical Review*, 78(2).
- [196] **Adler P.** (1992). *Porous Media: Geometry and transports* (Butterworth-Heinemann).
- [197] **Golin Y.L. et al.** (1992). Pore tortuosity estimates in porous media. *Sov. Electrochem.*, 28, 87-91.
- [198] **Bear J.** (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media* (Elsevier). New York.
- [199] **Kozeny J.** (1927). Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Sitzungsberichte der Akadmie der Wissenschaftung. Wein Abteilung Ila*, 136, 271-301.
- [200] **Damak K.** (2004). *Etude numérique des transferts dans un tube à paroi poreuse soumis à une aspiration pariétale*. Université de Sfax.
- [201] **Ozgumus T. et al.** (2014). Determination of Kozeny Constant Based on Porosity and Pore to Throat Size Ratio in Porous Medium with Rectangular

- Rods. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 8(2), 308-318.
- [202] **Carman P.C.** (1997). Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 75, S32-S48.
- [203] **Wyllie M.R.J. et al.** (1955). Fluid Flow Through Unconsolidated Porous Aggregates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(7).
- [204] **Carman P.C.** (1956). *Flow of gases through porous media* (Academic Press). New York.
- [205] **Bernabé Y. et al.** (1998). Effect of the variance of pore size distribution on the transport properties of heterogeneous networks. *JGR Solid Earth*, 103(B1), 513-525.
- [206] **Dullien F.A.L.** (1991). *Porous media: Fluid transport and pore structure (2nd Edition)* (Academic Press). Howard Brenner.
- [207] **Bernabé Y.** (1991). Pore geometry and pressure dependence of the transport properties in sandstones. *Geophysics*, 56(4), 436-446.
- [208] **Olsen H.W.** (1962). Hydraulic flow through saturated clays (p. 131-161). Présenté à Clays and Clay Minerals. Proceedings of the ninth National Conference on Clays and Clay Minerals.
- [209] **Delgado J.M.P.Q.** (2006). A Simple Experimental Technique to Measure Tortuosity in Packed Beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 84(6), 651-655.
- [210] **Gommes C.J. et al.** (2009). Practical methods for measuring the tortuosity of porous materials from binary or gray-tone tomographic reconstructions. *American Institute of Chemical Engineering (AIChE)*, 55(8), 2000-2012.
- [211] **Maxwell J.C.** (1873). *A treatise on electricity and magnetism* (Clarendon Press). Oxford.
- [212] **Carniglia S.C.** (1986). Construction of the tortuosity factor from porosimetry. *Journal of Catalysis*, 102(2), 401-418.
- [213] **Desmettre C.** (2011). *Contribution à l'étude de la perméabilité du béton armé sous sollicitations statiques et cycliques*. Université de Montréal.
- [214] **Billard Y.** (2003). *Contribution à l'étude des transferts de fluides au sein d'une paroi en béton: Application au cas des enceintes de confinement en conditions d'épreuve et accidentelle*. Ecole Doctorale Sciences de l'Ingénieur, Lyon.
- [215] **Ollivier J.P. et al.** (1995b). Parameters influencing transport characteristics. In *CHAP 4 Performance Criteria for Concrete Durability*. J.K. a. H.K. Hilsdorf.
- [216] **Schneider U. et al.** (1983). The behaviour of concrete under attack of liquid steel (p. 143-150). Présenté à 7th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Chicago.
- [217] **Charpentier L., Balat-Pichelin M. et al.** (2011). Concentrated Solar Energy to Study High Temperature Materials for Space and Energy. *Journal of Solar Energy Engineering*, 133(3), 031005(1)-031005(8).

- [218] **D'Elia R.** (2014). Comportement thermomécanique et en ablation d'un béton réfractaire à base de SiC pour applications en propulsion hybride. l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux et INP de Toulouse.
- [219] **Kodur V.K.R.** (1997). Studies on the fire resistance of high-strength concrete. Gaithersburg, USA.
- [220] **Ahmed G.N.** (1990). Modeling of Coupled Heat and Mass Transfer in Concrete Structures Exposed to Elevated Temperatures. Kansas State University, Manhattan, USA.
- [221] **Castillo C. et al.** (1990). Effect of Transient High Temperature on High-Strength Concrete. *Materials Journal*, 87(1), 47-53.
- [222] **Alonso C. et al.** (2001). Microstructural changes in high and ultra high strength concrete exposed to high temperature environments. *American Concrete Institute*, 52(221), 97-105.
- [223] **Hertz K.D.** (1992). Danish Investigations on Silica Fume Concretes at Elevated Temperatures. *Materials Journal*, 89(4), 345-347.
- [224] **Kanema M. et al.** (2011). Spalling, Thermal, and Hydrous Behavior of Ordinary and High-Strength Concrete Subjected to Elevated Temperature. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(7), 921-930.
- [225] **Buerger M.J.** (1951). Crystallographic aspects of phase transformations. In *Phase Transformations in Solids* (John Wiley & Sons). New York: R. Smoluchowski, J.E. Mayer, W.A. Weyl.
- [226] **Heuer A.H.** (1975). A classification scheme for polymorphic phase transitions in ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 58, 529-530.
- [227] **Salmang H. et Scholze H.** (1982). *Keramic – Volume I* (6th Edition) (Springer-Verlag). Berlin, Allemagne.
- [228] **Franderlik I.** (1991). *Silica Glass and its applications* (1st Edition) (Elsevier Science, Vol. 11). Amsterdam.
- [229] **Fenner C.N.** (1913). The stability relations of the silica minerals. *American journal of science*, 36(4), 331-384.
- [230] **Pabst W. et al.** (2013). Elastic properties of Silica Polymorphs – A review. *Ceramics Silikaty*, 57(3), 167-184.
- [231] **Schairer J.F.** (1957). Melting Relations of the Common Rock-Forming Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(7), 215-235.
- [232] **Levin E.M., Robbins C.R. et McMurdie H.F.** (1964). *Phase diagrams for ceramists*. Columbus, Ohio: American Ceramic Society.
- [233] **Muan A. et Osborn E.F.** (1965). *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking* (Addison-Wesley). Massachusetts: American Iron and Steel Institute.
- [234] **Shelby J.E.** (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge University Press.
- [235] **Thy P. et al.** (2015). Anthropogenic origin of siliceous scoria droplets from Pleistocene and Holocene archaeological sites in northern Syria. *Journal of Archaeological Science*, 54, 193-209.

- [236] **Pimienta P. et al.** (s. d.). Physical properties and behavior of high-performance concrete at high temperature (Springer). The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM).
- [237] **ChemSpider.** (s. d.). Zirconium Dioxide. Consulté 24 novembre 2018, à l'adresse <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.56183.html>
- [238] **Pennec F. et al.** (2011). Analyse thermo-fiabiliste de matériaux poreux céramiques à haut taux de densification. Présenté au 10^e Colloque National en Calcul des Structures, Presqu'île de Giens (Var).