

**Université des Sciences et Technologies de Lille**  
**Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107)**  
**Ecole Doctorale régionale Sciences Pour l'Ingénieur Lille Nord-**  
**de-France**

**Année 2010 - N° d'ordre : 40320**

**THESE**

**Pour obtenir le grade de**  
**Docteur de l'Université de Lille 1**  
**Discipline : Génie Civil**

**Présentée par**  
**Issam TAKLA**

**Comportement Thermo-Hydro-Mécanique d'un ciment**  
**pétrolier sous l'effet du CO<sub>2</sub>**

*Soutenue publiquement le 19 juillet 2010*

**JURY**

**Mme. Myriam CARCASSES**, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse  
**M. Abdelhafid KHELIDJ**, Professeur, Université de Nantes  
**M. Frédéric SKOCZYLAS**, Professeur, Ecole Centrale de Lille  
**M. Ismail YURTDAS**, Maître de Conférences, Université de Reims  
**M. Jian-Fu SHAO**, Professeur, Université de Lille1/Polytech'Lille  
**M. Nicolas BURLION**, Professeur, Université de Lille1/Polytech'Lille

**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Co-encadrant**  
**Directeur de thèse**



## *Remerciement*

*Je tiens tout d'abord à remercier M.Nicolas BURLION et M.Jian-Fu SHAO, qui m'ont accueilli au sein du Laboratoire de Mécanique de Lille et pour l'attention qu'ils ont portée à mes recherches.*

*Je les remercie également pour leur soutien et leurs conseils constructifs.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance et gratitude à la fondation AGA KHAN, qui m'a offert la bourse pour réaliser ce travail de thèse.*

*J'adresse aussi mes remerciements à tous mes collègues et amis pour leurs encouragements et leur aide qu'ils ont pu m'apporter.*

*Je pense enfin à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette thèse.*



# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>Séquestration géologique de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1. Etat des connaissances sur les effets de la carbonatation sur les matériaux cimentaires</b>	
<b>1.1 Quelques généralités sur la composition des ciments et des produits de l'hydratation d'un ciment portland.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2 Le ciment pétrolier classe "G" (particularité, composition).....</b>	<b>26</b>
<b>1.3 Effet de température sur l'hydratation d'une pâte de ciment .....</b>	<b>27</b>
<b>1.4 Effet de pression de maturation sur l'hydratation de ciment .....</b>	<b>30</b>
<b>1.5 Porosité.....</b>	<b>31</b>
<b>1.6 Perméabilité des matériaux cimentaires .....</b>	<b>35</b>
1.6.1 Essais de perméabilité .....	37
1.6.2 Loi de Darcy.....	37
<b>1.7 Comportement mécanique des matériaux à matrice cimentaire : Essais de résistance à la compression.....</b>	<b>39</b>
1.7.1 Compression uniaxiale .....	39
1.7.2 Compression triaxiale.....	41
1.7.2.1 Compression triaxiale axisymétrique.....	41
<b>1.8 Microindentation .....</b>	<b>45</b>
<b>1.9 Retrait.....</b>	<b>47</b>
1.9.1 Retrait endogène.....	47
1.9.2 Retrait de séchage (dessiccation) .....	49
1.9.3 Autres types de retrait .....	50
<b>1.10 Fluage .....</b>	<b>50</b>
1.10.1 Le fluage propre à court terme .....	53
1.10.2 Le fluage propre à long terme .....	54
<b>1.11 Carbonatation des matériaux cimentaires.....</b>	<b>56</b>
1.11.1 Les différentes phases de CO <sub>2</sub> .....	56
1.11.2 Carbonatation de portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> .....	57
1.11.3 Carbonatation de C-S-H.....	58

1.11.4 Carbonatation d'autres constituants .....	59
1.11.5 Cinétique de la carbonatation .....	59
1.11.6 Influence de la carbonatation sur la microstructure .....	60
1.11.6.1 Effet de la carbonatation sur la porosité.....	61
1.11.7 Effet de carbonatation sur la perméabilité.....	64
1.11.8 Effet de carbonatation sur les propriétés mécanique.....	64
1.11.9 Effet de carbonatation sur le fluage.....	65
1.11.10 Retrait de carbonatation .....	66
1.11.11 Autres paramètres.....	69
1.11.12 Effet de la température de cure sur la carbonatation.....	74
<b>1.12 Lixiviation par le nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.....</b>	<b>75</b>
1.12.1 Effet de la température sur la solubilité des hydrates.....	78
1.12.2 Comparaison avec la décalcification en eau déminéralisée .....	80
1.12.3 Retrait de décalcification.....	81
<b>Conclusion.....</b>	<b>82</b>

## **Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux et protocoles de réalisation d'essais**

<b>2.1 Protocole de fabrication.....</b>	<b>87</b>
2.1.1 Composants et équipement nécessaires pour la fabrication des échantillons en pâte de ciment .....	88
2.1.2 Conditions de mise en œuvre .....	89
2.1.3 Composition pour 12 litres de pâte de ciment.....	90
<b>2.2 Essais indicatifs sur pâtes durcies.....</b>	<b>91</b>
2.2.1 Mesure de la porosité .....	91
2.2.1.1 Protocole de réalisation de l'essai.....	91
2.2.2 Mesure de la masse volumique apparente.....	93
2.2.3 Mesure de retrait ou de gonflement.....	96
<b>2.3 Essai mécanique multiaxial .....</b>	<b>99</b>
2.3.1 Dispositifs expérimentaux.....	99
2.3.2 Protocoles de réalisation d'essais .....	101
<b>2.4 Perméabilité - protocole de mesure .....</b>	<b>102</b>
<b>2.5 Micro-indentation.....</b>	<b>104</b>
<b>2.6 Phase de carbonatation.....</b>	<b>107</b>

<b>2.7 Lixiviation par le Nitrate d'Ammonium <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math></b> .....	<b>109</b>
<b>2.8 Effet de pression de maturation sur les propriétés mécaniques et les propriétés de transport d'un ciment pétrolier classe «G»</b> .....	<b>111</b>
2.8.1 Porosité.....	112
2.8.2 Essais triaxiaux et mesure de la perméabilité.....	112
2.8.2.1 Perméabilité à l'eau à 90°C.....	112
2.8.2.2 Essais triaxiaux à 90°C .....	113
<b>Conclusion</b> .....	<b>117</b>

### **Chapitre 3. Effet de la carbonatation sous température**

<b>3.1 Cinétique de la carbonatation</b> .....	<b>123</b>
<b>3.2 Micro-indentation</b> .....	<b>126</b>
<b>3.3 Porosité</b> .....	<b>128</b>
<b>3.4 Evolution de poids</b> .....	<b>131</b>
<b>3.5 Evolution de retrait pendant la carbonatation</b> .....	<b>132</b>
<b>3.6 Comportement hydraulique des matériaux sains et dégradés</b> .....	<b>135</b>
<b>3.7 Essais mécaniques triaxiaux</b> .....	<b>138</b>
3.7.1 Caractérisation des échantillons sains .....	138
3.7.1.1 Comparaison avec les résistances à 20°C .....	142
3.7.2 Échantillons carbonatés à 3mm.....	144
3.7.3 Échantillons carbonatés à 6mm.....	148
3.7.4 Échantillons complètement carbonatés .....	152
<b>3.8 Comparaison entre les différents taux de carbonatation pour les mêmes valeurs de pression de confinement</b> .....	<b>156</b>
<b>3.9 Evolution de résistance à la rupture par rapport au volume carbonaté</b> .....	<b>159</b>
<b>3.10 Comparaison entre les différentes surfaces de ruptures en fonction du taux de carbonatation</b> .....	<b>161</b>
<b>3.11 Evolution des paramètres élastiques</b> .....	<b>163</b>
<b>3.12 Fluage</b> .....	<b>165</b>
3.12.1 Comparaison avec un essai de fluage effectué sur un échantillon sain.....	167
<b>Conclusion</b> .....	<b>169</b>

## Chapitre 4. Effet de la lixiviation par le nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3$ sous température

<b>4.1 Lixiviation post carbonatation</b> .....	<b>173</b>
4.1.1 Cinétique de la dégradation.....	173
4.1.2 Évolution du poids au cours de la lixiviation.....	175
4.1.3 L'essai de micro-indentation.....	177
4.1.4 Porosité.....	179
4.1.5 Mesure de la perméabilité .....	181
4.1.6 Essais triaxiaux sur des échantillons lixiviés post-carbonatation par le nitrate d'ammonium (T=90°C, Pi=2,5 Mpa).....	183
4.1.6.1 Échantillons lixiviés à 3 mm.....	184
4.1.6.2 Échantillons lixiviés à 6 mm.....	187
4.1.6.3 Échantillons lixiviés à 10 mm.....	190
4.1.7 Comparaison entre les différents taux de lixiviation pour les mêmes valeurs de pression de confinement par rapport à l'état initial.....	194
4.1.8 Evolution de résistance à la rupture par rapport au volume lixivié.....	197
4.1.9 Comparaison entre les différentes surfaces de ruptures en fonction du taux de lixiviation .....	199
4.1.10 Evolution des paramètres élastiques .....	201
<b>4.2 Lixiviation des échantillons sains</b> .....	<b>204</b>
4.2.1 Cinétique de la dégradation.....	204
4.2.2 Évolution du poids .....	207
4.2.3 Essai de micro-indentation .....	209
4.2.4 Porosité.....	211
4.2.5 Comportement hydraulique des matériaux sains totalement lixiviés : mesure de la perméabilité.....	212
4.2.6 Essais triaxiaux sur des échantillons sain-totalement lixiviés par le nitrate d'ammonium (T=90°C, Pi=2,5 MPa).....	213
4.2.7 Comparaison de comportement mécanique entre des échantillons complètement liviviés post-carbonatation et des échantillons sains totalement lixiviés par le nitrate d'ammonium .....	218
<b>4.3 Essai couplé (fluage-température-dégradation chimique)</b> .....	<b>221</b>
4.3.1 Comparaison avec un essai couplé effectué sur un échantillon sain.....	225

4.3.2 Comparaison avec l'essai du fluage .....	227
<b>Conclusion.....</b>	<b>228</b>
<b>Conclusion générales.....</b>	<b>231</b>
<b>Perspective .....</b>	<b>236</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>237</b>



## **Résumé**

Parmi toutes les solutions proposées pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, la séquestration géologique du CO<sub>2</sub> reste aujourd'hui l'alternative la plus sûre tant en terme de durée et de capacité de stockage qu'en terme de coût. Ce stockage de CO<sub>2</sub> est une solution envisagée par l'industrie pétrolière. Ainsi, l'utilisation des puits de pétrole comme réservoirs géologiques est un nouveau domaine de recherche très important. Pour que la séquestration géologique soit efficace, il faut assurer la durabilité d'un tel type de stockage et vérifier ses risques éventuels à long terme.

L'objet principal de cette étude est la caractérisation expérimentale des effets du CO<sub>2</sub> et de dégradations chimiques, par fluides acides, sur le comportement mécanique multiaxial et sur les propriétés de transport d'un ciment pétrolier sous température (90°C). Elle s'intègre dans le cadre général du projet de séquestration des gaz acides (type CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) dans des réservoirs pétroliers. Cette action s'articule en particulier au sein du projet REGASEQ de TOTAL.

Mots-clés : ciment pétrolier, carbonatation, lixiviation, résistance mécanique, perméabilité, température.

## **Abstract**

Among all proposed solutions for reducing the emission of greenhouse effect gases, geological sequestration of CO<sub>2</sub> is still the best solution because of its high storage capacity and low cost. This storage of CO<sub>2</sub> is an expected solution by oil industry: using the petroleum wells as geological reservoirs is a very important and new research field. Durability of such storage has an importance to be predicted.

The main objective of this study is to obtain experimental characterisation of the effect of CO<sub>2</sub> and chemical degradation by acid fluids on the multiaxial mechanical behaviour and on transport properties in oilwell cement under high temperature (90°C). This study is integrated in a general project "REGASEQ" for the sequestration of acid gases (type CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) in oil reservoirs developed by TOTAL E&P.

Keywords: oilwell cement, carbonation, leaching, strength, permeability, temperature.



## **Introduction**



## Séquestration géologique de CO<sub>2</sub>

La séquestration géologique consiste en une injection de CO<sub>2</sub> dans des réservoirs souterrains, comme par exemple les puits de pétrole abandonnés, les mines de charbon inexploitées (veines de charbon) et les aquifères salins profonds. Ces trois formes sont aptes de maintenir le stockage pour des décennies ou même pour des siècles selon leurs structures, porosités, étanchéités etc.

Les réservoirs de gaz ou pétrole emprisonnent le pétrole brut et le gaz naturel pour des millions d'années. Les réservoirs sont constitués d'une couche de roche perméable avec une autre couche de roche imperméable au dessus (roche couverture), une telle couche de roche imperméable forme un piège pétrolifère qui maintient le pétrole ou le gaz en place.

Les réservoirs de pétrole et de gaz ont plusieurs caractéristiques qui en font un excellent moyen pour le stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Les conditions géologiques qui sont convenables pour tenir le pétrole ou le gaz sont également convenables pour séquestrer le CO<sub>2</sub>.

Les capacités mondiales de stockage seraient de 125 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> pour les gisements de pétrole et de 800 milliards de tonnes pour les gisements de gaz.

Dans certains cas, la production de pétrole dans un puits peut être accélérée par l'injection de CO<sub>2</sub> dans le réservoir pour rehausser le processus de production. Cette technique est connue dans le domaine de pétrole comme « Récupération assistée du pétrole (RAP) » (figure I.1).

Cette méthode mise en œuvre depuis le début des années 1950 a permis de doubler le taux de récupération du pétrole en place dans les gisements. Le CO<sub>2</sub> injecté maintient la pression du réservoir et, se dissolvant dans le pétrole, en diminue la viscosité et facilite son déplacement jusqu'au puits d'extraction. Grâce aux progrès réalisés ces dernières années, entre 30 et 60 % du gisement originel peut être extrait.

Une partie du CO<sub>2</sub> finit toujours par remonter à la surface dans un mélange de pétrole, d'eau et de gaz. Après traitement du pétrole et séparation, on peut choisir de récupérer le CO<sub>2</sub> pour le réinjecter et ainsi éviter de le laisser s'échapper à l'air libre. La solution du recyclage permet également de s'affranchir au moins partiellement de l'approvisionnement et de la fluctuation des prix du CO<sub>2</sub>. Elle devrait se généraliser dans le cadre de la lutte contre l'effet de serre : avec l'utilisation plus systématique de l'injection de CO<sub>2</sub> comme technique de récupération assistée. L'industrie pétrolière pourrait alors augmenter les achats de CO<sub>2</sub> d'origine

industrielle. Aujourd'hui, le CO<sub>2</sub> qu'elle utilise provient essentiellement de gisements naturels de CO<sub>2</sub> et seul 1/5 est issu du captage des émissions industrielles de CO<sub>2</sub>.

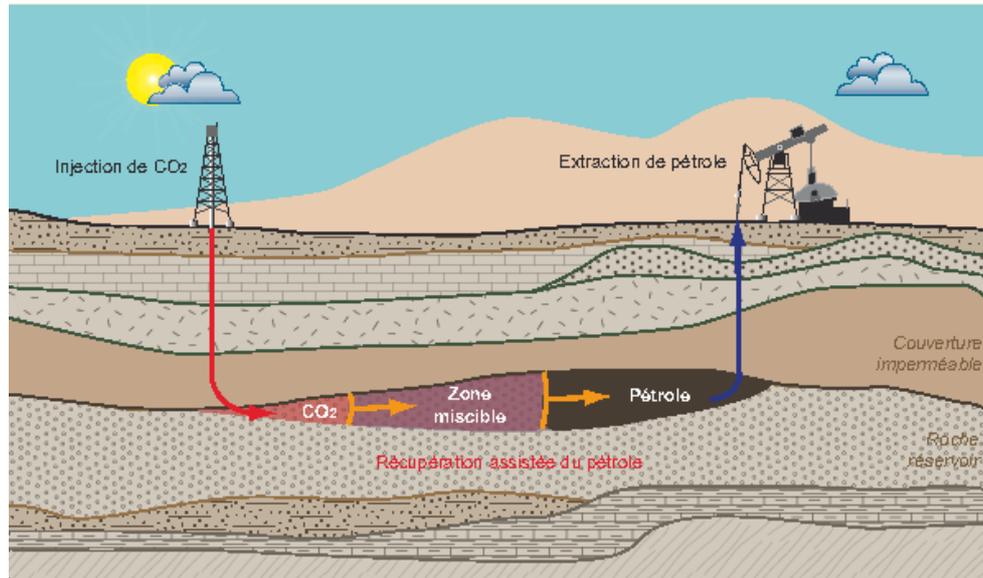


Figure I.1. Technique de la récupération assistée du pétrole (RAP)

Le stockage de CO<sub>2</sub> est donc une solution envisagée par l'industrie pétrolière, l'utilisation des puits de pétrole comme des réservoirs géologiques est un nouveau domaine de recherche très important. Parmi toutes les solutions proposées pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, la séquestration géologique du CO<sub>2</sub> reste aujourd'hui l'alternative la plus sûre tant en terme de durée et de capacité de stockage qu'en terme de coût. Les besoins en recherche et développement restent néanmoins importants pour valider ce concept et déterminer la part qu'il pourra prendre dans les bilans globaux.

Pour que la séquestration géologique soit efficace, il faut sûrement assurer la durabilité d'un tel type de stockage et vérifier ses risques éventuels à long terme.

Une section transversale d'un puits de pétrole nous montre que ce dernier est composé d'un tube d'acier entouré d'une gaine de ciment (figure I.2), la dégradation de ce ciment peut donc constituer un chemin de fuite des gaz vers la surface, ce qui entraîne des effets négatifs sur l'homme et l'environnement à la fois.

En plus du CO<sub>2</sub>, un schéma général nous montre que les couches de roche contiennent également des gaz acides (type H<sub>2</sub>S) qui peuvent réagir avec le ciment et provoquer un risque de fuite.

La réaction entre les gaz et le ciment du puits se passe à des températures et à des pressions plus élevées que celles sur la surface. Il est très important donc prendre ces conditions en compte lors de réalisation des études sur le ciment pétrolier.

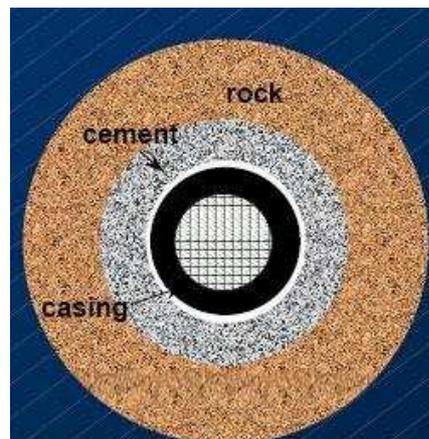
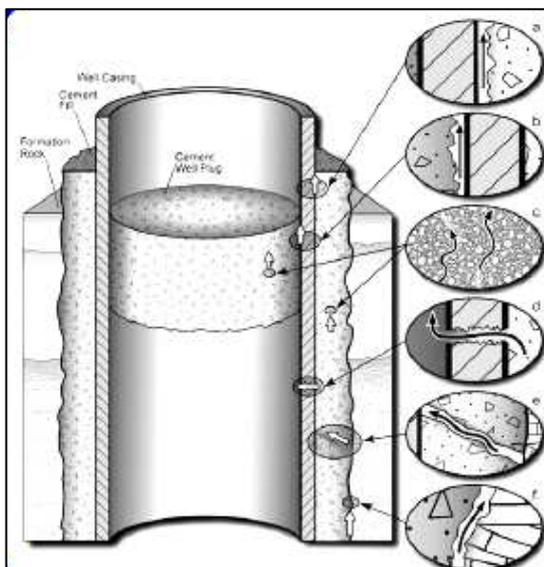
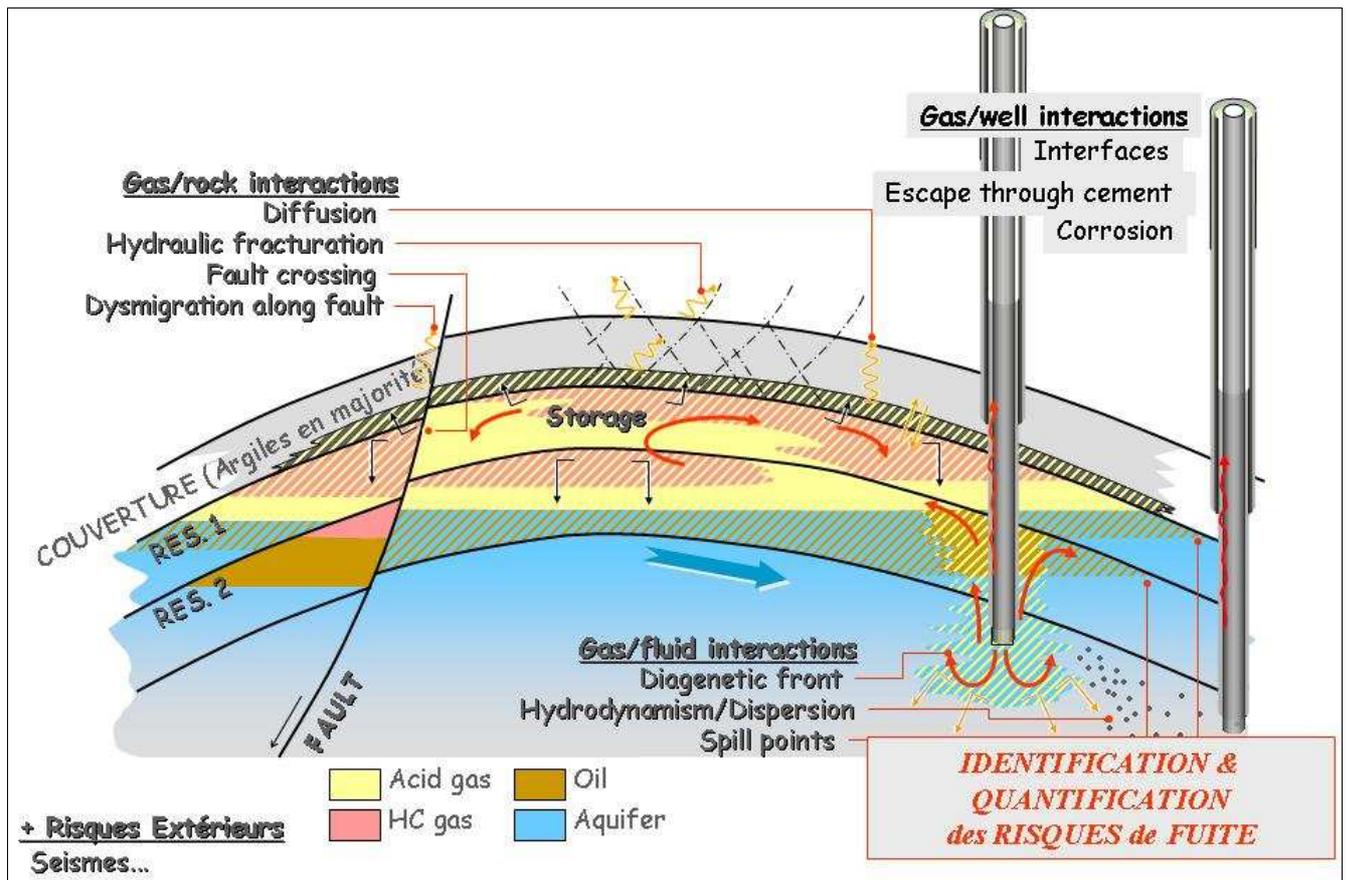


Figure I.2. Schéma généra et section transversale et longitudinale d'un puits de pétrole.

L'objet principal de cette étude est la caractérisation expérimentale des effets du CO<sub>2</sub> et de dégradations chimiques, par fluides acides, sur le comportement mécanique multiaxial et sur des propriétés de transports d'un ciment pétrolier sous température. Elle s'intègre dans le

cadre général du projet de séquestration des gaz acides (type CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) dans des réservoirs pétroliers. Cette action s'articule en particulier au sein du projet REGASEQ de TOTAL.

Dans ce but, des essais de carbonatation et lixiviation par le nitrate d'ammonium ont été effectués sur un ciment pétrolier classe « G ». La lixiviation par eau chargée en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a pour but de simuler la dégradation induite par un acide H<sub>2</sub>S, en ayant une cinétique plus rapide et à condition expérimentale plus aisée.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous présentons une étude bibliographique sur l'effet de la carbonatation et de la lixiviation sur les matériaux cimentaire

Nous expliquons dans le deuxième chapitre le protocole expérimental des tests de carbonatation et de lixiviation effectués dans le laboratoire et les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les différents essais mécaniques et hydrauliques sur le matériau cimentaire sain, carbonaté et lixivié.

Dans le troisième chapitre, nous allons caractériser l'apport de la carbonatation sur les propriétés mécaniques et celles de transport du ciment pétrolier sous une température de 90°C. Dans ce but, nous effectuerons des tests de porosité, perméabilité, microindentation et des essais mécaniques triaxiaux sur le matériau cimentaire dès la fin de maturation et jusqu'à la carbonatation complète des échantillons. De plus, un essai mécanique à long terme (fluage propre) à 90°C sur un échantillon complètement carbonaté, dont le résultat sera comparé avec un même essai effectué sur un matériau sain et dans les mêmes conditions.

Le quatrième chapitre sera consacré à étudier l'effet éventuel d'une carbonatation préalable sur la lixiviation du ciment pétrolier utilisé dans cette étude. Pour ce faire, deux tests de lixiviation seront effectués sur le matériau sain et carbonaté et puis réaliser les même essais mécaniques et hydrauliques effectués pendant la carbonatation. Un essai couplé sera effectué à la fin de cette étape, il s'agit d'un essai de fluage et dégradation chimique au même temps, réalisé à 90°C sur un échantillon complètement carbonaté.

Ensuite, nous montrons des comparaisons entre les différents résultats obtenus après la lixiviation du matériau sain et carbonaté.

A la fin de ce rapport, nous présentons des conclusions générales pour résumer les résultats obtenus et nous donnons aussi quelques perspectives de ce travail.



## **Chapitre 1**

### **Etat des connaissances sur les effets de la carbonatation sur les matériaux cimentaires**

#### **Synthèse bibliographique**



## 1.1 Quelques généralités sur la composition des ciments et des produits de l'hydratation d'un ciment portland.

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire capable de faire prise en présence d'eau. Il se présente sous l'aspect d'une poudre très fine qui, mélangée avec de l'eau, forme une pâte faisant prise et durcissant progressivement dans le temps. Ce durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment des silicates et des aluminates de calcium.

Le ciment est composé essentiellement des quatre phases cristallines suivantes :

- silicate tricalcique également dénommé « alite »,  $C_3S$ , dont la formule est  $3CaO, SiO_2$
- silicate bicalcique ou « béliete »,  $C_2S$ , de formule  $2CaO, SiO_2$
- aluminate tricalcique  $C_3A$ , de formule  $3CaO, Al_2O_3$
- alumino-ferrite tétracalcique  $C_4AF$ , de formule  $4CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$

Les proportions respectives moyennes de ces différentes phases sont en moyenne de :

- 50 à 70% pour le  $C_3S$ ;
- 5 à 25% pour le  $C_2S$  ;
- 2 à 12% pour le  $C_3A$ ;
- 0 à 15% pour le  $C_4AF$ .

L'hydratation des phases anhydres correspond à la formation de différentes phases par réaction des anhydres avec l'eau de gâchage.

- les silicates sont dissous et forment des *C-S-H* et de la Portlandite ( $Ca(OH)_2$ )
- les aluminates sont dissous et forment de l'ettringite, du monosulfoaluminate et des aluminates hydratés.
- une partie des anhydres restent non hydratée en fonction du temps, du E/C, de la durée de la cure, de la nature de l'anhydre... [Dreux et Festa, 1998].

La figure 1.1 présente l'évolution de l'hydratation des différents composants de ciment avec le temps [Copeland et al, 1953]. Les vitesses d'hydratation du  $C_3S$  et du  $C_2S$ , à l'état pur, sont très différentes. Dans les ciments commerciaux, les silicates de calcium contiennent de petites

quantités d'impuretés constituées de quelques oxydes présents dans le ciment. Ces impuretés agissent de façon importante sur les propriétés des hydrates de silicates de calcium [Neville, 2000].

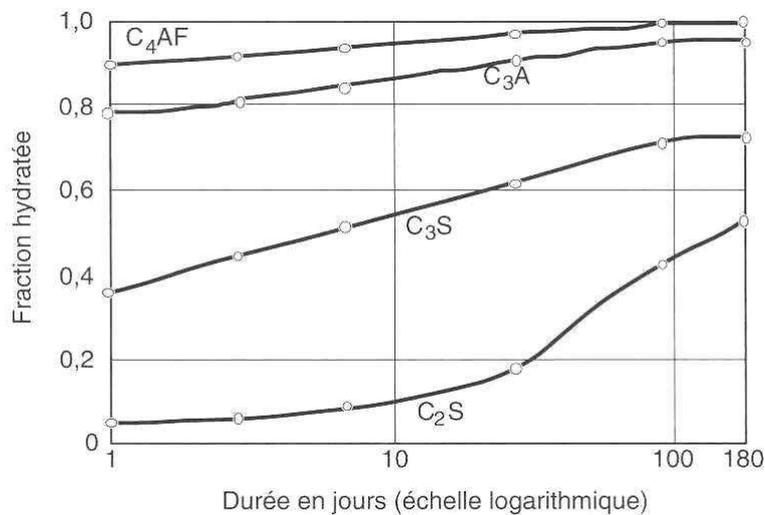


Figure 1.1. Evolution de l'hydratation des phases pures [Copeland et al, 1953]

Les deux silicates (C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>S) sont responsables essentiellement de la résistance de la pâte de ciment hydraté. Le C<sub>3</sub>S contribue plutôt à la résistance durant les quatre premières semaines, alors que le C<sub>2</sub>S influence par la suite le gain de résistance. A long terme, les deux composés contribuent de façon à peu près semblable à l'obtention de la résistance finale. Le C<sub>3</sub>S et le C<sub>2</sub>S ont une résistance d'environ 70 MPa à 18 mois, mais, à 7 jours, le C<sub>2</sub>S n'as pas de résistance alors que le C<sub>3</sub>S présente une résistance d'environ 40 MPa. La progression de résistance normalement admise pour les composés purs est précisée à la figure 1.2.

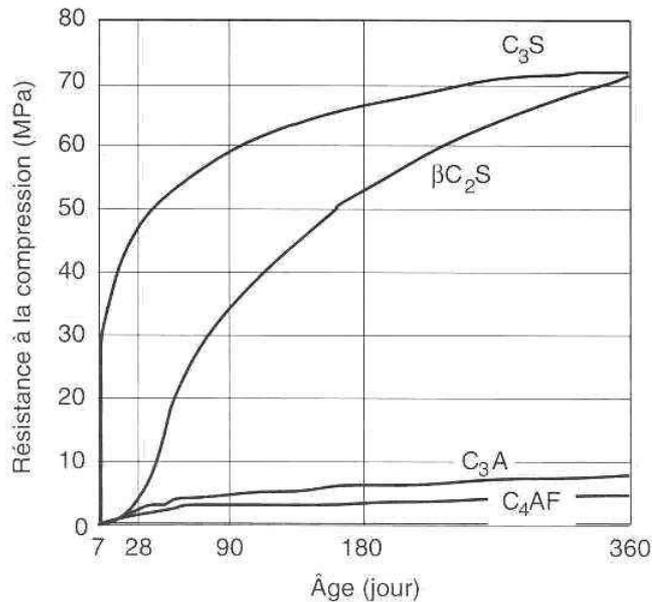


Figure 1.2. Développement de la résistance des phases pures selon Bogue [Bogue, 1955].

A n'importe quel stade de l'hydratation, les pores capillaires représentent la partie du volume brut qui n'a pas été remplie par les produits d'hydratation. La porosité capillaire de la pâte dépend à la fois du rapport E/C et du degré d'hydratation. La vitesse d'hydratation du ciment n'a pas, a priori, d'importance mais le type de ciment influence le degré d'hydratation atteint à un âge donné [Neville, 2000].

Les pores capillaires interconnectés sont principalement responsables de la perméabilité de la pâte de ciment durci et de sa vulnérabilité face aux cycles de gel dégel. L'interruption de la continuité capillaire provient de la combinaison d'un rapport E/C adéquat et d'un mûrissement suffisamment long. La figure 1.3 présente le degré de maturité nécessaire pour différent rapport E/C, dans le cas d'un ciment portland ordinaire selon Powers [Powers et al, 1959].

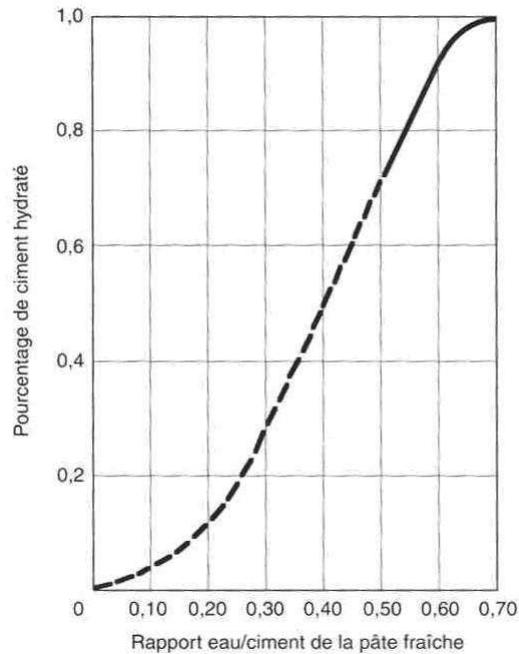


Figure 1.3. Relation entre le rapport E/C et le degré d'hydratation auquel cesse la continuité capillaire [Powers et al, 1959]

La plupart des études dans la littérature ont été effectuées sur un ciment portland. Par contre, dans cette étude, nous utilisons un ciment classe « G » il serait donc important d'expliquer la particularité de ce type de ciment et de donner une idée de sa composition minéralogique.

## 1.2 Le ciment pétrolier classe "G" (particularité, composition)

Selon la norme de l'API (American Petroleum Institute) ce produit est obtenu par broyage du clinker, constitué essentiellement de silicate de calcium hydraulique, normalement avec une ou plusieurs formes de sulfates de calcium comme additif avec le clinker.

Ce produit est disponible en deux types : Haute Résistance aux Sulfates et Résistance modérée aux Sulfates.

La composition de ce type de ciment doit répondre aux critères cités dans le tableau 1.1 [American Petroleum Institute, API Specification 10A/ISO 10426-1 :2000]. Nous présentons également dans le même tableau une comparaison avec un ciment portland (CEM I).

Spécifications chimiques	Résistance modérée aux Sulfates	Haute Résistance aux Sulfates	CEM I
Mgo max %	6	6	1.31
SO <sub>3</sub> max %	3	3	0.93
Perte au feu max %	3	3	1.08
Matériaux insolubles max %	0.75	0.75	0.06
C <sub>3</sub> S max %	48-58	48-65	57
C <sub>3</sub> A max %	8	3	8
Teneur totale d'alcali Na <sub>2</sub> O %	0.75	0.75	0.21

Tableau 1.1. Composition minéralogique du ciment classe « G »

Le ciment de forage, classe "G" est destiné à la cimentation dans les opérations de forage. La cimentation a pour objet de placer un anneau de ciment, entre la paroi du trou foré et le tubage (figure I.2).

Il peut être utilisé seul et atteindre des profondeurs jusqu'à 2 440 m, ou employé avec certains additifs. Dans ce cas, les additifs spécifiques (retardateurs, accélérateurs,...) permettent de couvrir une gamme plus large de profondeurs.

Ce produit possède plusieurs avantages pour être utilisé dans la cimentation des puits, comme par exemple :

- une meilleure maniabilité et une faible chaleur d'hydratation,
- une viscosité basse qui abouti à un pompage plus aisé,
- une prise rapide, qui empêche la crevaison rencontrée dans les zones de haute pression.

Le mûrissement de ciment du puits se passe à des températures et à des pressions plus élevées que celles sur la surface. Nous allons essayer par la suite de savoir quel est l'éventuel effet de ces deux facteurs sur l'hydratation de ciment.

### 1.3 Effet de la température sur l'hydratation d'une pâte de ciment

Normalement, une augmentation de température de mûrissement accélère les réactions chimiques d'hydratation et affecte ainsi avantageusement la résistance au jeune âge du béton. Une température plus élevée pendant et après le contact initial entre le ciment et l'eau réduit

la durée de la période dormante, de sorte que la structure globale de la pâte de ciment hydraté s'établit très tôt [Neville, 2000].

Bien qu'une température plus élevée durant la mise en place et la prise augmente la résistance au très jeune âge, elle peut avoir un effet inverse sur la résistance après 7 jours. En effet, une hydratation initiale rapide peut conduire à la formation de produits d'hydratation présentant une structure physique moins compacte, probablement plus poreuse, de sorte qu'un pourcentage de pores restera non rempli.

La figure 1.4 représente l'influence de la température de mûrissement sur la résistance du béton à 1 jour et à 28 jours selon Verbeck [Verbeck et al, 1968]. Les éprouvettes ont été mises à l'essai après avoir été ramenées à 23°C pendant 2 heures. On constate bien l'effet positif de la température sur la résistance mécanique à l'âge d'un jour. Par contre un effet totalement à l'inverse est remarqué sur les éprouvettes testées à l'âge de 28 jours.

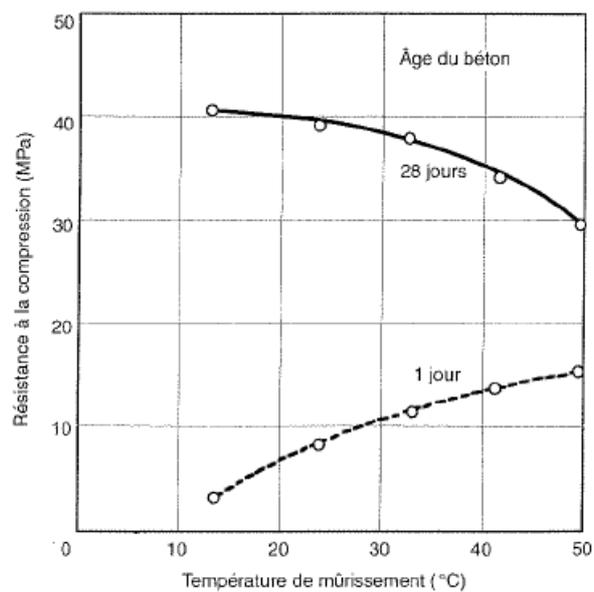


Figure 1.4. Influence de la température de mûrissement sur la résistance à la compression à 1 et 28 jours [Verbeck et al, 1968]

Toutefois, la température au moment de l'essai semble être aussi un facteur important [Taylor, 1976], du moins dans le cas des pâtes de ciment Portland avec un rapport E/C=0.14. La température avait été maintenue constante depuis le début de l'hydratation et pendant la réalisation des essais. Les éprouvettes testées présentent une plus faible résistance à des températures plus élevées figure 1.5.

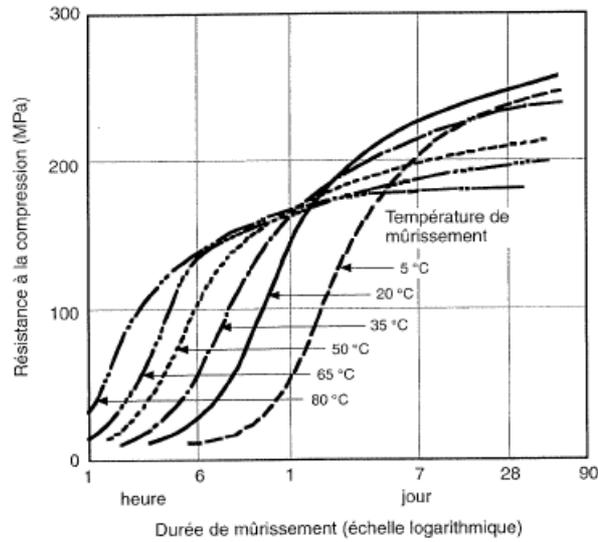


Figure 1.5. Relation entre la résistance à la compression et la durée de mûrissement de pâte compacte de ciment pur à différentes températures de mûrissement [Taylor, 1976]

Il est important de souligner qu'à chaque température, correspond une période optimale de mûrissement [Verbeck et al, 1972], pour un ensemble donné de matériaux, il est possible de tracer une courbe reliant les points de résistance optimale pour diverses périodes et températures de mûrissement (figure 1.6).

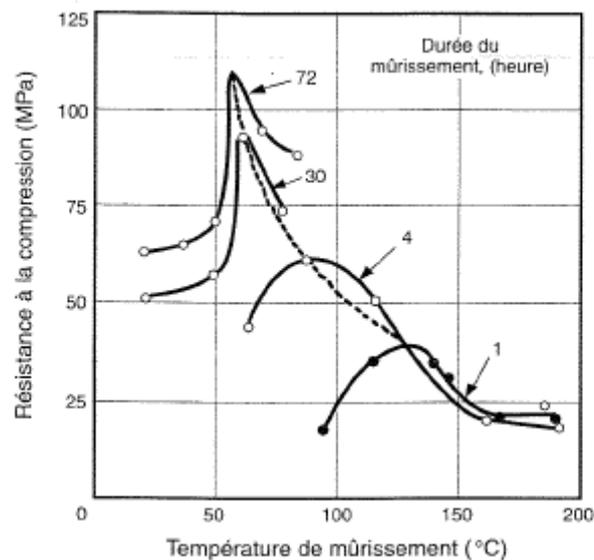


Figure 1.6. Développement de la résistance d'un béton à différents températures de mûrissement [Verbeck et al, 1972]

L'augmentation de la température de cure affecte le taux d'hydratation et également le taux de la polymérisation de *C-S-H*. En plus, cette augmentation change la distribution de taille de pore, à laquelle peut être corrélé le changement du taux de fluage et du retrait [Young, 2004].

#### **1.4 Effet de la pression de maturation sur l'hydratation de ciment**

La pression de maturation est un facteur important quand il s'agit d'étudier le ciment de puits dont le mûrissement se passe normalement à des pressions plus élevées que la pression atmosphérique.

Dans la littérature, les études sur l'effet de pression de maturation sont souvent menées sur le béton. Dans ce domaine, une technique appelée (autoclavage) est parfois utilisée, il s'agit d'un mûrissement à la vapeur à haute pression qui se passe normalement dans une enceinte hermétique où on peut piloter simultanément un cycle thermique et un cycle de pression.

Cette méthode est utilisée dans la fabrication d'éléments préfabriqués, généralement petits, mais aussi pour des membrures de treillis de pont lorsqu'une des caractéristiques suivantes est recherchée [Neville, 2000]:

- une résistance à court terme élevée : avec le mûrissement à la vapeur à haute pression, la résistance obtenue à 28 jours avec un mûrissement normal peut être atteinte au bout de 24 heures environ ;
- une durabilité élevée : le mûrissement à la vapeur à haute pression améliore la résistance du béton vis-à-vis des sulfates et d'autres formes d'attaques chimiques, ainsi qu'aux cycles de gel-dégel et réduit aussi les efflorescences ;
- un retrait de séchage et un mouvement d'humidité réduits.

Il convient de signaler que le mûrissement à la vapeur devrait être appliqué aux seuls bétons confectionnés avec du ciment portland : une température élevée serait néfaste aux ciments aluminés et sursulfatés.

Reste à vérifier, quel est l'effet de la pression de maturation sur les propriétés mécaniques et hydraulique du ciment classe « G » ? Ceci fera l'objet d'une partie de ce rapport.

Après avoir vu les facteurs qui influencent l'hydratation du ciment, nous étudions dans la suite la porosité, un paramètre qui évolue avec l'hydratation et qui donne également une indication importante au niveau microstructural d'une pâte de ciment.

## 1.5 Porosité

La pâte de ciment est un matériau polyphasique, elle est composée d'une phase solide (des hydrates et des parties du liant non hydratées), d'une phase liquide (la solution interstitielle) et d'une phase gazeuse (un mélange d'air et de vapeur d'eau).

La figure 1.7 montre une description schématique d'un matériau poreux [Ollivier et Torrenti, 2008].

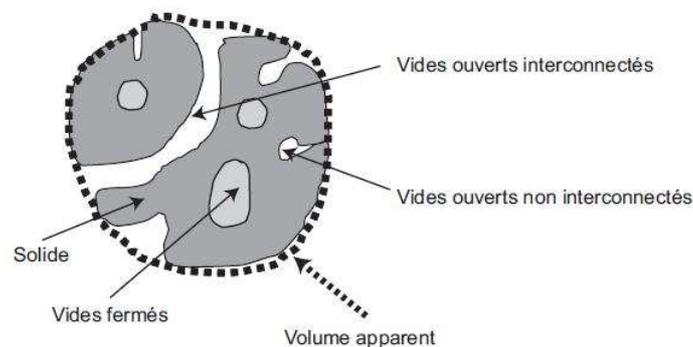


Figure 1.7. Description schématique d'un matériau poreux [Ollivier et Torrenti, 2008].

La structure poreuse du ciment hydraté est constituée généralement de pores capillaires et de pores d'hydrates. Les pores capillaires présentent la partie du volume brut qui n'a pas été rempli par les produits d'hydratation. La porosité capillaire de la pâte dépend à la fois du rapport eau/ciment et du degré d'hydratation [Neville, 2000]. Ces pores capillaires interconnectés dont le diamètre varie de 100 nm jusque 1.3  $\mu\text{m}$ , sont principalement responsables de la perméabilité de la pâte de ciment durcie.

Les pores des hydrates sont principalement des vides interstitiels interconnectés entre les particules de gel en forme d'aiguille, de plaque ou de feuillet. Ces pores sont beaucoup plus petits que les pores capillaires, leur diamètre est essentiellement de l'ordre de quelques nanomètres.

La figure 1.8 montre l'influence de la teneur en eau sur la structure porosimétrique. On remarque qu'à l'âge de 28 jours, les pores capillaires de dimension supérieure à 100 nm ne subsistent plus que dans les pâtes gâchées avec des rapports E/C supérieurs à 0.50. Ceci

montre l'importance de choisir un rapport E/C peu élevé, car en diminuant la porosité capillaire, on estime obtenir un matériau cimentaire globalement plus durable.

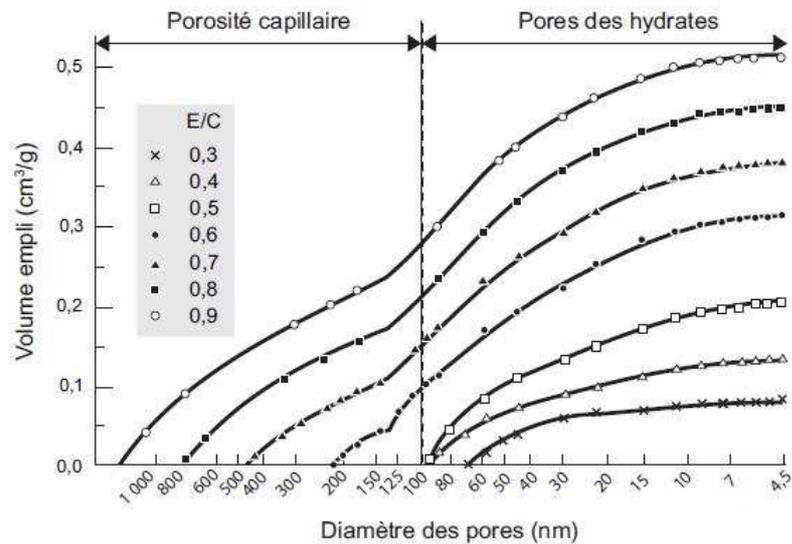


Figure 1.8. Influence du rapport E/C sur l'évolution porosimétrique de pâtes de ciment portland âgées de 28 jours, [Mehta 1980].

La figure 1.9 illustre l'influence de la durée de l'hydratation sur l'évolution porosimétrique d'une pâte de ciment Portland de rapport E/C = 0.7, d'après Mehta [Mehta, 1980].

On remarque qu'entre 90 jours et 1 an, la taille des pores évolue peu ce qui veut dire que l'hydratation est quasiment complète.

La valeur maximale du diamètre de pore reste un peu élevée dans ce cas même au bout d'un an en raison de la forte valeur du rapport E/C (0.7).

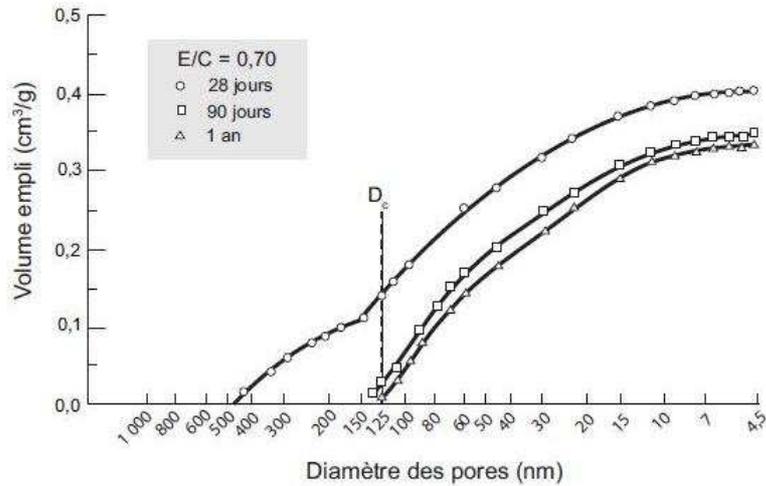


Figure 1.9. Influence de la durée de l'hydratation sur l'évolution porosimétrique d'une pâte de ciment Portland de rapport  $E/C = 0,7$ , d'après [Mehta, 1980].

Vydra [Vydra et al, 2006] après avoir mesuré la porosité au mercure des pâtes de ciment ( $E/C=0.5$ ) maturées à des températures comprises entre  $10^{\circ}\text{C}$  et  $65^{\circ}\text{C}$ , a trouvé que la température n'avait pas vraiment une influence sur la porosité, sa variation n'était pas très remarquable.

Par contre, Fall [Fall, 2006] trouve que la porosité des pâtes de ciment maturées à des températures de ( $20^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ ) diminue par rapport à la porosité mesurée à  $0^{\circ}\text{C}$  (figure 1.10).

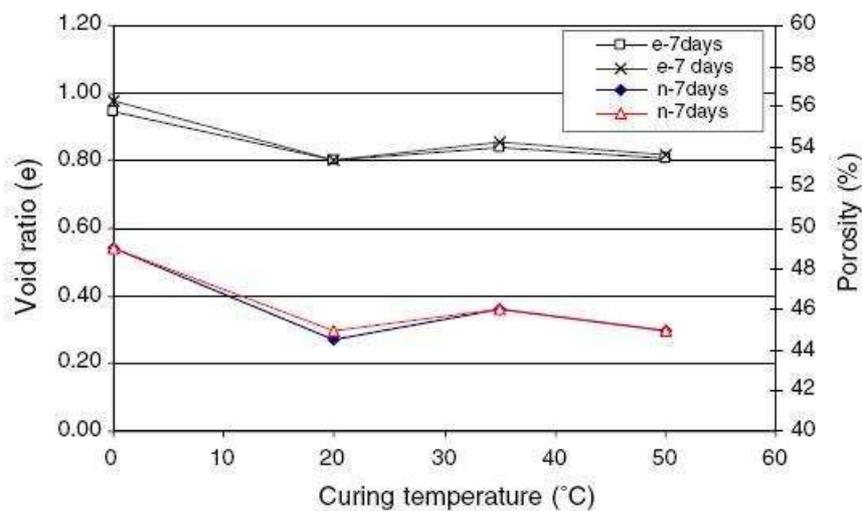


Figure 1.10. Effet de la température de cure sur la porosité ( $n$ ) et sur l'indice des vides ( $e$ ) pour des éprouvettes des pâtes de ciment à l'âge de 7 jours [Fall, 2006]

Selon lui, l'élévation de la température au dessus de 0°C conduit à avoir des pores plus fins (figure 1.11), ceci tend à diminuer la porosité totale et l'indice des vides des matériaux cimentaires.

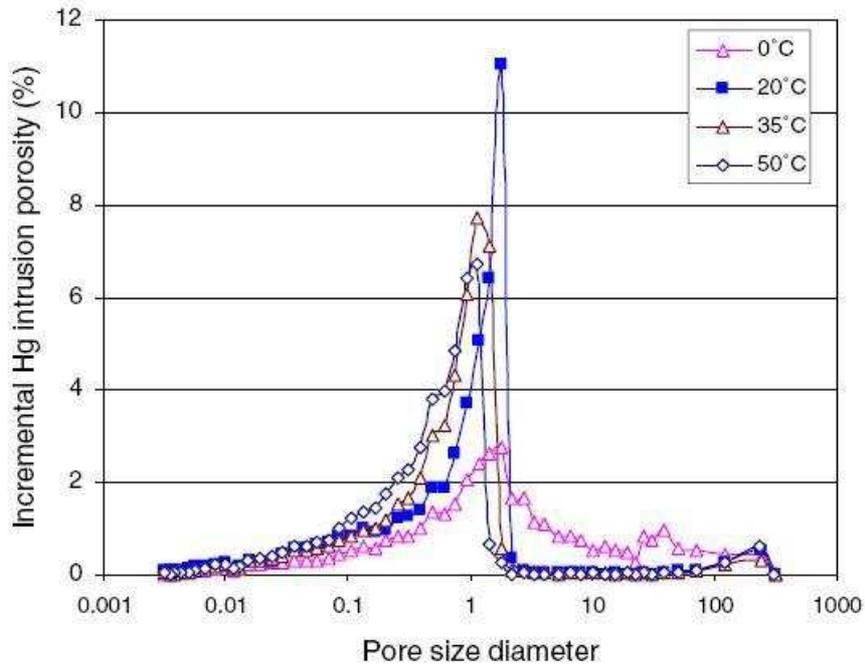


Figure 1.11. Effet de la température de cure sur la distribution des tailles des pores des pâtes de ciment à l'âge de 7 jours [Fall, 2006]

Dans cette étude nous utilisons un ciment classe « G ». La porosité de ce type de ciment a déjà fait l'objet d'une ancienne étude par Yurtdas [Yurtdas et al, 2010].

La figure 1.12 montre la porosité au mercure, mesurée pour trois échantillons sains de ciment classe « G » maturés à 90°C-100°C. Le test donne des valeurs de porosité comprises entre 26% et 27.7%. La taille des pores qui correspond au pic varie de 0.02 à 0.1 microns, la taille moyenne des pores varie de 0.0189 à 0.0563 microns, et la taille médiane des pores varie de 0.0226 à 0.0811 microns.

Reste à signaler que la porosité accessible à l'eau pour le même ciment est de l'ordre de 35%, la différence entre les deux méthodes peut être attribuée au séchage à 105°C qui peut dégrader partiellement l'eau chimiquement liée dans les *C-S-H*.

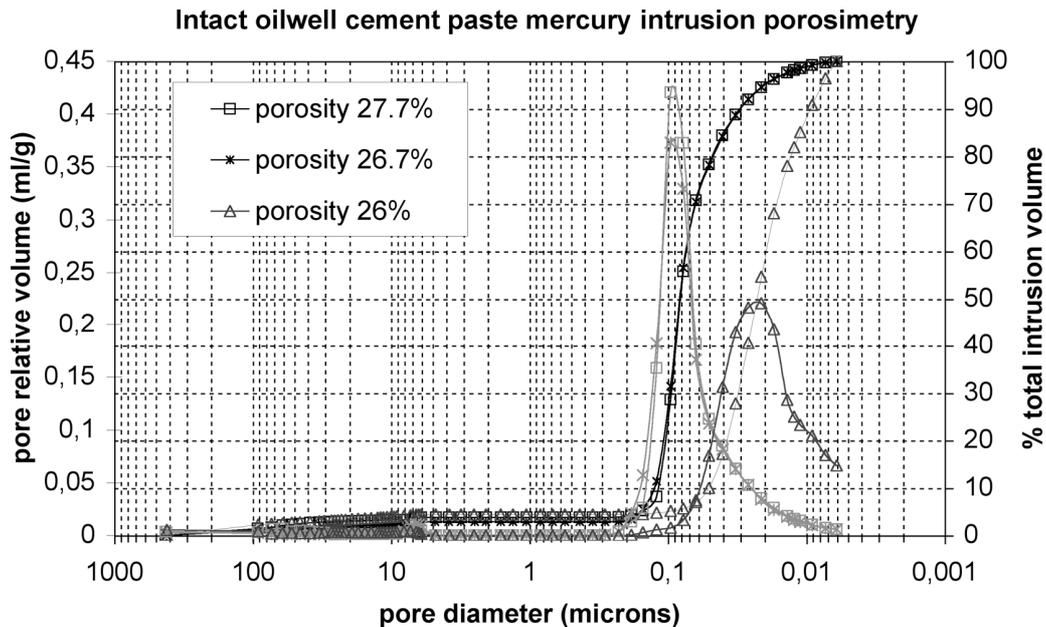


Figure 1.12. Porosité au mercure de trois échantillons sains de ciment classe « G » maturés à des températures comprises entre 90°C et 100°C [Yurtdas et al, 2010].

Après avoir abordé la microstructure, nous passons ensuite aux propriétés de transport du matériau cimentaire, dont le plus important pour notre application est la perméabilité.

## 1.6 Perméabilité des matériaux cimentaires

La perméabilité d'un matériau est définie comme son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Il s'agit donc d'une propriété macroscopique des matériaux poreux ayant une porosité ouverte interconnectée.

C'est un indice très important en terme de durabilité car la faible perméabilité limite la pénétration des agents agressifs au sein du matériau cimentaire, dont les fluides acides en ce qui concerne le domaine pétrolier.

La perméabilité d'une pâte de ciment est influencée par le taux d'hydratation [Neville, 2000]. Avec la progression de l'hydratation, la perméabilité décroît rapidement parce que le volume du gel devient de plus en plus gros, de telle sorte qu'il remplit graduellement une partie de l'espace initialement occupé par l'eau de gâchage.

Le tableau 1.2 donne les valeurs du coefficient de perméabilité à différents âges pour une pâte de ciment de rapport E/C=0.7 [Powers et al, 1954]

Rappelons que  $1 \text{ m}^2 = 10^{+12} \text{ darcy}$  et qu' à  $20^\circ\text{C}$   $1 \text{ m/s} = 10^{-7} \text{ m}^2$

Âge (jour)	Coefficient de perméabilité K (m/s)
Frais	$2 \times 10^{-6}$
5	$4 \times 10^{-10}$
6	$1 \times 10^{-10}$
8	$4 \times 10^{-11}$
13	$5 \times 10^{-12}$
24	$1 \times 10^{-12}$
Final	$6 \times 10^{-13}$ (calculé)

Tableau 1.2. Réduction de la perméabilité avec la progression de l'hydratation d'une pâte de ciment de rapport E/C=0.7 [Powers et al, 1954].

Le dosage en ciment est un autre facteur qui joue sur la perméabilité d'une pâte de ciment. Pour les pâtes de ciment à même degré d'hydratation, la perméabilité diminue lorsque le dosage en ciment augmente, ce qui signifie une diminution de rapport eau/ciment.

La figure 1.13 montre la corrélation entre le rapport E/C et le coefficient de perméabilité pour des pâtes dont 93% du ciment s'est hydraté [Powers et al, 1954].

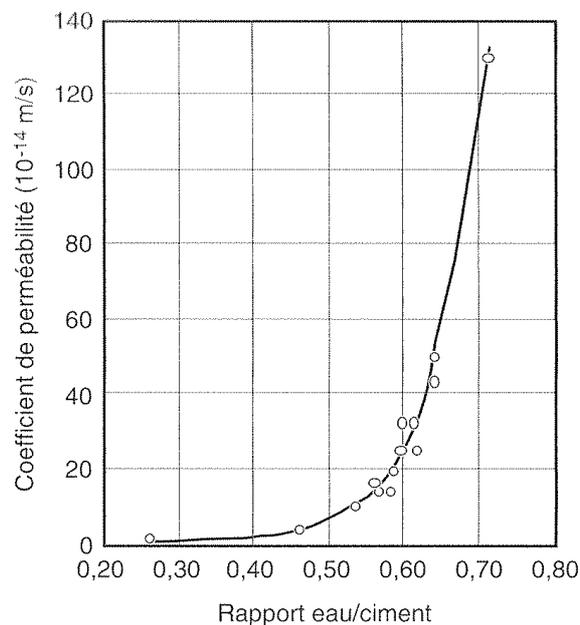


Figure 1.13. Relation entre la perméabilité et le rapport E/C d'une pâte de ciment dont la maturité est à 93%. [Powers et al, 1954].

Jusqu'à un rapport E/C=0.6, on remarque que la pente de la courbe est très faible, cela peut être attribué à la discontinuité de certains pores capillaires dans ces pâtes.

### 1.6.1 Essais de perméabilité

Les essais de perméabilité ne sont pas normalisés en général. On trouve différentes méthodes de mesure de la perméabilité dans chaque laboratoire dépendant du fluide utilisé (eau, gaz), du régime d'écoulement, de la taille d'éprouvette etc. Ceci rend difficile de comparer les valeurs de perméabilité citées dans la littérature.

Nous allons présenter par la suite la méthode utilisée dans ce mémoire basée sur la loi de Darcy pour mesurer la perméabilité et en utilisant l'eau déminéralisée comme fluide.

### 1.6.2 Loi de Darcy

La loi de darcy peut s'écrire dans un milieu isotrope sous la forme :

$$\vec{v} = -k \cdot \vec{i} \quad (1.1)$$

où  $\vec{v}$  est la vitesse de filtration [m/s],  $\vec{i}$  est le gradient hydraulique [m/m] et  $k$  est le coefficient de perméabilité de Darcy [m/s].

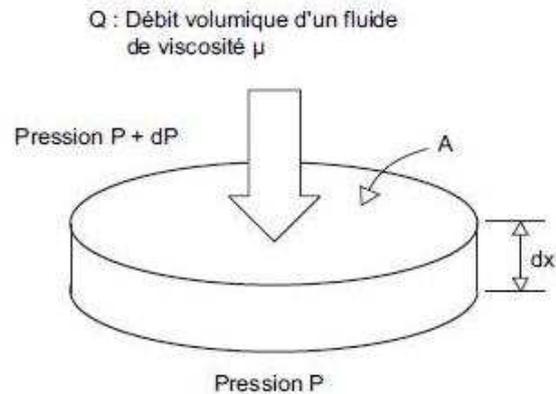
La loi de Darcy peut également s'exprimer sous la forme :

$$\frac{Q}{A} = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{K}{\mu} \quad (1.2)$$

Où  $K$  est la perméabilité intrinsèque ( $m^2$ ),  $Q$  est le débit volumique ( $m^3/sec$ ),  $A$  est la section de l'éprouvette ( $m^2$ ),  $dp/dx$  est le gradient de pression ( $m/Pa$ ), et  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide ( $Pa.S$ ).

Rappelons que  $1m^2 = 10^{+12}$  darcy.

La perméabilité  $K$  d'un matériau poreux est définie selon cette forme comme un débit volumique  $Q$  d'un fluide de viscosité  $\mu$  qui traverse une épaisseur  $dx$  de matériau de section apparente  $A$  sous la différence de pression  $dp$  (figure 1.14).



*Figure 1.14. Définition de la perméabilité*

Cette relation suppose que :

- le régime d'écoulement est laminaire dans les pores du matériau (lorsque le fluide injecté est un gaz, il y a l'effet Klinkenberg qui résulte de la réflexion des molécules de gaz contre les parois des pores),
- le fluide est inerte vis-à-vis du matériau (ceci n'est pas vraiment le cas dans les matériaux cimentaires lorsque le fluide injecté est de l'eau, parce que cette dernière provoque une lixiviation dans les matériaux cimentaires),
- le milieu poreux est saturé avec le fluide percolant : ceci nécessite d'attendre un régime permanent (débit stable avec le temps) avant de mesurer la perméabilité, car au départ c'est l'eau inertielle qui commence à sortir.

Après avoir rapidement présentée la notion de perméabilité et les facteurs qui peuvent l'influencer, nous allons parler par la suite des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires, une des propriétés les plus importantes pour caractériser ces matériaux. Nous nous concentrons surtout sur les essais de compression uniaxiaux et triaxiaux, et puis sur la micro-indentation qui présente un essai mécanique à l'échelle microscopique.

## 1.7 Comportement mécanique des matériaux à matrice cimentaire : Essais de résistance à la compression

La résistance mécanique est une des propriétés qui permet de bien caractériser le béton et son comportement complexe, il s'agit essentiellement de connaître la réponse de matériaux aux différentes sollicitations, dont les plus courantes sont la traction et la compression (uniaxiale et multiaxiale).

Nous nous intéressons dans ce travail à la caractérisation expérimentale du matériau cimentaire sous chargement mécanique de compression uniaxiale et triaxiale, afin de caractériser l'effet de carbonatation et de lixiviation sur le comportement mécanique de ciment classe « G » sous température.

### 1.7.1 Compression uniaxiale

C'est l'essai le plus courant effectué sur béton durci, il est facile à exécuter et de nombreuses caractéristiques du béton peuvent être reliées à sa résistance.

Cet essai est réalisé à l'aide d'une presse de forte capacité sur des cylindres avec un élanement de deux ou des éprouvettes prismatiques, placée entre les plateaux d'une presse.

La figure 1.15 montre le principe de l'essai de compression simple.

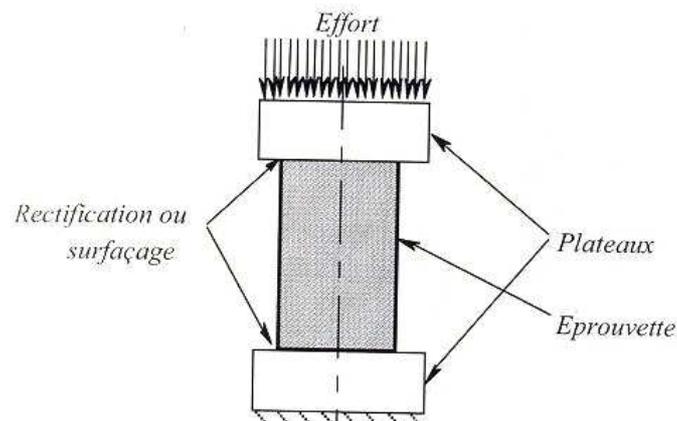


Figure 1.15. Principe de l'essai de compression simple [Burlion, 2002]

L'essai de compression uniaxiale normalisé est piloté à vitesse de contrainte imposée, mais un essai à déplacement imposé permet de mieux appréhender la phase post-pic du comportement [Burlion, 2002].

Il importe de signaler qu'un essai de compression simple fait apparaître un freinage à cause d'un frottement entre les plateaux de la presse et l'échantillon. Ceci conduit souvent à surestimer la résistance en compression.

La figure 1.16 montre le comportement d'un béton en compression uniaxiale en termes de contrainte en fonction des déformations axiales et transversales. Les cycles de charge-décharge permettent de suivre l'évolution des caractéristiques élastique et plastique du matériau. L'éprouvette devient fortement dilatante après le pic de charge et le coefficient de Poisson augmente brusquement [Burlion, 2002].

Le matériau, devenu anisotrope, rompt par coalescence de microfissures et création de fissures verticales, parallèles au chargement [Yurtdas, 2003].

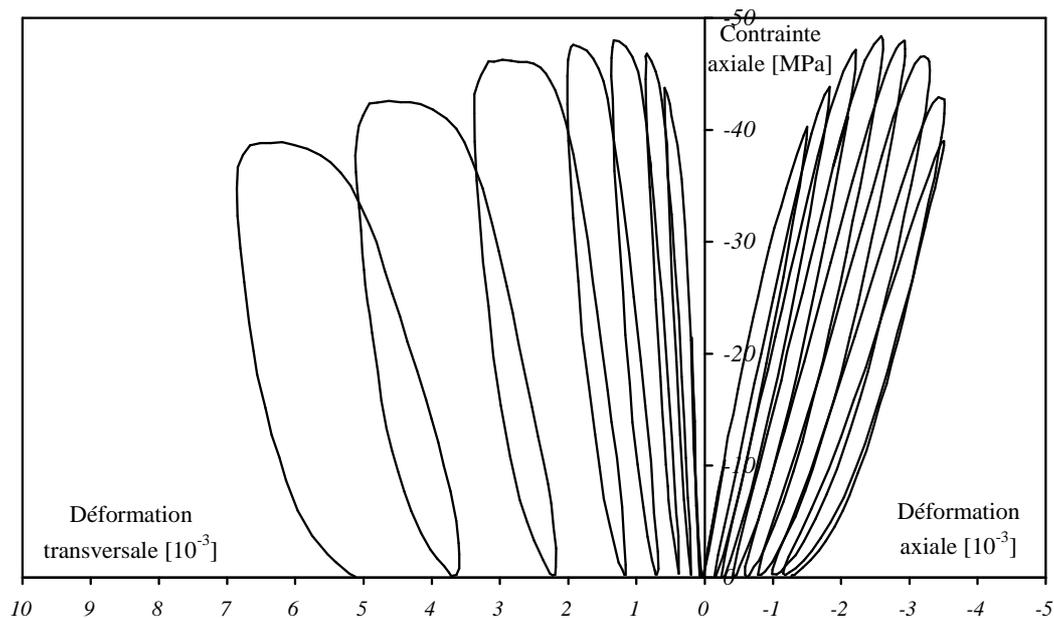


Figure 1.16. Résultat typique d'un essai de compression simple cyclique sur béton [Ramtani, 1990].

Pendant l'essai la déformation axiale peut être mesurée soit à l'aide de capteurs LVDT placés entre les plateaux de la presse, soit à l'aide de jauges collées sur la surface de l'éprouvette. La déformation diamétrale ou transversale peut être déterminée au moyen d'une chaîne extensométrique.

## **1.7.2 Compression triaxiale**

Le comportement de matériaux cimentaire sous sollicitation triaxiale est étudié par trois types d'essais : essai triaxial vrai, essai triaxial hydrostatique et essai triaxial axisymétrique.

Cependant, nous nous concentrerons dans ce chapitre sur l'essai triaxial axisymétrique. Ce type d'essai est utilisé dans ce travail pour caractériser le comportement mécanique du ciment étudié en phase de carbonatation et de lixiviation.

### **1.7.2.1 Compression triaxiale axisymétrique**

Le principe de cet essai est d'appliquer tout d'abord une pression de confinement constant, puis un déviateur de contraintes qui comprime axialement l'éprouvette. L'essai est en général conduit jusqu'à rupture, si le confinement n'est pas trop élevé.

La figure 1.17 montre le principe de l'essai triaxial. Le confinement est appliqué par l'intermédiaire d'un fluide (normalement l'huile), et la contrainte axiale est appliquée par une presse (en général une presse hydraulique aussi).

Les déformations axiales et radiales sont mesurées de la même façon que dans l'essai de compression simple (paragraphe 1.10.1).

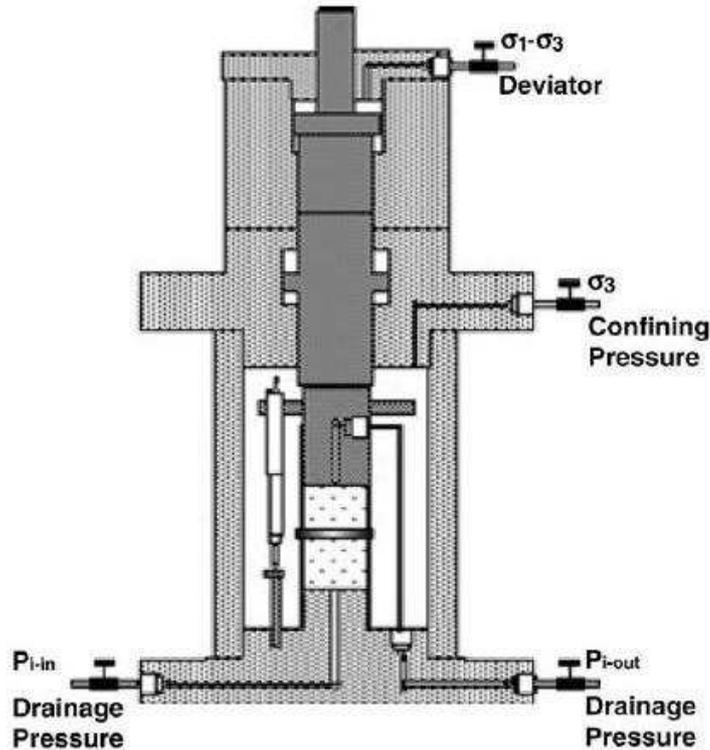


Figure 1.17. Principe de l'essai triaxial axisymétrique

Le comportement des bétons sous faible confinement est similaire à celui des roches, et peut être décrit par plusieurs phases (figure 1.18).

Ces différentes phases sont [Burlion, 2002] :

- une phase de serrage correspondant à la fermeture des fissures grossières, cette phase n'existe pas toujours,
- une phase de comportement élastique linéaire,
- une phase de fissuration stable, apparition et augmentation de microfissures aléatoirement dispersées,
- une phase de dilatation, correspondant à l'augmentation importante des déformations latérales, les fissures se propagent de manière instable,
- une phase post-pic plus ou moins adoucissante selon la pression de confinement, pour des pressions de confinement forte, cette phase n'est plus remarquée.

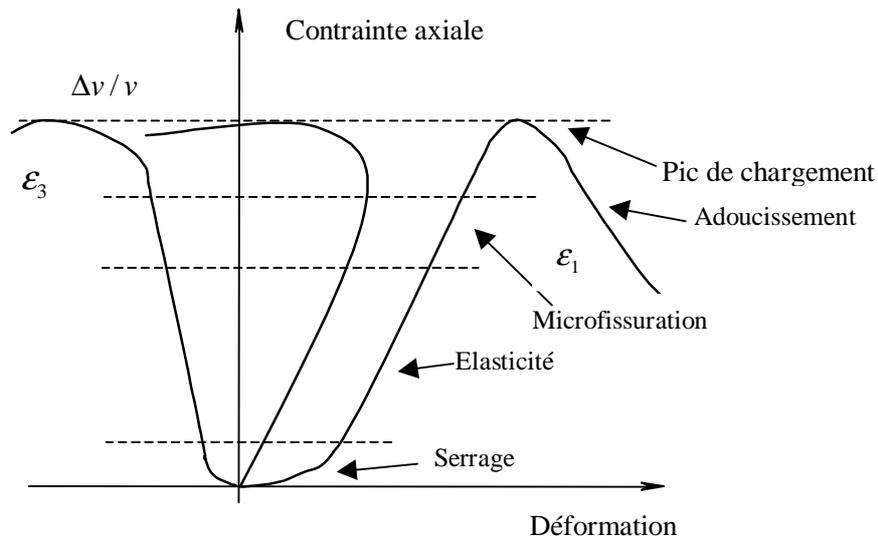


Figure 1.18. Comportement triaxial des bétons. [Burlion, 2002]

Le comportement post-pic des matériaux est fortement dépendant de la pression de confinement, le matériau est plutôt fragile lorsque le confinement est faible, le comportement post-pic devient de plus en plus ductile avec l'augmentation de la pression de confinement.

La figure 1.19 montre les différents comportements post-pic. Ce comportement est adoucissant lorsque la pression de confinement est de l'ordre de quelques MPa et il devient ductile lorsque le confinement est de plusieurs dizaines de MPa.

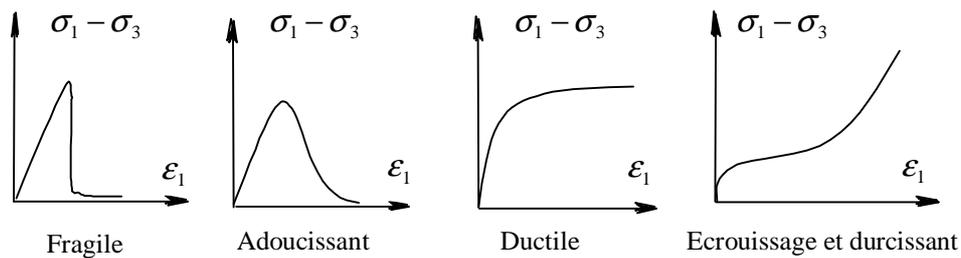


Figure 1.19. Transition fragile-ductile dans les bétons [Burlion, 2002]

La pression de confinement influence également le comportement mécanique du matériau (figure 1.20). Il est élastique adoucissant sous confinement nul, il devient élasto-plastique à écrouissage positif : pour des pressions de confinements de 0, 3, 10 et 25 MPa. Pour les

confinements de 50 et 100 MPa, on constate plus la phase d'adoucissement et on observe un écrouissage positif ou un durcissement.

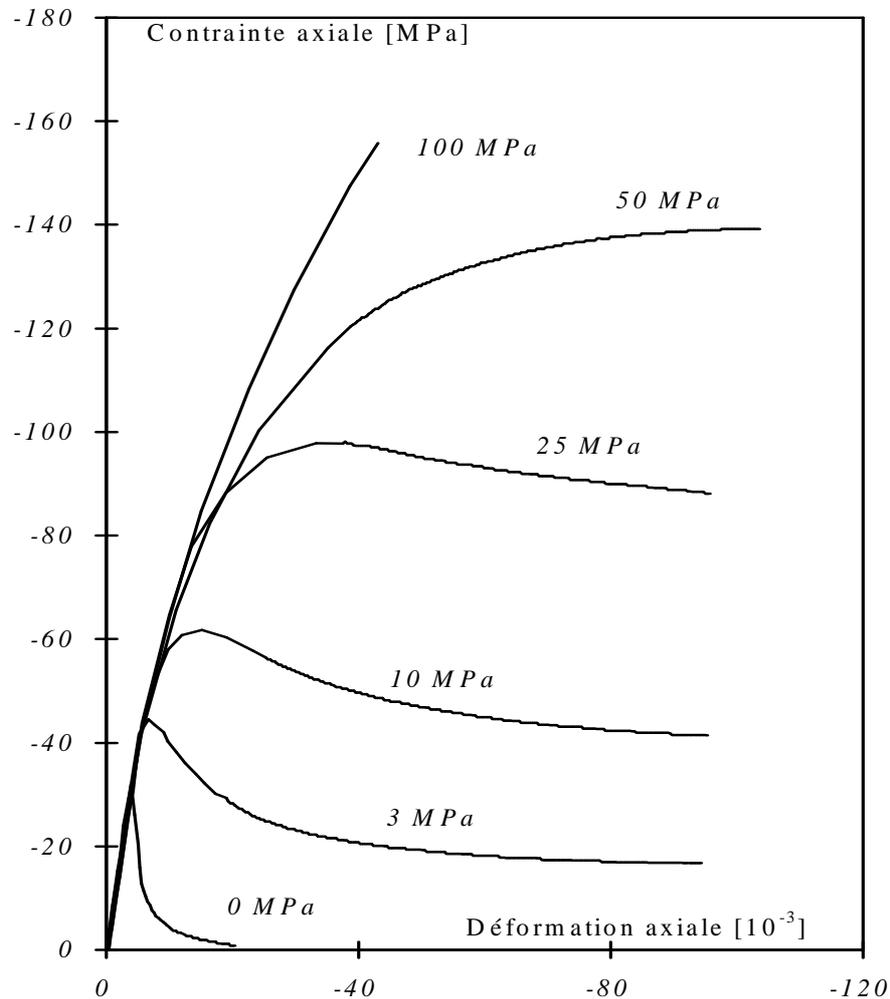


Figure 1.20. Comportement mécanique triaxial de béton en fonction de différents confinements [Jamet, 1984].

Il convient de signaler qu'en réalisant des essais triaxiaux, on considère que le matériau est plutôt homogène.

Dans cette étude, les échantillons testés sont souvent constitués de deux matériaux : sain-carbonaté ou lixivié-carbonaté. Il est donc intéressant de tester l'évolution de la dureté des matériaux à l'échelle microscopique. Dans ce but, nous utilisons la technique de micro-indentation.

## 1.8 Microindentation

La microindentation est une méthode non-destructive dont l'objectif est de caractériser les propriétés d'un matériau de façon rapide et de vérifier le changement de dureté à une échelle microscopique.

Cette technique est également largement connue comme « test de microdureté », mais l'utilisation de ce terme peut être trompeuse car il implique que la dureté est extrêmement faible, ce qui n'est pas le cas.

Le principe de l'indentation est de faire pénétrer un poinçon de géométrie donnée dans le matériau pour obtenir la relation entre la charge appliquée et le déplacement.

L'obtention de la courbe force-déplacement permet, par l'application des méthodes de dépouillement, de déduire les propriétés mécaniques du matériau testé.

Les machines de microindentation continuent à être améliorées, surtout ces dernières années, et elles deviennent de plus en plus précises pour mesurer de petites charges et de très petits déplacements. Des développements au niveau de la forme géométrique de l'indenteur ont également eu lieu.

La figure 1.21 montre les géométries les plus répandues des indenteurs.

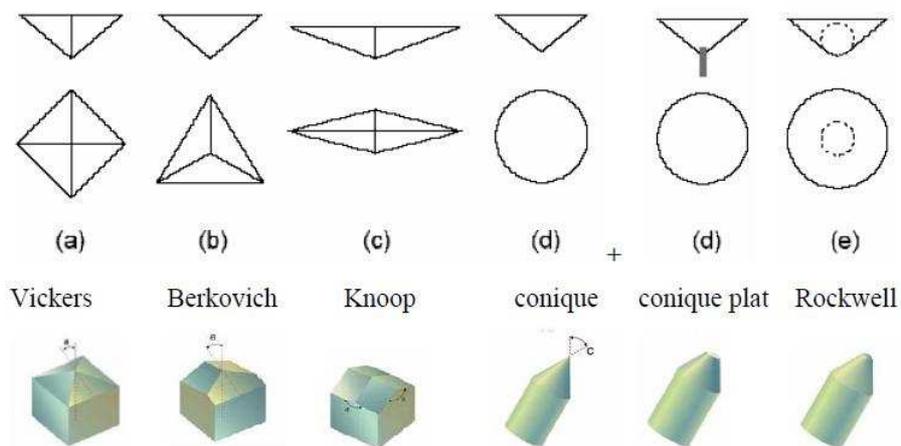


Figure 1.21. Différents types de géométrie des indenteurs [Ibrahim, 2008].

La méthode de dépouillement de la courbe charge-déplacement est primordiale pour bien caractériser le matériau, cette méthode dépend essentiellement de la géométrie de l'indenteur utilisé, on peut avoir des courbes charge-déplacement différentes en changeant le type l'indenteur qui n'a pas la même aire de contact avec le matériau.

En 1885, Boussinesq (cité par Ibrahim, 2008) a donné une solution analytique pour un indenteur plat circulaire en considérant que le matériau testé est un milieu semi infini (le diamètre et l'enfoncement de l'indenteur sont petits par rapport aux dimensions des échantillons testés) et que l'indenteur est un corps rigide (figure 1.22). La solution exprime la pente de la courbe d'indentation (charge, décharge-enfoncement) en fonction des paramètres élastique du milieu :

$$-dP/de = (E.D) / (1-\nu^2) \quad (1.3)$$

avec P la force appliquée, e l'enfoncement mesuré, E le module de Young,  $\nu$  le coefficient de poisson (imposé entre 0.1 et 0.4), et D le diamètre de l'indenteur.

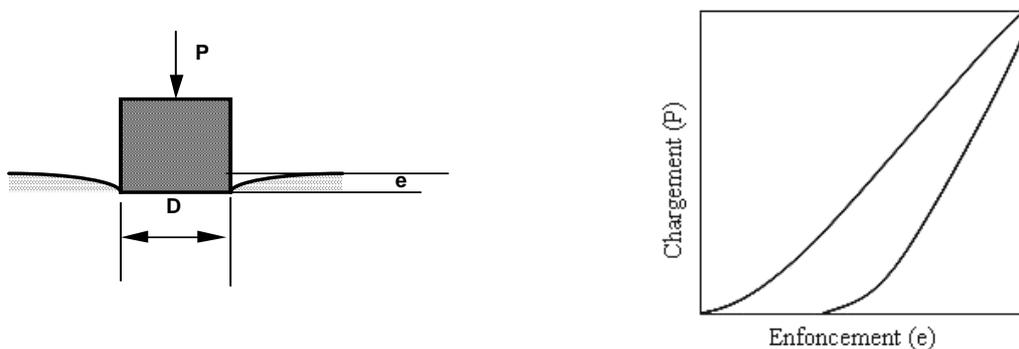


Figure 1.22. Principe de micro indentation et la courbe d'indentation [Ibrahim, 2008].

Cette relation (1.3) est limitée au cas d'un indenteur plat circulaire.

En 1965, Senddon (cité par Ibrahim, 2008) a proposé une solution complète pour un milieu élastique isotrope, il a établi une relation qui relie la pente de courbe d'indentation ( $dP/de$ )

avec un module (M) qui s'appelle le module d'indentation et l'aire de contact (A) qui dépend de la géométrie de l'indenteur utilisé :

$$\frac{dP}{de} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} M \sqrt{A} \quad (1.4)$$

L'originalité de cette relation demeure dans le module (M), pour un indenteur plat circulaire

$M = \frac{E}{1-\nu^2}$  , et en remplaçant le terme  $\sqrt{A}$  par  $\frac{D \cdot \sqrt{\pi}}{2}$  , on revient sur l'équation de Boussinesq (1.3).

Nous allons aborder par la suite deux phénomènes importants liés aux déformations différées des matériaux cimentaires : le retrait et le fluage. Ils peuvent parfois engendrer des conséquences importantes sur le matériau cimentaire (déformation, fissuration) et l'étude de leurs effets n'est pas négligeable.

## 1.9 Retrait

Le retrait est un type de déformations différées indépendantes de tout chargement mécanique. Selon la possibilité d'échange d'eau avec l'extérieur, on peut distinguer deux types principaux de retrait : le retrait endogène et celui de séchage.

### 1.9.1 Retrait endogène

Ce retrait est une conséquence de l'absorption de l'eau des pores capillaires due à l'hydratation du ciment non encore hydraté, phénomène appelé aussi retrait d'autodessiccation ou retrait d'hydratation.

Ce retrait est généré par l'hydratation progressive du ciment à cause de la formation d'un squelette. La diminution de quantité d'eau provoque une apparition de phase gazeuse dont la présence conduit à la formation des ménisques dotés d'une tension superficielle aux interfaces liquide-gaz (figure 1.23).

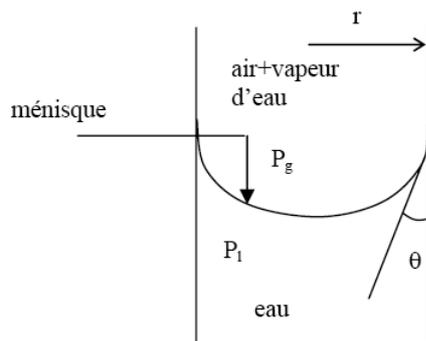


Figure 1.23. Schéma d'un capillaire [Yurtdas, 2003].

Le retrait endogène tend à augmenter lorsque la température est plus élevée, lorsque le dosage en ciment est plus élevé et vraisemblablement lorsque le ciment est plus fin [Houk et al, 1969].

Le retrait endogène n'est pas très important en général, il reste relativement faible sauf pour les très faibles rapports E/C [Nevill 2000, Baroghel-Bouny 2000].

La figure 1.24 montre l'influence du rapport E/C sur le retrait endogène d'une pâte de ciment. On remarque que l'amplitude du retrait augmente quand le rapport E/C diminue. Cela s'explique par une création d'un réseau poreux très fin, et de ce fait, les tensions capillaires sont d'autant plus importantes.

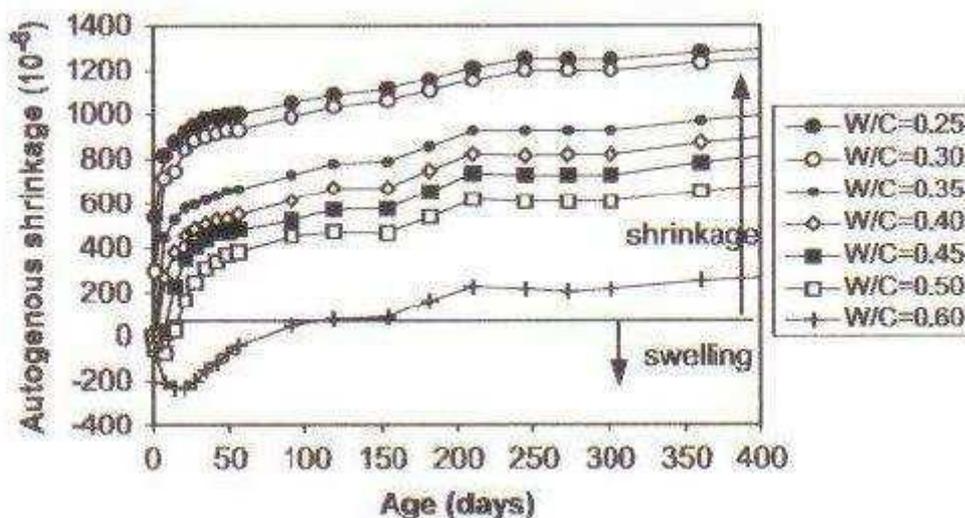


Figure 1.24. Influence du rapport E/C sur le retrait endogène [Baroghel-Bouny, 2006]

### 1.9.2 Retrait de séchage (dessiccation)

Ce retrait est provoqué par l'évaporation d'eau d'un matériau cimentaire conservé dans de l'air non saturé.

Dans la littérature, on trouve trois mécanismes proposés pour expliquer le retrait de dessiccation [Baron 1982, Baroghel-Bouny 2000] : retrait par dépression capillaire lié au départ de l'eau libre, retrait par variation de la tension superficielle lié au départ de l'eau adsorbée et retrait par variation de la pression de disjonction lié à l'eau des micropores.

Selon Neville [Neville, 2000], le changement de volume d'un béton en cours de séchage n'est pas égal au volume d'eau évaporée. La perte de l'eau libre, qui a lieu au tout début, entraîne peu ou pas de retrait, et dans le cas d'une pâte de ciment pure, il n'y a pas vraiment d'eau capillaire, on estime donc que seule l'eau adsorbée disparaît. Ceci donne une relation proportionnelle entre la quantité d'eau perdue et le retrait (figure 1.25).

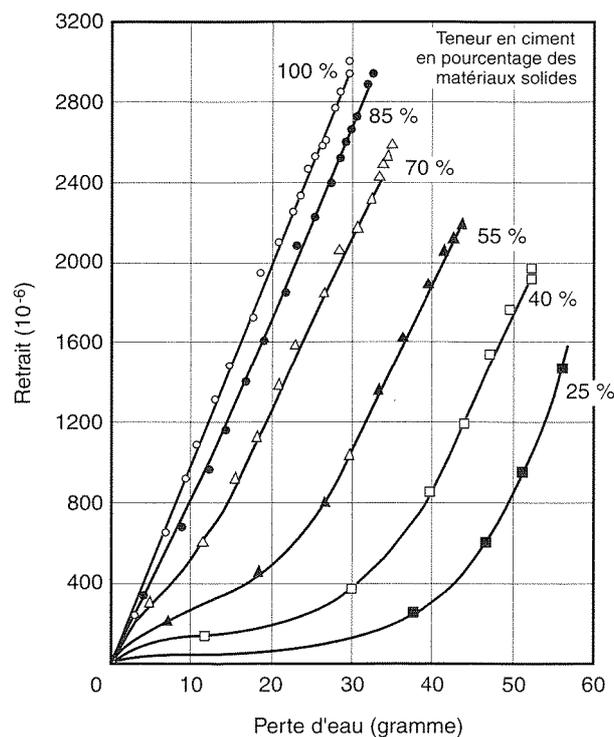


Figure 1.25. Relation entre retrait et perte d'eau pour des éprouvette de pâte de ciment et de silice finement broyée mûries dans l'eau pendant 7 jours à 21°C puis séchées [Powers, 1959].

Toutefois, Granger [Granger, 1996] suggère que ce comportement serait plutôt lié à la fissuration en surface de l'éprouvette, qui masque en partie l'effet de la déformation de retrait de dessiccation intrinsèque.

### **1.9.3 Autres types de retrait**

Il existe aussi un retrait thermique lié à une variation de température, et un retrait chimique lié aux réactions chimiques entre le ciment et l'eau ou à la carbonatation par exemple.

Le retrait de carbonatation fera l'objet d'un autre paragraphe plus détaillé dans ce mémoire.

### **1.10 Fluage**

Le fluage est la variation dimensionnelle ou les déformations qui croissent avec le temps sous l'effet des contraintes permanentes.

Les déformations de fluage (à long terme) peuvent être plus élevées que les déformations instantanées sous l'application d'une charge d'exploitation. La prise en compte du fluage lors du calcul des structures en béton est d'une importance considérable.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le fluage dont les plus importantes sont la résistance et l'humidité relative [Neville, 2000].

Il y a une proportionnalité directe entre le fluage et la contrainte appliquée, cette proportionnalité est valide jusqu'à certaine limite de contrainte, au-delà de cette limite des microfissures importantes commence à se développer et le fluage provoque une rupture avec le temps. Cette limite varie selon l'hétérogénéité du matériau, mais en général et pour un béton ordinaire, elle est comprise entre 0.4 et 0.6 de la résistance à la rupture [Neville, 2000].

Il est généralement admis que pour un matériau donné, le fluage devient plus important avec la baisse de l'humidité relative [Huet 1982, Neville 2000].

La figure 1.26 montre l'évolution du fluage des éprouvettes d'un béton mûri à une humidité relative de 100%, ces éprouvettes étaient exposées à différents taux d'humidité.

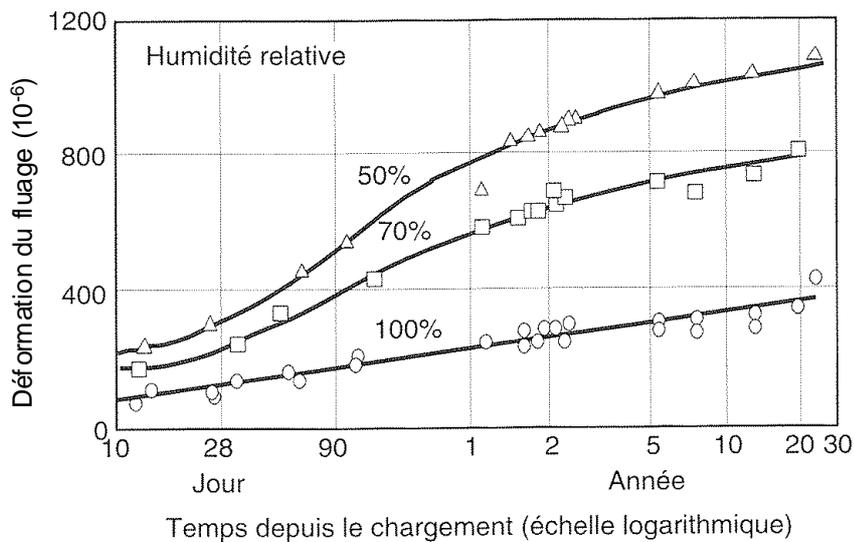


Figure 1.26. Variation de la déformation du fluage avec l'humidité relative de bétons mûris à 28 jours. [Troxell et al, 1958]

On constate une grande variation du taux de fluage selon l'humidité relative de chaque éprouvette, la vitesse de fluage est aussi variable surtout à court terme, mais à partir d'un certain âge, la vitesse semble ne pas tellement varier.

Selon l'humidité du matériau cimentaire, on peut distinguer deux types de fluage :

- Fluage propre : il s'agit de la déformation mesurée sur une éprouvette en équilibre hydrique et sans échange d'humidité avec l'extérieur,
- Fluage de dessiccation : une partie supplémentaire de fluage mesurée quand l'éprouvette est en train de sécher avec l'application de la charge.

La figure 1.27 montre les évolutions des déformations totales mesurées, en fonction du mode de conservation sur des éprouvettes d'un mortier ( $E/C = 0.5$ ) après déduction des déformations dues au retrait et au gonflement [Yurtdas, 2003].

On remarque que le fluage propre des éprouvettes saturées et protégées de la dessiccation est bien plus important que celui des éprouvettes séchées, et le fluage des éprouvettes en dessiccation est bien supérieur au fluage propre. On constate également que lorsque les éprouvettes sont préalablement séchées, le fluage propre est quasiment négligeable. Cela renvoie au mécanisme du mouvement d'eau libre et d'eau adsorbée dans l'espace capillaire.

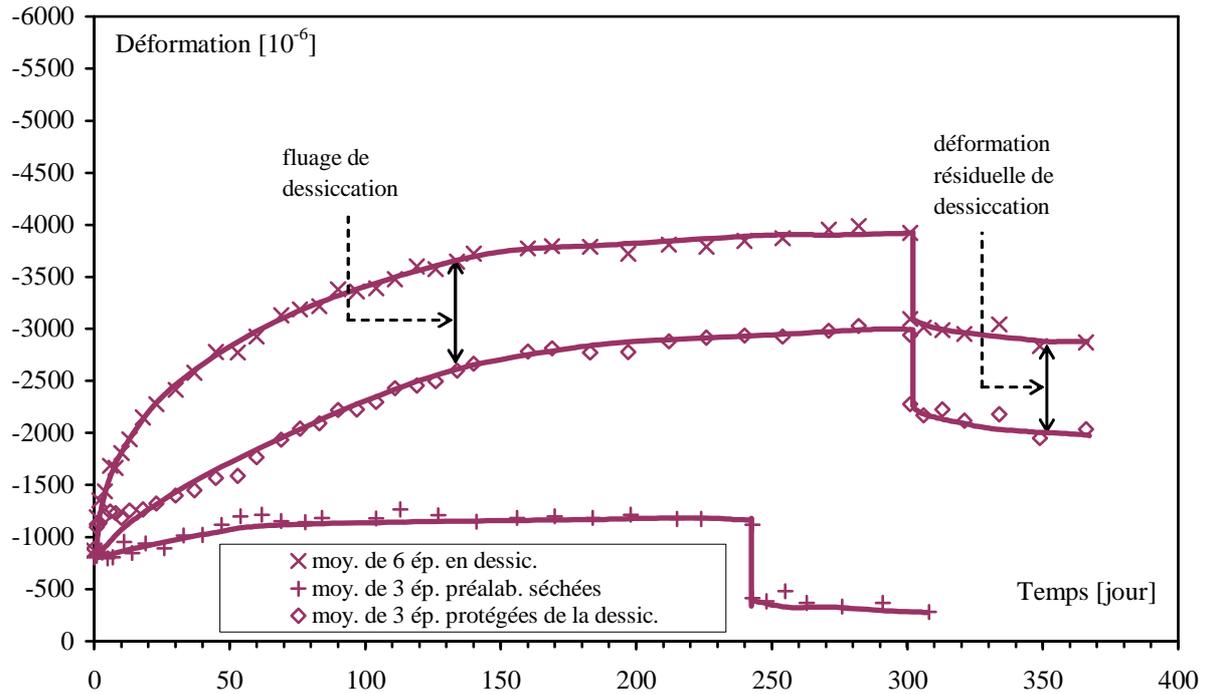


Figure 1.27. Evolution des déformations des éprouvettes d'un mortier ( $E/c=0.5$ ) en fonction du mode de conservation et du temps sous un chargement constant égale à 50 % de la résistance à la rupture suivi d'un déchargement, après déduction des déformations dues aux retraits et au gonflement [Yurtdas, 2003].

Le matériau cimentaire, étant un matériau visco-élastique, son fluage, qui met en évidence ce caractère visco-élastique, est donc influencé par la température.

La figure 1.28 montre la déformation de fluage ramenée à la contrainte macroscopique appliquée en fonction du temps et de la température. On remarque la forte augmentation de la déformation du fluage lorsque la température passe de 20°C à 70°C et puis à 90°C.

La chute de viscosité du matériau avec l'augmentation de la température rend le matériau plus déformable sous l'effet d'une contrainte mécanique.

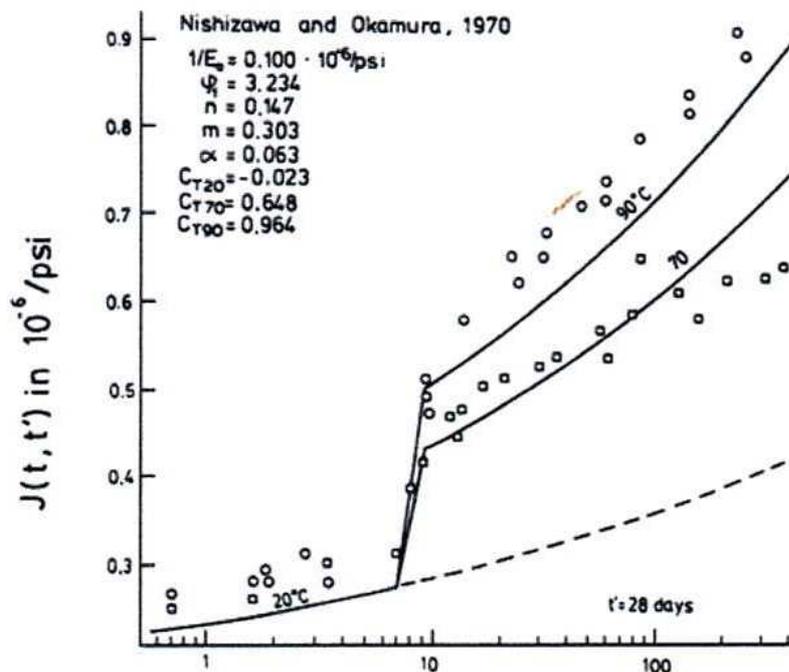


Figure 1.28. Evolution des déformations de fluage propre en fonction de la température [Nishizawa, 1970]

Plusieurs mécanismes de fluage ont été proposés par plusieurs auteurs. Selon Feldman [Feldman, 1972], le fluage d'une pâte de ciment est provoqué par une cristallisation progressive de silicates amorphes, cette cristallisation est normalement accélérée par l'application d'une contrainte ou par un séchage.

Ruetz [Ruetz, 1968] considère que le fluage est dû à un glissement relatif par cisaillement de feuillets d'hydrates, il estime aussi que l'eau adsorbée joue le rôle d'un lubrifiant dans ce cas.

Un autre mécanisme proposé par Bazant [Bazant et al, 1997], repose sur un réarrangement des liaisons entre les hydrates lors du glissement des feuillets des *C-S-H*.

En ce qui concerne le fluage propre, deux cinétiques peuvent être distinguées : un fluage propre à court terme, et un fluage propre à long terme. Nous abordons par la suite les mécanismes proposés pour ces types de fluage.

### 1.10.1 Le fluage propre à court terme

Il existe plusieurs théories qui décrivent ce type de fluage citées par plusieurs auteurs [Benboudjema 2002 ; Tamstia 2000 ; Berthollet 2003].

Ces différentes théories parlent d'un rôle de la diffusion de l'eau induite par l'application de la charge. Il existe un déséquilibre thermodynamique à l'échelle microscopique, ce

déséquilibre, avec l'application d'une contrainte, provoque l'application d'un mécanisme de diffusion de l'eau au sein du matériau. De ce fait, l'eau diffuse de la porosité des hydrates vers les pores capillaires.

La figure 1.29 schématise le mécanisme de diffusion dans un matériau cimentaire soumis au fluage propre à court terme.

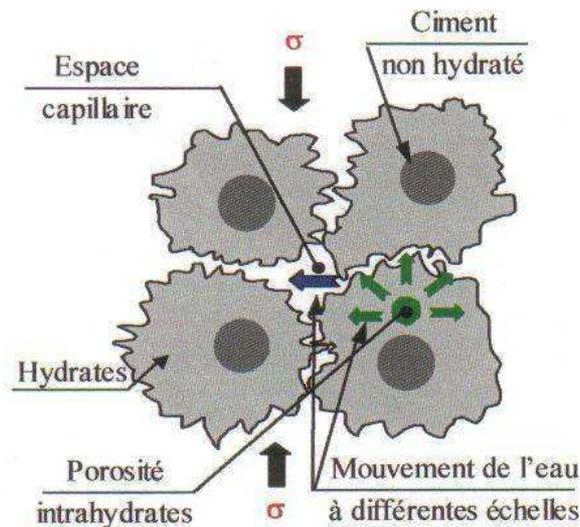


Figure 1.29. Schématisation du mécanisme de diffusion causé par le fluage propre à court terme  
[Benboudjema, 2002]

### 1.10.2 Le fluage propre à long terme

Il s'agit des déformations provoquées par une contrainte constante pendant une longue période sans échange hydrique avec l'environnement.

Ce mécanisme est lié aux glissements de feuillets de *C-S-H* avec le temps [Ruetz 1968, Bazant et al, 1997]. Une redistribution des contraintes de cisaillement dans les zones d'adsorption apparaît à cause de ces glissements ce qui perturbe la cohésion des *C-S-H*.

La figure 1.30 schématise le mécanisme de glissement des *C-S-H* qui aurait lieu pour un matériau cimentaire soumis au fluage propre à long terme.

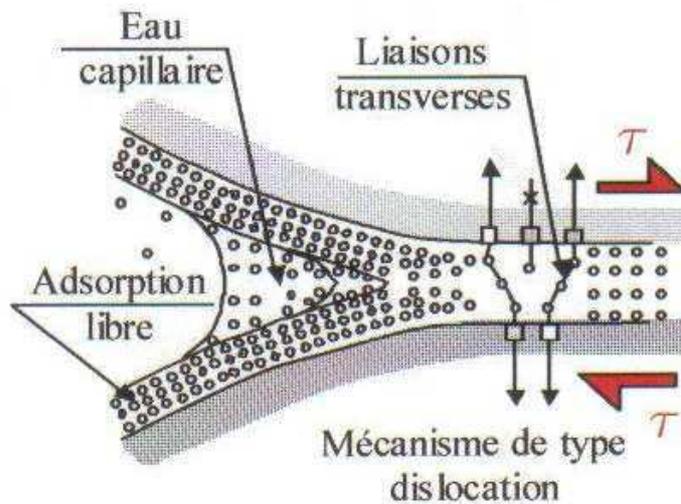


Figure 1.30. Schématisation du mécanisme de glissement des CSH causé par le fluage propre à long terme  
[Benboudjema, 2002]

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à vérifier un effet éventuel de la carbonatation sur le fluage propre à long terme du ciment classe « G » sous température. Les études déjà conduites sur l'effet de ce paramètre ne sont pas très nombreuses, et étaient menées souvent sur un ciment Portland à une température ambiante. Ceci fera l'objet d'un autre paragraphe dans cette étude bibliographique.

La dernière partie de cette étude bibliographique sera consacrée à l'effet d'une sollicitation chimique sur les matériaux cimentaires. Nous allons nous intéresser en particulier à la carbonatation et à la lixiviation.

## 1.11 Carbonatation des matériaux cimentaires

La carbonatation d'une pâte de ciment correspond à un ensemble de mécanismes physiques et chimiques qui résultent de l'instabilité des phases  $Ca(OH)_2$  et  $C-S-H$  de la matrice cimentaire sous l'action de dioxyde de carbone  $CO_2$ .

Le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) présent dans l'air pénètre sous forme gazeuse dans le béton par le réseau poreux ou par les fissures. En présence d'eau, il provoque une réaction chimique dite de carbonatation avec la pâte de ciment hydratée. Cette réaction transforme les produits d'hydratation, notamment l'hydroxyde de calcium (portlandite)  $Ca(OH)_2$ , en carbonate de calcium  $CaCO_3$ .

Nous allons commencer tout d'abord par dresser un état des lieux rapide des connaissances sur le dioxyde de carbone, ses différentes formes et sa transformation en acide carbonique.

### 1.11.1 Les différentes phases de $CO_2$

**1-La phase atmosphérique :** la concentration du  $CO_2$  dans l'air peut varier selon la région, son pourcentage est estimé à environ 0,03% en campagne, 0,1% dans des locaux peu ventilés et dans les villes le pourcentage moyen est de 0.3% et peut atteindre 1%.

La concentration de  $CO_2$ , en le considérant comme un gaz parfait, est donnée par :

$$[CO_2] = \alpha CO_2 P_{atm} / RT \quad (1.5)$$

$[CO_2]$  concentration en  $CO_2$  ( $mol.L^{-1}$ )

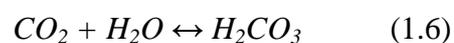
$\alpha CO_2$  est la fraction volumique en  $CO_2$ .

$R$  : la constante des gaz parfaits ( $8.32 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ).

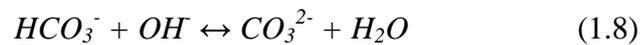
$T$  (K) : la température absolue.

$P_{atm}$  (Pa) : la pression atmosphérique.

**2-La phase aqueuse :** le  $CO_2$  peut se dissoudre dans l'eau sous pression et il s'hydrate sous forme d'acide carbonique  $H_2CO_3$ , selon la réaction suivante :



L'acide carbonique est faible dans l'eau, et peut se décomposer de deux manières selon le  $pH$  du milieu. La décomposition peut donner l'ion bicarbonate  $HCO_3^-$  ou l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  selon les réactions suivantes :



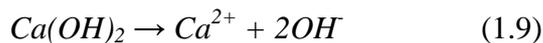
Lors de la pénétration de  $CO_2$  dans le réseau poreux des matériaux cimentaires, l'acide carbonique se forme dans les pores en présence d'eau. La formation de cet acide provoque des réactions chimiques (carbonatation) avec les différents constituants du matériau cimentaire.

### 1.11.2 Carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$

La portlandite présente un effet tampon pour maintenir le  $pH$  autour de 12.4, le passage en solution du  $CO_2$  entraîne une baisse de la concentration en ions  $OH^-$  dans la solution interstitielle des pores, ce qui réduit le  $pH$ .

La carbonatation de la portlandite a lieu selon les étapes suivantes :

- Dissolution de portlandite pour rétablir la basicité à cause de la baisse de  $pH$



- Formation de Calcite



En général, on écrit les deux formules sous la forme:



Normalement, la carbonatation initiale de la portlandite est plus rapide que celle des  $C-S-H$ , cela se renverse avec le temps à cause de la formation des couches de microcristaux de carbonate de calcium sur la surface des cristaux de  $Ca(OH)_2$ . Ceci empêche une partie de la portlandite de continuer à se carbonater, et de ce fait, ralentit la vitesse de carbonatation de cette dernière [Thiery et al, 2007].

La figure 1.31 représente de manière schématique la succession des réactions élémentaires précédentes [Thiery, 2005].

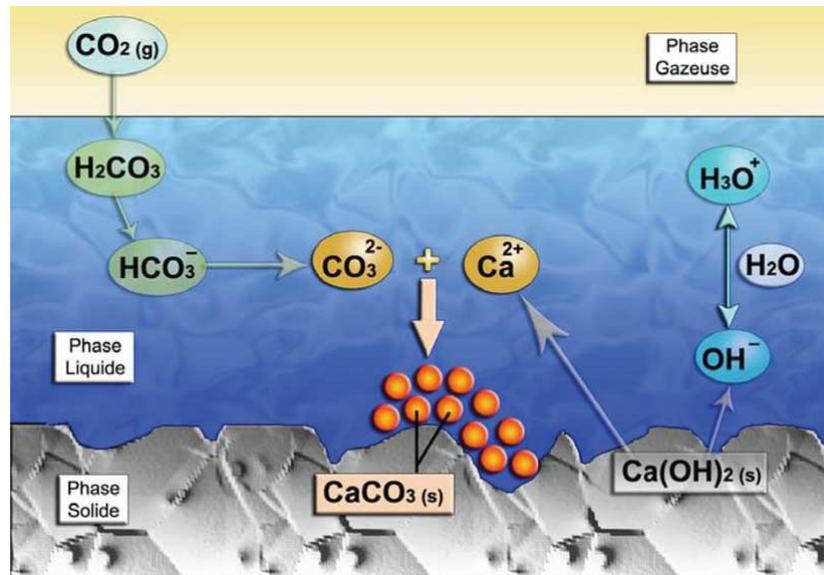


Figure 1.31. Mécanisme de carbonatation de  $Ca(OH)_2$ , [Thiery, 2005].

### 1.11.3 Carbonatation de C-S-H

Ces hydrates confèrent au matériau sa résistance mécanique, mais en revanche ils ont un pouvoir tampon sur le  $pH$  plus faible que la portlandite.

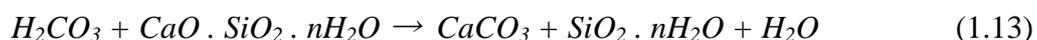
Le  $CO_2$  dissout en solution arrache des ions calcium aux  $C-S-H$  en libérant des ions silicates.

Les ions de calcium précipitent avec les ions de carbonate, tandis que les ions silicates peuvent se condenser avec d'autres silicates dans les  $C-S-H$  pour former à la fin des chaînes de silice longues et pauvres en calcium.

Par conséquent, la carbonatation de  $C-S-H$  conduit finalement à la formation de carbonates de calcium, de gel de silice et à la réduction de rapport  $Ca / Si$  selon la réaction suivante :



Ou autrement écrit :

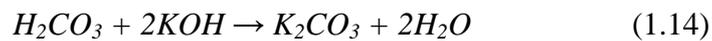


La carbonatation fait disparaître presque la totalité de *C-S-H* gel pendant que la portlandite reste encore en quantité appréciable. Cela peut être associé à la précipitation de  $CaCO_3$  qui forme une couche dense autour de portlandite partiellement réagi, et les empêche de continuer à se carbonater. En plus, les hydrates des *C-S-H* offre une surface de réaction plus grande que celle des cristaux de la portlandite [Thiery et al, 2007].

#### 1.11.4 Carbonatation d'autres constituants

Il est très généralement admis que tous les composés hydratés du ciment Portland, à l'exception du gypse peuvent se carbonater, déjà avec le gaz carbonique normalement présent dans l'air.

Les bases alcalines peuvent, elles aussi, se carbonater :



Les aluminates hydratés se carbonatent en produisant des carbonates de calcium, des hydroxydes d'aluminium et de l'eau.

La carbonatation de l'ettringite conduit à la formation de gypse qui est très soluble dans l'eau. Ces hydrates existent en petite quantité dans le matériau cimentaire et leur carbonatation est généralement négligée.

#### 1.11.5 Cinétique de la carbonatation

Les mesures de profondeur de pénétration permettent de prédire l'évolution de la profondeur de carbonatation dans le temps. Du fait du processus plutôt diffusif de la pénétration du  $CO_2$ , on admet généralement que l'épaisseur de la zone carbonatée  $x(t)$ , à un instant donné(t) de la vie d'un ouvrage, est donnée par des lois empiriques de la forme :

$$x(t) = k\sqrt{t} \quad (1.16)$$

$x(t)$  : profondeur de carbonatation en m

$k$  : coefficient en  $m / (\text{année})^{0.5}$  qui prend en compte à la fois la composition du béton (rapport E/C, dosage et nature du liant...) et les conditions d'environnement (humidité relative, température, pression...).

$t$  : temps d'exposition, en années

Le front de carbonatation peut être détecté au moyen de la phénophtaléine : indicateur qui vire au rose si  $pH > 9.5$  et reste incolore dans la zone carbonatée où le  $pH$  est plus faible à cause de la baisse de l'alcalinité correspondant à la décomposition de la portlandite. Cette méthode est connue comme la plus simple.

D'autres méthodes (plus ou moins efficaces) peuvent être également utilisées pour détecter la carbonatation, comme par exemple : l'analyse minéralogique, la gammadensimétrie et la micro-indentation.

### **1.11.6 Influence de la carbonatation sur la microstructure**

Les carbonates de calcium formés se cristallisent en trois phases : la Calcite, la Vaterite et l'Aragonite. Ces trois formes ont la même formule chimique  $CaCO_3$ , mais elles n'ont pas le même plan cristallographique [Thiery, 2005].

L'Aragonite est normalement répandue dans les éprouvettes ayant un taux d'humidité comprise entre 50 et 75% et quand la concentration de  $CO_2$  est comprise entre 1 et 10 %. Dans de telles conditions, la Vaterite se transforme en forme stable, i.e. la Calcite [Sauman, 1971].

Certains auteurs ont signalé que la calcite est préférentiellement formée à partir de la carbonatation de la portlandite et du gel de  $C-S-H$  avec un rapport  $Ca/Si$  entre 1.6 et 1.7, alors que l'aragonite est formée quand le rapport  $Ca/Si$  dans le gel de  $C-S-H$  est plus faible que ces valeurs.

Il importe de signaler aussi que la formation de ces formes cristallines est accompagnée par une augmentation de la phase solide puisqu'elles ont des volumes molaires plus élevés que celui de la portlandite comme illustré dans le tableau 1.3.

Le volume molaire passe de 12 à 16  $cm^3/mol$  entre un  $C-S-H$  sain et un  $C-S-H$  carbonaté (plus de 30 % d'augmentation) [Thiery, 2005]. Les carbonates formés occupent donc une partie des vides capillaires initiaux.

La précipitation de carbonates de calcium sert alors à remplir les vides des pores et par conséquent à densifier la pâte de ciment.

Cristaux	Volume molaire ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Portlandite	33
$\text{CaCO}_3$ Calcite	35
$\text{CaCO}_3$ Vatérite	38
$\text{CaCO}_3$ Aragonite	34

Tableau 1.3. Volume molaire de la calcite, de la vatérite, de l'aragonite et de la portlandite [Houst et Wittmann, 1989].

#### 1.11.6.1 Effet de la carbonatation sur la porosité

Plusieurs auteurs ont montré que la carbonatation conduit à une chute de porosité dans le matériau cimentaire du fait du colmatage des pores, malgré l'apparition d'une macroporosité de rayon supérieur à  $0.1\mu\text{m}$ , mais l'augmentation du volume des macropores est suffisamment limitée pour ne pas entraîner d'accroissement de la porosité totale.

La porosité totale et la concentration de volume des grands pores (125-1000 Å) sont normalement réduites par la carbonatation car les carbonates semblent être localisées dans ces pores. [Ramachandran et Feldman, 1981].

Arandigoyen [Arandigoyen et al, 2005] a trouvé que la porosité a diminué d'environ 10% après la carbonatation et que la distribution de tailles des pores tend vers des pores plus petits.

La diminution volumétrique des pores est proportionnelle à la quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  carbonaté. Houst, [Houst, 1993] a étudié l'effet de la carbonatation sur la porosité et sur la masse volumique apparente des pâtes de ciment par rapport à différents ratios E/C (tableau 1.4).

On remarque qu'avec l'augmentation de rapport E/C, l'effet de la carbonatation devient de plus en plus faible sur la porosité ainsi que sur la masse volumique.

E/C	porosité [%]		masse vol. appar. [kg/m <sup>3</sup> ]	
	non carb.	carbonaté	non carb.	carbonaté
0,3	19.05	-	1828	-
0,4	24.05	13.4	1595	2026
0,5	32.3	23.0	1448	1805
0,8	48.0	42.3	1092	1364

Tableau 1.4. Porosité et masse volumique apparente des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (mesurées par porosimétrie au mercure) [Houst, 1993]

La figure 1.32 montre le changement de la porosité avant et après la carbonatation selon des essais effectués par Won Song et Jun Kwon, [Won Song et Jun Kwon, 2007].

On remarque bien une diminution de porosité après la carbonatation mais surtout pour les pores avec un diamètre < 1 µm.

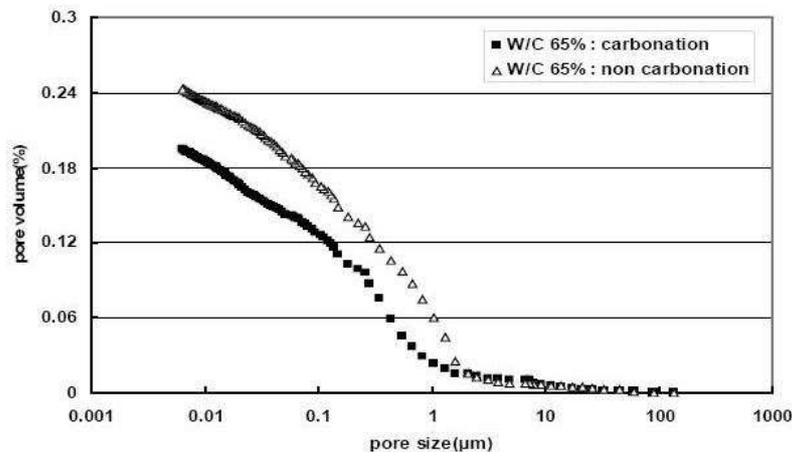


Figure 1.32. Changement de porosité pour des spécimens carbonatés et non carbonatés et de W/C=0.65 [Won Song et Jun Kwon, 2007]

En revanche, la porosité peut augmenter dans le cas d'utilisation d'additions minérales, où la macroporosité est plus importante.

Nagala [Ngala et al, 1997], a observé qu'il y avait une réduction en porosité totale comme un résultat de la carbonatation mais aussi une redistribution de la taille des pores ; la proportion de grandes pores ( $D > 30$  nm) a augmenté légèrement dans les pâtes de ciment portland

(contrairement à ce qui est cité dans la littérature) et plus significativement dans les pâtes avec cendres volantes et laitiers.

En général et selon la littérature : une diminution significative de l'amplitude du mode poreux principal compris entre 30 et 60 nm est enregistrée après carbonatation. Ceci est à corrélérer avec la diminution globale de porosité et de perméabilité observées après carbonatation.

Selon Houst, [Houst, 1993], toutes les tailles de pores sont affectées par la carbonatation, mais plus spécialement le volume des pores capillaires de rayon  $< 0,1 \mu\text{m}$  est diminué. Ceci est particulièrement valable pour les pâtes de ciment durcies de rapport E/C égal ou inférieur à 0,5 (figure 1.33).

Ce point est particulièrement important du point de vue de la durabilité, car c'est surtout le volume des macropores qui est réduit, ce qui est tout à fait favorable à la durabilité, puisqu'une partie de ces pores contrôle notamment la perméabilité et les effets capillaires.

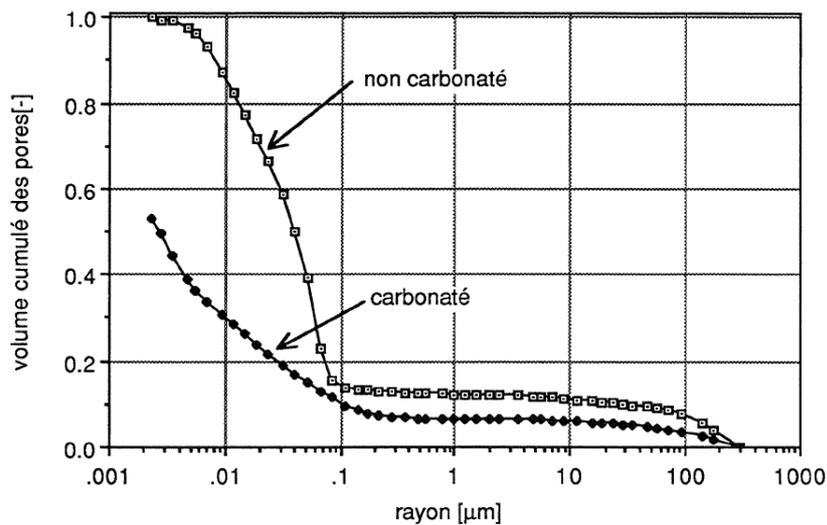


Figure 1.33. Taille des pores des pâtes de ciment durcies de E/C=0.4 [Houst, 1993].

Johannesson [Johannesson et al, 2001] a observé que la carbonatation modifie légèrement la surface spécifique. La surface spécifique obtenue pour le mortier carbonaté et non carbonaté était respectivement de 29.4 et 31.8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Houst, [Houst, 1993], a également fait des mesures pour calculer la surface spécifique selon BET (*Brunauer, Emmett et Teller* : surface spécifique estimée à partir de la quantité d'un gaz inerte adsorbé à la surface d'un solide) des pâtes de ciment durcies, carbonatées et non carbonatées, en tenant compte des points de mesures entre 9% et 44% de HR (figure 1.34).

La surface spécifique est clairement diminuée dans les pâtes de ciment carbonaté. Le rapport E/C ne semble pas avoir une influence sur le taux de cette diminution et surtout pour des rapports E/C  $\geq 0.4$ .

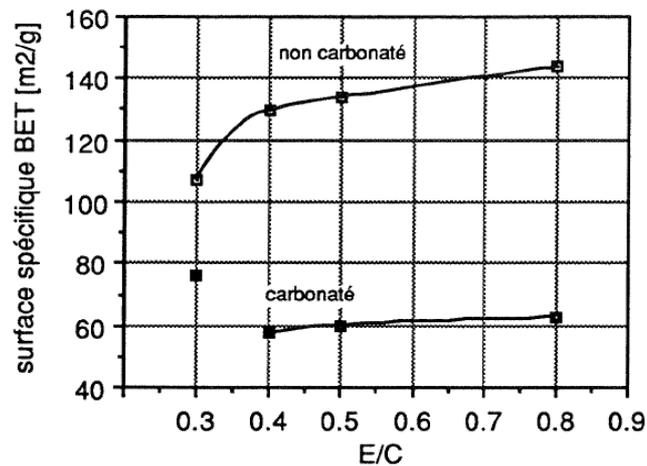


Figure 1.34. Surface spécifique selon BET des pâtes de ciment durcies carbonatées et non carbonatées [Houst, 1993]

### 1.11.7 Effet de la carbonatation sur la perméabilité

Plusieurs auteurs ont remarqué le faible impact de la carbonatation sur la perméabilité de matériaux cimentaires, ceci peut être à corréliser à la création d'une macroporosité capillaire qui masque l'effet de la baisse de porosité [Thiery, 2005].

Par contre, Carlos [Carlos et al, 2007] a trouvé que la carbonatation diminue la perméabilité à l'eau du béton et ceci peut être expliqué par la création de pores plus fins et plus déconnectés dans les éprouvettes carbonatées.

De Schutter [De Schutter et al, 2004] a conclu également que la carbonatation diminue la perméabilité de béton à base de ciment portland et au contraire augmente celle des bétons à base de ciment avec laitiers.

### 1.11.8 Effet de carbonatation sur les propriétés mécanique

On note que la carbonatation a un effet positif sur la performance mécanique du fait de la réduction de la porosité.

En plus, la calcite formée est un excellent liant et elle consolide la microstructure.

La figure 1.35 montre l'accroissement de la résistance à la compression obtenu par carbonatation de pâtes de ciment portland d'éprouvettes conservées en atmosphère de  $CO_2$ . Il est de même pour des mortiers dont la résistance à la compression est multipliée par 2.6 après 28 jours.

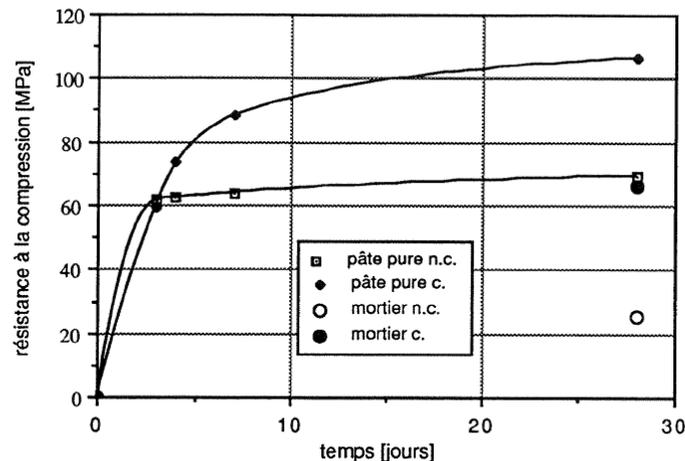


Figure 1.35. Résistance en compression de pâtes pures de CP et de 2 mortiers, conservés à 50% h.r. ( n.c) et en atmosphère de  $CO_2$  (c.) [Hornain, 1976].

Lea [Lea, 1970] a observé que la résistance à la compression et à la flexion de bétons conservés dans une atmosphère de dioxyde de carbone peut augmenter au maximum de 30% par rapport aux mêmes bétons conservés en atmosphère exempte de  $CO_2$ .

Par contre, d'après Thiery [Thiery, 2005], une perte de résistance mécanique est remarquée avec les ciments à base de laitiers et de cendres volantes suite à l'augmentation de la porosité après la carbonatation de ces matériaux.

### 1.11.9 Effet de la carbonatation sur le fluage

Parrott [Parrott, 1975] a mesuré le fluage en compression de pâtes de ciment en train de se carbonater. Il est apparu que le fluage était augmenté de façon très importante dans ces conditions (figure 1.36). La déformation due au fluage d'éprouvettes en train de se carbonater est, après 7 semaines, environ 70% plus élevée que celle de mêmes éprouvettes protégées du gaz carbonique. Des augmentations de fluage similaires ont été observées lorsque la carbonatation débute après 29 jours de chargement. L'augmentation de la déformation due au fluage est, après 3 semaines de carbonatation, de 50%. D'après Houst [Houst, 1993], ces

constatations ne sont pas étonnantes, car la carbonatation modifie la structure de la pâte de ciment et le squelette qui supporte les contraintes est donc affaibli.

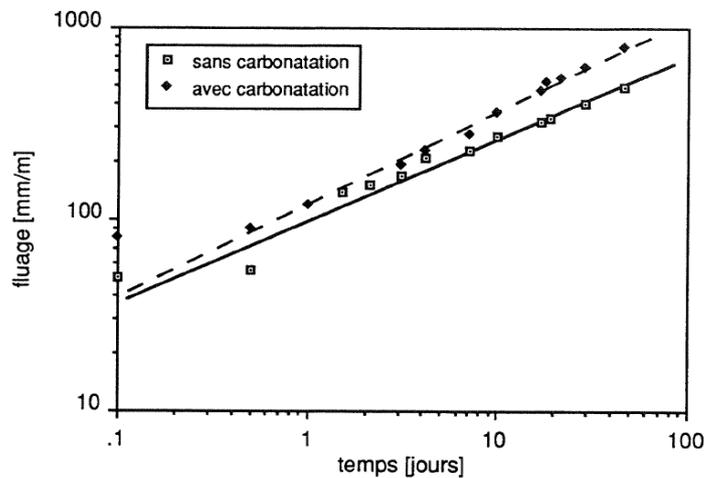


Figure 1.36. Déformation due au fluage d'éprouvettes (12.5/12.5/110 mm) de pâte de ciment durcie conservée à 65% HR après 3 jours sous charge (10% de la contrainte de rupture) et à l'abri du CO<sub>2</sub> les éprouvettes ont été placées dans une atmosphère normale, contenant du gaz carbonique [Parrott, 1975].

#### 1.11.10 Retrait de carbonatation

Lorsque le ciment réagit avec le dioxyde de carbone, il y a neutralisation des composés basiques et diminution de volume. Cette diminution de volume se traduit par un retrait qui est aussi à l'origine de fissures superficielles. Ce type de retrait est dénommé « retrait de carbonatation », pour lequel il n'existe que peu de données expérimentales à l'heure actuelle.

En général, les causes de retrait peuvent être classées en quatre catégories [Ferraris et Wittmann, 1987] :

- retrait thermique lié à une variation de température (causée dans le béton par l'hydratation du ciment qui est une réaction exothermique) ;
- retrait chimique (ou gonflement) lié aux réactions chimiques entre le ciment et l'eau ou à la carbonatation par exemple ;
- retrait endogène lié à la formation de ménisques d'eau entre les particules par évaporation superficielle de l'eau de gâchage ;

- retrait de dessiccation lié à une variation de l'humidité relative donc de la quantité d'eau dans les pores du matériau.

Ces divers types de retrait peuvent se produire simultanément, c'est ce qui se passe en général dans la pratique, ou consécutivement.

Le retrait de carbonatation peut avoir une valeur égale à un tiers du retrait total, il augmente normalement avec l'augmentation de la pression et de la concentration de  $CO_2$  [Ramachandran et al, 1981].

#### 1.8.9.1 Théories de retrait de carbonatation

Il y a plusieurs théories concernant le mécanisme de retrait de carbonatation, parmi lesquelles trois semblent d'être les plus à même de décrire ce phénomène. Ces sont celles de Powers, Ramachandran-Feldman et Swenson-Sereda.

Powers [Powers, 1962] a émis une hypothèse sur le retrait de carbonatation.

Selon lui, les ions  $Ca^{2+}$  dissous de la portlandite se combinent avec  $CO_3$  dans les vides formant du  $CaCO_3$ , dont la formation s'effectue sans exercer de contraintes dans la pâte. La dissolution de la portlandite fait disparaître les contraintes initialement imposées sur les cristaux de portlandite, ce qui conduit à l'augmentation de la compressibilité de la pâte de ciment. Les ions calcium associés avec les  $C-S-H$  réagissent avec  $CO_2$  par des réactions topochimiques (relatif à des réactions ne respectant pas des proportions précises), mais la carbonatation des  $C-S-H$  n'entraîne pas de retrait car la dissolution n'a pas lieu dans ce cas.

Ramachandran-feldman :

Le retrait dû à la carbonatation de  $Ca(OH)_2$  seul est un facteur significatif pour le retrait de carbonatation d'une pâte de ciment Portland. Ceci n'est pas en accord avec le mécanisme proposé par Powers. Cette hypothèse suggère que les points de contact des cristallites de  $Ca(OH)_2$  se dissolvent par une diffusion ionique dans l'eau sorbée, créant des trous. Puis, les cristallites sont attirées dans ces trous par les forces de Van der Waals. Une hystérésis secondaire observée dans les isothermes  $Ca(OH)_2-H_2O$  est dû au piégeage de l'eau dans ces trous.

Swenson-Sereda

La création d'une humidité locale due à la carbonatation de chaux représente un demi-cycle de trempage. Une couche de carbonates relativement imperméable se forme sur la chaux et a pour conséquence de faire retarder la réaction de carbonatation, permettant à l'humidité accumulée de se diffuser dans l'atmosphère, comme dans un demi-cycle de séchage. La couche se fissure pendant le séchage, donnant autres sites de réaction. Le retrait de carbonatation de la chaux est une succession de retrait de séchage qui résulte de phénomène cyclique décrit ci-dessus. En plus il faut attribuer le retrait de carbonatation, non plus essentiellement à l'hydroxyde de calcium, mais bien aux *C-S-H*. Cela s'explique par la déshydratation et par la polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des *C-S-H* [Swenson et Sereda, 1968].

La figure 1.37 montre l'évolution du retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies, préalablement conditionnées à différentes humidités relatives, en fonction du temps [Swenson et Sereda, 1968]. On remarque qu'après peu de temps, le retrait tend à être maximal vers 50% d'humidité relative. A un jour, le retrait est maximal vers 70% HR. On peut attribuer cela au fait qu'il faut vraisemblablement une humidité à l'intérieur du matériau de l'ordre de 70-80% pour que la vitesse de carbonatation soit maximum. Au début, l'humidité à l'intérieur du matériau est égale à celle de l'environnement, puis elle croît rapidement puisque la réaction de carbonatation libère localement de l'eau. Lorsque la carbonatation se produit à une certaine distance de la surface, l'eau a besoin de plus de temps pour diffuser vers l'extérieur ou il faut une humidité relative plus basse de l'environnement. [Houst, 1993]

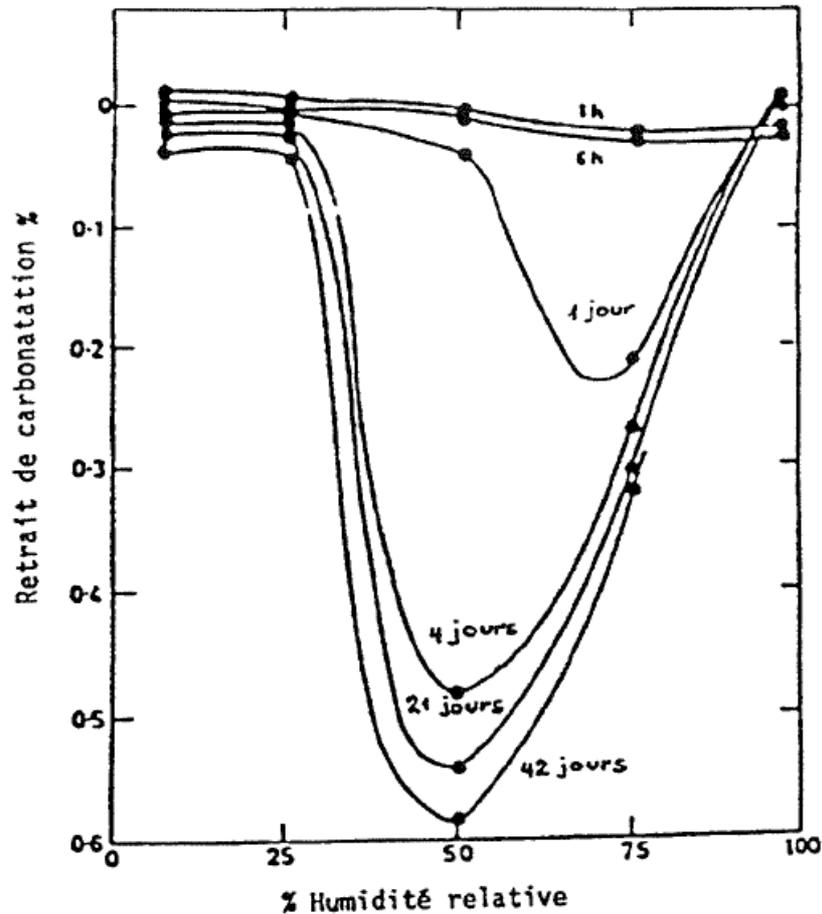


Figure 1.37. Retrait de carbonatation de pâtes de ciment préalablement conditionnées à diverses humidités.  
[Swenson et Sereda, 1968]

En plus de ce qui est déjà mentionné, la diminution de la quantité d'eau chimiquement liée aux *C-S-H* peut être considérée également comme une cause de retrait, le retrait de carbonatation peut correspondre aussi à la dessiccation de l'eau formée par carbonatation.

### 1.11.11 Autres paramètres

**-E/C :** Le rapport eau/ciment est très important puisque l'on sait que la porosité des matériaux à base de ciment dépend en grande partie du rapport eau/ciment au moment du gâchage.

Il est évident que s'il n'y a pas assez d'eau, la mise en place ne sera pas optimum et laissera d'assez grands vides permettant une pénétration du gaz carbonique pratiquement sans entrave.

Tout excès d'eau conduit également à un excès de porosité favorisant la pénétration de gaz.

Donc la progression de carbonatation est normalement facilitée avec l'augmentation du rapport E/C.

La carbonatation est souvent considérablement réduite avec un rapport E/C inférieur à 0.4 et une réduction de la profondeur de carbonatation de près de 50% est observée lors de la diminution du rapport E/C de 0.6 à 0.4 [Parrott, 1987].

Les courbes sur la figure 1.38 illustrent l'influence du rapport E/C sur la profondeur de carbonatation selon [Schiessl, 1976].

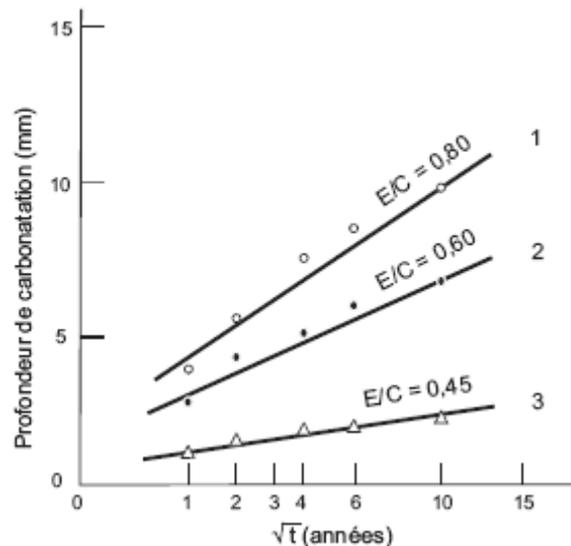


Figure 1.38. Évolution de la profondeur carbonatée en fonction de la racine carrée du temps pour des différents rapports E/C, [Schiessl, 1976].

**-Type de ciment :** en général, l'utilisation de ciment à base de laitiers, de cendres volantes et de fumées de silice accroît significativement la profondeur de la carbonatation par rapport au ciment portland, puisque les additions minérales conduisent à des matériaux à faible teneur en portlandite.

De ce fait, une plus petite quantité de  $CO_2$  est nécessaire pour consommer toute la portlandite, de sorte que le *pH* chute plus facilement [Thiery, 2005].

Dans les bétons incorporant du laitier de haut fourneau, la profondeur de carbonatation s'accroît avec le pourcentage de laitier ajouté ; en moyenne, elle est une fois et demi plus élevée pour un béton fabriqué avec un ciment contenant 50 % de laitier de haut-fourneau par rapport à un béton de ciment Portland. Pour les cendres volantes, l'accroissement de la carbonatation n'est sensible que si le pourcentage de cendres dépasse 30 % [Bouny et al, 2008].

Atis, [Atis, 2002], a trouvé qu'un béton fabriqué avec 70% de remplacement de cendres volantes montre un taux de carbonatation plus élevé que celui de ciment Portland, alors qu'un béton avec 50% de cendres volantes montre un taux de carbonatation comparable de celui fabriqué avec un ciment Portland.

Par contre, l'utilisation de superplastifiant n'a pas d'influence significative sur la profondeur de carbonatation dans le béton fabriqué avec cendres volantes [Atis, 2002].

La carbonatation de ciment class « G » n'a pas vraiment fait l'objet des anciennes études, sa carbonatation sous température reste alors un sujet important pour les besoins en recherche dans le domaine pétrolier en ce qui concerne la séquestration géologique de CO<sub>2</sub>.

#### **-Humidité relative:**

La teneur en eau du béton ou l'humidité de l'air en équilibre avec le béton est un facteur très important.

Roy [Roy et al, 1998], a trouvé qu'avec un taux d'humidité entre 52 et 75%, une significative augmentation de la profondeur de carbonatation est observée.

Par contre, une diminution du taux de carbonatation est remarquée pour une humidité relative entre 75 et 84%.

La réaction de carbonation est minimale à l'humidité relative de 100% parce que le dioxyde de carbone ne peut pas facilement pénétrer les pores saturés.

Dans un béton "sec" le gaz carbonique ne peut pratiquement pas réagir puisque la réaction n'a pratiquement lieu qu'en solution où il peut se former facilement des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

La vitesse de carbonatation sera donc maximale entre ces deux extrêmes. [Vénuat, 1978] (Figure 1.39).

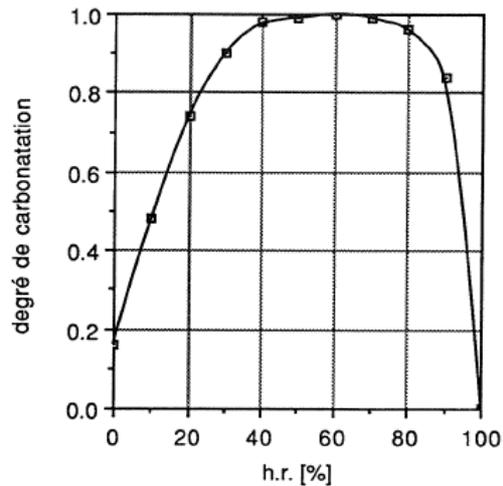


Figure 1.39. Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative [Vénuat, 1978]

Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être :

- suffisamment faible pour qu'une phase gazeuse connectée permettant la diffusion du  $CO_2$  gazeux soit présente ;
- suffisamment importante pour que la réaction de carbonatation proprement dite puisse avoir lieu en phase aqueuse. En effet, la carbonatation de la portlandite passe inévitablement par la rencontre des cations  $Ca^{2+}$ , provenant de la dissolution de la portlandite en phase aqueuse, et des anions  $CO_3^{2-}$  provenant de la dissolution du  $CO_2$  dans l'eau [Bouny et al, 2008].

La carbonatation est donc maximale lorsque l'humidité relative a une valeur modérée, c'est-à-dire lorsqu'elle est comprise entre 50 et 70 % [Wierig, 1984], figure 1.40.

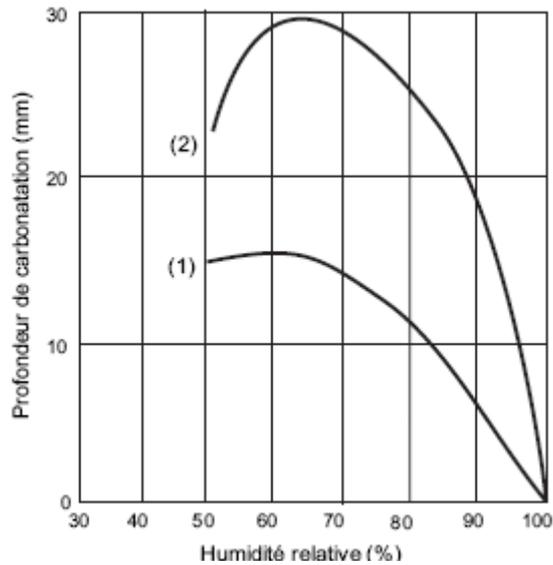


Figure 1.40. Influence de l'humidité relative sur la profondeur de carbonatation.

Courbe 1,  $E/C=0,6$  ; courbe 2,  $E/C=0,8$  à  $20^{\circ}\text{C}$ , [Wierig, 1984].

En phase de vieillissement du béton, le front de séchage tend à progresser de l'extérieur vers l'intérieur, le taux de carbonatation est donc plus élevé dans les parties extérieures "plus sèche" et tend à diminuer dans l'intérieur "plus humide".

La diminution du taux de carbonatation ne résulte pas seulement de l'accroissement de l'humidité relative mais également de la diffusivité diminuée dû à la perméabilité inférieure de béton carbonaté et à la distance accrue que le gaz doit traverser pour arriver au site de la réaction.

### - conditions de cure

Selon Atis, [Atis, 2002], moins de taux de carbonatation est obtenu avec le prolongement du temps de cure, et notamment avec des conditions de cure humides. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de taux d'hydratation du ciment ce qui diminue la porosité et la perméabilité de la pâte et de ce fait, empêche de plus en plus la diffusion de  $\text{CO}_2$ .

La figure 1.41 représente l'influence des conditions de cure sur la carbonatation. La courbe 1 correspond à des éprouvettes de bétons préparés avec des ciments de type CEM I conservées 24 heures en moule puis 6 ans à l'air. Pour la courbe 2, les bétons ont subi une cure de 24 heures en moule suivie de 27 jours dans l'eau puis 6 ans dans l'air ( $20^{\circ}\text{C}$ , 50 % HR). La carbonatation est réduite lorsque le béton jeune est conservé suffisamment dans l'eau avant d'être exposé au milieu ambiant.

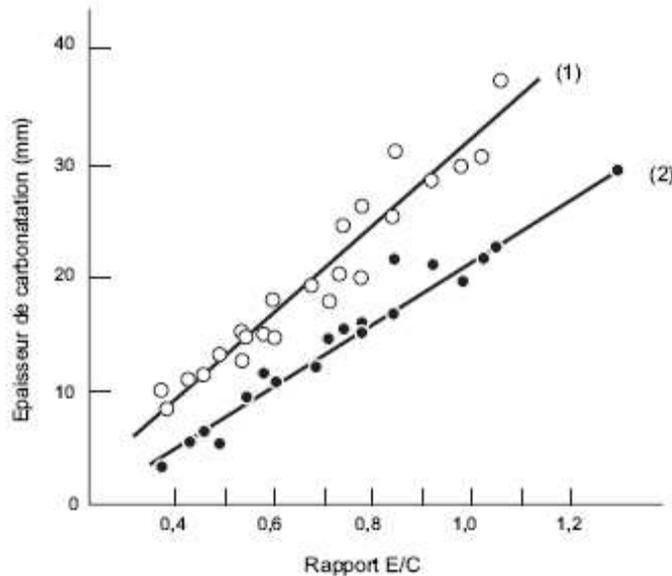


Figure 1.41. Évolution de la carbonatation en fonction du rapport E/C pour différentes conditions de cure, d'après [Baron, 1987].

De manière générale, la réduction du temps de cure accroît de façon significative la profondeur de carbonatation.

Une cure inadaptée conduit à une hydratation insuffisante de la couche superficielle de béton par manque d'eau ce qui augmente la porosité et, par conséquent, la sensibilité à la carbonatation. La réduction du temps de cure peut donc avoir des conséquences néfastes à long terme alors qu'une cure humide prolongée limite la profondeur de carbonatation. En pratique, l'effet de la cure est particulièrement sensible dans les premiers jours [Bouny et al, 2008].

### 1.11.12 Effet de la température de cure sur la carbonatation

Il n'y a pas assez d'études sur ce sujet, très peu de chercheurs ont étudié l'impact de la température sur le processus de carbonatation.

Lo [Lo et al, 2007] a trouvé que la cure chaude aboutit à un taux de carbonatation plus élevé que celui d'une cure normale, c'est peut être parce que la cure normale pendant assez de temps confère au béton des pores plus denses qu'avec la cure chaude, et cela grâce à la bonne hydratation du ciment.

Selon Houst et Wittmann [Houst et Wittmann, 2002] la diffusion de  $CO_2$  est accélérée avec l'augmentation de la température, alors que le degré de saturation est abaissé, fournissant plus d'espace pour la diffusion du gaz.

Par contre, il est généralement admis que la solubilité du dioxyde de carbone décroît avec l'augmentation de la température (figure 1.42), et ceci comme pour tous les gaz solubles dans l'eau.

Quand le CO<sub>2</sub> se dissout dans l'eau, il forme des liaisons très faibles avec les molécules d'eau. Avec l'augmentation de la température, ces liaisons deviennent de plus en plus faibles, et de ce fait, la solubilité est réduite.

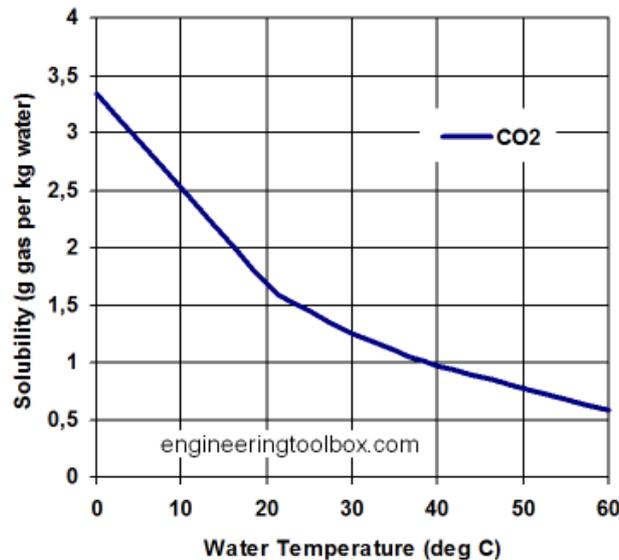


Figure 1.42. Solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température

Après avoir détaillé le processus de carbonatation, et abordé son effet sur la microstructure, les déformations différées et les propriétés hydraulique et mécanique des matériaux cimentaires, ainsi que, les paramètres qui peuvent l'influencer, nous passons à une autre sollicitation chimique. Nous présentons par la suite un état des connaissances sur la lixiviation des matériaux cimentaires. Ce phénomène a une importance particulière dans le cas des ciments de forage, où ce type de sollicitation chimique présente un grand risque sur la durabilité.

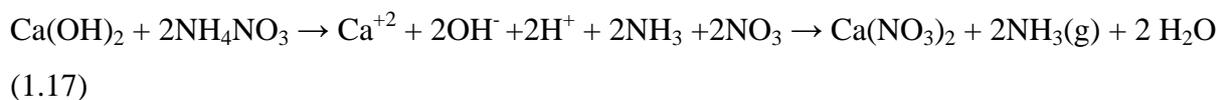
## 1.12 Lixiviation par le nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

La lixiviation simple ou autrement dit la lixiviation avec l'eau déminéralisé est un processus très lent. D'après Adenot [Adenot, 1992], il faudrait environ 300 ans pour obtenir 4 cm

d'épaisseur dégradée d'une pâte de ciment de  $E/C = 0.4$ . Pour les conditions de réalisation des essais de laboratoire, cette méthode n'est pas pratique du tout. Il convient alors d'utiliser une méthode de lixiviation plus rapide, ceci est atteint par l'utilisation de nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ).

Lorsque la pâte de ciment est en contact avec la solution de nitrate d'ammonium de  $pH$  voisin de 5, l'ammonium diffuse dans les pores du matériau et réagit avec les produits hydratés. L'équilibre chimique entre la phase solide et la phase liquide est donc modifié par cette réaction.

La dissolution de la portlandite en solution de  $NH_4NO_3$  se déroule suivant la réaction :



Le processus de décalcification d'une pâte de ciment est divisé en trois étapes [Tomas, 2004].

- 1- Dissolution de la portlandite.
- 2- Arrachement des groupes  $Ca-OH$  du gel de  $C-S-H$  ( $C/S=1.7$  à  $C/S= 1.2$ ).
- 3- Arrachement du calcium associé avec les liaisons  $Si-O-Ca$  dans la couche intermédiaire de  $C-S-H$  à  $C/S=1.2$ .

Cette dernière étape est accompagnée avec une augmentation rapide du taux de polymérisation des chaînes de silicates dans la solution.

Selon Chen [Chen, 2005] la décalcification commence par la dissolution de  $Ca(OH)_2$  qui est responsable de la chute de rapport  $Ca/Si$  de 3 à 1.2.

La perte de poids d'une pâte de ciment pendant la décalcification suit deux courbes linéaires, comme illustré dans la figure 1.43.

Le changement de pente de la courbe coïncide avec la dissolution complète de la portlandite dans la pâte, donc la zone linéaire initiale (pente= -0.149) est attribuée simultanément à la dissolution de  $Ca(OH)_2$  et à la décalcification initiale de  $C-S-H$ .

La deuxième zone (pente= -0.067) est attribuée seulement à la décalcification des  $C-S-H$ .

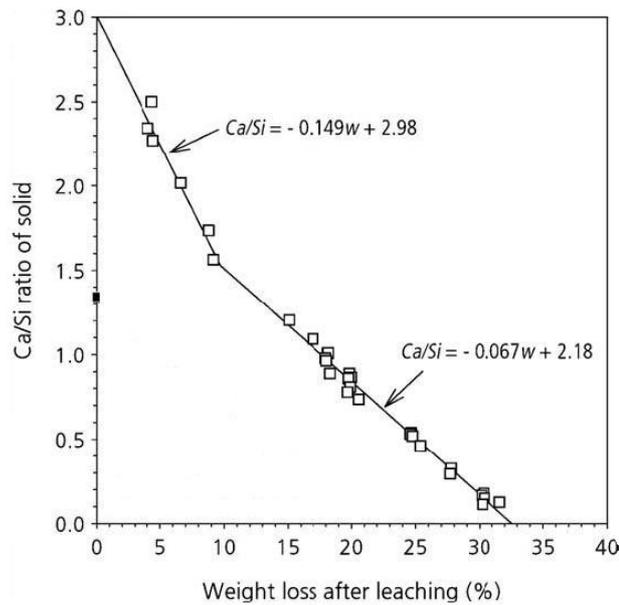


Figure 1.43. Relation entre la perte de poids et le rapport Ca/Si pour une pâte de ciment décalcifiée en  $NH_4NO_3$  [Chen, 2005]

Il est généralement admis que l'agressivité du nitrate d'ammonium augmente avec l'augmentation de la concentration de ce dernier.

Goncalves [Goncalves et Rodrigues, 1991] après une étude de la lixiviation avec une solution au nitrate d'ammonium à différentes concentrations (entre 0 et 6.25 mol/l), a montré que l'agressivité de cette solution augmente avec la concentration de  $NH_4NO_3$ , mais par contre l'agressivité de la solution diminue avec le temps à cause de la cristallisation de nitrate de calcium dans les pores du matériau qui empêche le processus de dissolution de la matrice cimentaire.

La lixiviation de la portlandite conduit à une chute de résistance mécanique à cause de l'apparition d'une macroporosité qui a plus d'effet sur la résistance mécanique que sur l'augmentation de la porosité. Par contre, la lixiviation des *C-S-H* crée une microporosité qui a moins d'influence sur la perte de résistance [Carde et François, 1998].

Heukamp [Heukamp et al, 2001] a trouvé que la résistance uniaxial d'une pâte de ciment ( $E/C=0.5$ ) chute de 90% après une lixiviation par une solution de nitrate d'ammonium (480g/kg). Les résistances des cylindres ( $D=11.5$  mm et  $L= 60$ mm) obtenues étaient 54.1 MPa et 5.1 MPa respectivement avant et après la lixiviation.

### 1.12.1 Effet de la température sur la solubilité des hydrates

La plupart des études dans ce domaine ont été consacrées aux deux composants principaux du ciment hydraté : la portlandite et les *C-S-H*.

Des études ont été faites sur la portlandite dans des conditions très variables, une diminution de la solubilité de ce composé a été remarquée avec l'augmentation de la température.

La composition des *C-S-H* est très variable, elle dépend de différents paramètres dont la température. Avec l'élévation de la température, le taux d'hydratation des *C-S-H* diminue, en plus une modification cristallographique est observée et ce sans modification du rapport C/S [Andra, 2005].

Une étude de la solubilité des *C-S-H* menée par Dickson [Dickson et al, 2004] à 25°C, 55 °C et 85°C montre une baisse de la solubilité vis-à-vis du calcium de pratiquement toutes les phases *C-S-H* cristallines avec l'augmentation de température.

La figure 1.44 montre les courbes de solubilité tracées avec des données sur les équilibres solides/solution des *C-S-H* obtenues par plusieurs auteurs à des températures différentes et citées par Andra [Andra, 2005].

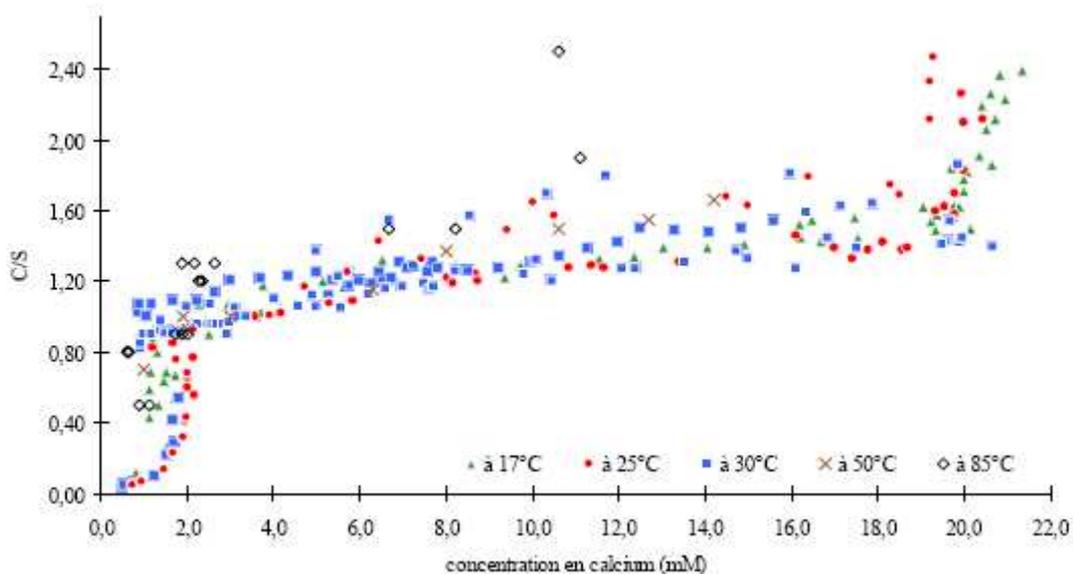


Figure 1.44. Données expérimentales sur la solubilité des *C-S-H* par rapport au calcium en solution en fonction de la température [Andra, 2005]

On remarque que la solubilité des *C-S-H* est réduite quand la température augmente. Pour le rapport C/S le plus élevé, la concentration en calcium passe de 21 mmol/l à 25°C à 15mmol/l à 50°C et à 10 mmol/l à 85°C.

D'autre part, plusieurs auteurs ont montré que la cinétique d'altération par le nitrate d'ammonium augmente avec la température. La diminution de la solubilité de phases majeures (portlandite, C-S-H) ne contrebalance pas l'augmentation de la cinétique d'altération liée à l'accroissement des coefficients de diffusion qui suivent une loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (1.18)$$

$k$ , la constante de vitesse

$T$ , la température en Kelvin

$R$ , la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$E_a$  l'énergie d'activation en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

$A$ , le facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence)

La vitesse d'altération est multipliée par 4 lorsque la température passe de  $25^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$  et par 20 lorsqu'elle passe à  $85^\circ\text{C}$  [Andra, 2005].

La figure 1.45 montre les quantités de calcium relâchées en fonction du temps pour trois températures différentes ( $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  et  $85^\circ\text{C}$ ) pour une pâte de ciment CEM I [Peycelon et Mazoin, 2004]. Les cinétiques d'évolution de la zone dégradée sont accélérées par la température. A  $50^\circ\text{C}$  et à  $85^\circ\text{C}$ , pour une même échéance de temps, les épaisseurs dégradées totales sont plus importantes qu'à  $25^\circ\text{C}$ .

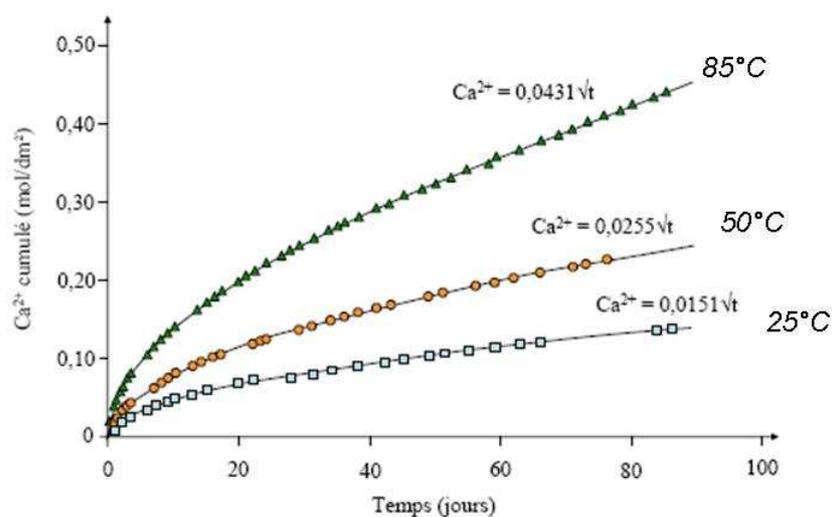


Figure 1.45. Evolution des quantités cumulées de calcium en fonction du temps pour des échantillons CEM I [Peycelon et Mazoin, 2004]

D'autres études sur l'effet accélérateur de température ont été faites par Kamali [Kamali, 2003]. Un effet du type de ciment et du rapport E/C était remarqué sur le taux de l'accélération. Pour une pâte de ciment CEM I avec un rapport E/C=0.4, l'épaisseur de lixiviation devient 2,3 fois plus grande quand la température monte de 25°C jusque 85°C, 3 fois plus grande pour une pâte de ciment CEM II/A et 2 fois plus grande pour une pate de ciment V/A.

### 1.12.2 Comparaison avec la décalcification en eau déminéralisée

Selon Carde [Carde, 1996], la cinétique d'altération par le  $NH_4NO_3$  est cent fois plus rapide que celle à l'eau déminéralisée. Il a aussi montré expérimentalement qu'il y a une grande similitude entre l'essai de dégradation par l'eau pure et celle par la dégradation à la solution de  $NH_4NO_3$  (figure 1.46). À part la grande différence de temps, les profondeurs dégradées à même quantité de calcium lixiviée sont sensiblement proches.

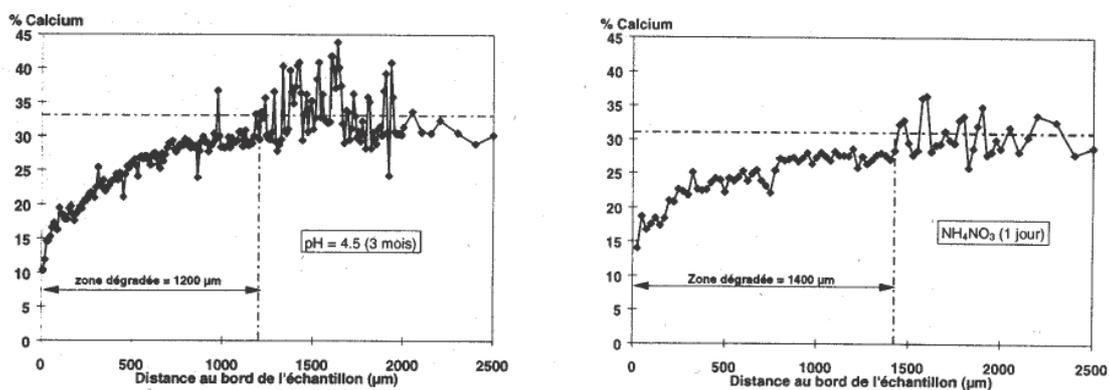


Figure 1.46. Profils en calcium au MEB d'une pâte de ciment CEM I à E/C =0.5 [Carde et al, 1996]

La décalcification par le  $NH_4NO_3$  arrache le calcium des C-S-H même si le rapport  $Ca / Si$  est proche de 0.1 et elle maintient le  $Si$ , ce qui préserve la structure du matériau alors que l'eau enlève une quantité croissante de silice dès que le rapport  $Ca / Si$  chute en dessous de 1 [Tomas, 2004].

La concentration de calcium en solution peut augmenter jusqu'à 22 mol/m<sup>3</sup> quand l'équilibre dissolution-précipitation est atteint dans le cas de lixiviation simple. Par contre, dans le cas d'utilisation d'une solution de nitrate d'ammonium, et pour avoir l'équilibre chimique, il faut que la concentration de calcium soit très importante dans la solution. Par exemple, en utilisant

une solution de nitrate d'ammonium d'une concentration de 6 mol/l, l'équilibre dissolution-précipitation est atteint lorsque la concentration en calcium approche de 2730 mol/m<sup>3</sup> [Tognazzi, 1998, Heukamp et al, 2003]. Cette concentration accélère non seulement le processus de dissolution de la portlandite mais aussi le processus de diffusion du calcium vers l'environnement à cause de la grande différence de l'activité en calcium entre la solution interstitielle et l'environnement [Nguyen, 2005].

### 1.12.3 Retrait de décalcification

Les changements dimensionnels d'une pâte de ciment pendant la décalcification sont un sujet qui n'a pas été vraiment beaucoup étudié, pourtant la stabilité de volume du béton est une propriété importante au niveau performance.

Feldman et Ramachandran [Feldman et Ramachandran, 1989] ont trouvé que la lixiviation d'une pâte de ciment provoque une expansion initiale suivie par un retrait. Ils ont attribué l'expansion à la relaxation de la pâte à cause de la dissolution de la portlandite, et le retrait était attribué à l'enlèvement des ions  $Ca^{2+}$  des liaisons  $Ca-O$  dans les couches des  $C-S-H$ .

Par contre, Chen [Chen, 2005] au cours d'une étude de lixiviation sur plusieurs compositions de pâtes de ciment, n'a pas observé d'expansion, et trois étapes distinctes étaient remarquées (figure 1.47). Il existe tout d'abord un retrait initial juste après le contact avec la solution de  $NH_4NO_3$ . Une fois le rapport  $Ca/Si$  descendu en dessous de 2, un palier de retrait est observé, palier qui continue jusqu'à un rapport  $Ca/Si$  proche de 1.2. Avec la poursuite de décalcification des  $C-S-H$ , et quand le rapport  $Ca/Si$  descend en dessous de 1.2, un retrait important est alors mesuré (0.8% d'un retrait radial pour des disques de pâte de  $C_3S$  d'une épaisseur de 0.8 mm).

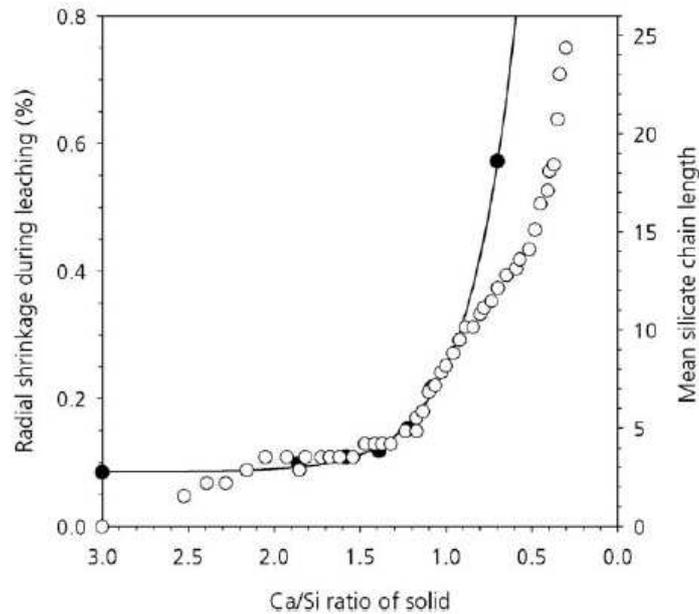


Figure 1.47. Retrait radial d'une pâte de  $C_3S$  pendant la décalcification en solution de nitrate d'ammonium (○) et la longueur de la chaîne de silice (●) [chen, 2005]

L'arrachement des ions de  $Ca$  de la couche intermédiaire de  $C-S-H$  crée un excès de charges négatives qui est équilibré rapidement par la formation de groupes de  $Si-OH$ .

Les groupes au voisinage de  $Si-OH$  se condensent ensemble selon l'équation suivante :



ce qui allonge la longueur de la chaîne. Quelques unes de ces liaisons de siloxane forment des ponts entre les surfaces voisines, tendant ainsi à les rapprocher et conduisant au retrait [Chen, 2005].

## Conclusion

L'analyse bibliographique montre que la carbonatation des matériaux cimentaires sous température est un sujet qui est très peu traité. Il existe un manque dans ce domaine en ce qui concerne l'évolution de la microstructure, les propriétés de transport et le comportement mécanique uniaxial et triaxial sous température.

Il apparaît également que les études de lixiviation n'abordent pas le cas de sollicitations couplées, comme par exemple une lixiviation et une carbonatation. Ceci rend très difficile l'interprétation des éventuels effets d'un tel couplage sur les matériaux cimentaires.

Les données de la littérature parlent souvent des études menées sur un ciment Portland. Par contre, pour le ciment classe « G » utilisé dans ce travail, il n'y a pas assez de données expérimentales, notamment sous l'effet d'un couplage thermo-chimique.

Les besoins en recherche et développement restent importants pour caractériser l'effet du CO<sub>2</sub> et des dégradations chimiques sur le comportement mécanique multiaxial et sur les propriétés de transport d'un ciment pétrolier sous température.

Ceci nécessite donc d'entreprendre une campagne expérimentale pour effectuer des essais de carbonatation et de lixiviation sous température en laboratoire, puis de réaliser des essais mécaniques et hydrauliques dans différentes conditions. L'analyse des résultats nous permettra d'étudier la durabilité du ciment de forage, et de contribuer à la résolution des problèmes liés au stockage géologique de CO<sub>2</sub>.



## **Chapitre 2**

### **Dispositifs expérimentaux et protocoles de réalisation d'essais**



Dans le but d'étudier la durabilité du ciment des forages face à la carbonatation et à la lixiviation dans le cadre d'un projet du stockage géologique de CO<sub>2</sub>, une campagne expérimentale est nécessaire pour simuler les conditions des puits sur des échantillons représentatifs dans le laboratoire.

Nous expliquons dans ce chapitre le processus de fabrication des échantillons, et les conditions de conservation pendant la maturation, la carbonatation et la lixiviation selon des protocoles définis par TOTAL. Nous présentons aussi la manipulation utilisée pour effectuer les différents tests sur le matériau cimentaire sain, carbonaté et lixivié, il s'agit des essais de porosité, micro-indentation, perméabilité et des essais mécaniques multiaxiaux, avec le protocole de réalisation de chacun de ces tests.

## 2.1 Protocole de fabrication

L'étude est menée sur un ciment classique utilisé dans le domaine pétrolier (ciment classe G). La composition minéralogique du ciment étudié est détaillée dans le tableau 2.1.

Spécifications chimiques	pourcentage
Mgo %	2.3
SO <sub>3</sub> %	2.5
Perte au feu %	0.8
Matériau insoluble %	0.08
C <sub>3</sub> S %	60.6
C <sub>3</sub> A %	2.3
Teneur t totale d'alcali Na <sub>2</sub> O équivalent %	0.5
SiO <sub>2</sub> %	21.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	3.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	4.07
CaO %	63.51
MnO %	0.05
TiO <sub>2</sub> %	0.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0.43
K <sub>2</sub> O %	0.52
Na <sub>2</sub> O %	0.16
C4AF + 2 C3A %	16.9

Tableau 2.1. Composition minéralogique du ciment classe « G » utilisé dans cette étude

Selon les critères de l'API (tableau 1.1), on trouve alors que l'analyse minéralogique de notre ciment répond aux critères du ciment classe G Haute Résistance aux Sulfates.

Les échantillons de pâte de ciment étaient fabriqués dans notre laboratoire en se basant sur une composition fournie par TOTAL et représentative d'une classe de pâte de ciment tout à fait classique.

Le tableau 2.2 présente la composition de la pâte de ciment.

Deux adjuvants, respectivement un dispersant (D80 : dispersant liquide à base de polynaphtalène et sulphonate de sodium de marque Schlumberger®) et un anti-moussant (D175 : antimoussant à base de silicone de marque Schlumberger®), sont utilisés dans la mise en œuvre du matériau. Ciment et adjuvants sont fournis également par TOTAL.

<b>Composant</b>	<b>Quantité (Kg/m<sup>3</sup>)</b>
Ciment classe G (Dispersé net 1.90)	1308.3
Eau	578.5
D175 (antimoussant)	5.2
D 80 (dispersant)	8.1
Eau/Ciment	44%

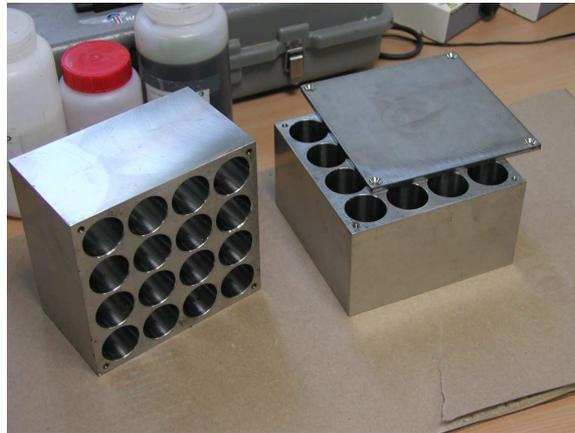
*Tableau 2.2. Composition de la pâte de ciment.*

### **2.1.1 Composants et équipement nécessaires pour la fabrication des échantillons en pâte de ciment**

Afin de fabriquer les échantillons utilisés dans cette étude, les éléments suivants étaient requis :

- Ciment classe G.
- D175 : antimoussant à base de silicone de marque Schlumberger.
- D80 : dispersant liquide à base de polynaphtalène et sulphonate de sodium de marque Schlumberger.
- Eau potable.
- Un malaxeur équipé d'une cuve de 20 litres

- Des moules spéciaux (6) en acier inoxydable (figure 2.1) ont été conçus et fabriqués par le LML pour éviter la phase de carottage à température ambiante.
- Table de vibration classique pour minimiser la teneur en air occlus des ciments après malaxage à vitesse haute.



*Figure 2.1. Moules spéciaux en acier inoxydable*

Afin d'avoir des échantillons représentatifs d'un même matériau, l'ensemble des éprouvettes ont été coulées en une seule gâchée.

96 éprouvettes de diamètre  $\varnothing = 36$  mm et de hauteur 100 mm sont obtenues en une seule gâché (9,8 litre de ciment) dont on fabrique ultérieurement 210 échantillon ( $\varnothing 20$ , H 22 mm). En plus, 18 éprouvettes normalisées (EN 196-1)  $20 \times 20 \times 160$  mm<sup>3</sup> ont aussi été fabriquées, servant pour les mesures de retrait.

### **2.1.2 Conditions de mise en œuvre**

Le protocole de mise en œuvre du ciment se déroule de la façon suivante :

- mélange eau + adjuvant 1 (anti-mousse D175 qui est en phase aqueuse) dans la cuve du malaxeur. L'ajout de cet adjuvant vise à minimiser la quantité d'air occlus dans la pâte de ciment,
- mise en route du malaxeur en vitesse lente,
- ajout adjuvant 2 (dispersant D80 qui est en phase aqueuse aussi) pour empêcher les grains de ciment de s'agglomérer entre eux,
- introduction ciment : durée estimée nécessaire entre 3 et 6 min pour permettre au ciment de se mélanger au fur et à mesure avec l'eau,
- malaxage vitesse lente pour assurer une meilleur homogénéisation du mélange : 3 min,

- repos pour raclage fond de cuve : 1 min,
- malaxage vitesse rapide pour cisailer des éventuels grains agglomérés dans le mélange: 10 min,
- vibration à la table vibrante pour chasser l'air occlus dans le mélange: 45 secondes dans le bol de malaxage,
- retrait de la mousse en partie supérieure,
- coulage dans les moules,
- vibration 10 secondes des moules sur la table vibrante pour chasser l'air occlus pendant le coulage.

Ensuite, les moules ont été placés dans des cocottes remplies d'eau déminéralisée saturée en chaux puis les cocottes sont mises dans une étuve régulée à 90°C, la durée de conservation en moule est de 72 h.

Après le démoulage, les éprouvettes ont été remises dans l'eau déminéralisée saturée en chaux à 90°C pendant un mois. A la suite de la maturation, le diamètre des éprouvettes a été réduit de 36 à 20 mm, cet usinage a été effectué par tournage, puis elles ont été coupées à des longueurs de 22 mm avec une scie à fil disponible dans notre laboratoire. Nous avons obtenu donc 210 échantillons ( $\varnothing$  20, H 22 mm) sur lesquels nous avons mené les essais pour cette étude.

Rappelons que la durée de conservation (ou de cure) de toutes les éprouvettes, de 1 mois dans l'eau déminéralisée saturée en chaux, sous une température de 90°C, a été adoptée pour obtenir une stabilisation des propriétés mécaniques et une hydratation quasi complète des échantillons de ciment. Afin de vérifier qu'un mois de cure est suffisant, le retrait endogène et l'évolution du poids étaient mesurés (voir paragraphe 2.2.3).

### **2.1.3 Composition pour 12 litres de pâte de ciment**

Dans le tableau 2.3, nous montrons les quantités des composants utilisés pour fabriquer 12 litres de pâte de ciment.

<b>Composant</b>	<b>Quantité</b>
Ciment classe G	15 699 g
Eau	6 942 g
D175 (antimoussant)	62,1 g
D 80 (dispersant)	97,3 g
Masse totale	22 800 g
Volume total théorique	11 989 ml
Densité théorique	1,902
Densité mesurée lors de la fabrication	1,9

*Tableau 2.3. Composition pour 12 litres de pâte de ciment.*

On remarque que la densité théorique est très proche de celle mesurée lors de la fabrication. Ceci signifie donc que le dosage était assez précis.

A la fin de la période de maturation (1 mois dans l'eau déminéralisée saturée en chaux à 90°C), nous avons effectué des essais indicatifs sur la pâte de ciment durcie, ces essais sont : la mesure de la masse volumique, la porosité et le retrait.

Nous présentons par la suite les protocoles de réalisation de ces essais avec les résultats obtenus pour notre pâte de ciment.

## **2.2 Essais indicatifs sur pâtes durcies**

### **2.2.1 Mesure de la porosité**

#### 2.2.1.1 Protocole de réalisation de l'essai

Le but de cet essai est de suivre l'évolution de la porosité à l'eau avec la carbonatation et aussi avec la lixiviation, car c'est un indice important du changement de microstructure.

Les équipements nécessaires sont:

- une cloche avec une pompe à vide (figure 2.2),
- deux étuves réglées à 90°C et à 105°C.



Figure 2.2. Cloche avec la pompe à vide.

Pour chaque échéance (de carbonatation de ou de lixiviation), un échantillon est prélevé et pesé. Nous le saturons sous vide dans la cloche jusqu'à la stabilisation du poids.

La saturation sous vide dans la cloche sert à accélérer la chasse de l'air occlus dans les pores et à diminuer le temps nécessaire pour avoir une saturation complète.

Ensuite, cet échantillon est soumis au séchage dans l'étuve à 90°C jusqu'à la stabilisation du poids et puis à 105°C.

La porosité est définie comme suit :

$$\emptyset = \frac{V_v}{V} \quad (2.1)$$

$V_v$  : le volume des pores dans l'échantillon,  $V_v = P_{\text{saturé}} - P_{\text{sec}}$

$V$  : le volume total de l'échantillon

La figure 2.3 présente un exemple de l'évolution du poids d'un échantillon durant le test de porosité. On remarque que la pente de la courbe diminue avec le temps, pendant la saturation et aussi pendant le séchage. La non linéarité de cette courbe est tout à fait normale et reflète la présence de plusieurs tailles de pores avec différents degrés de connectivité.

On peut également distinguer trois points sur cette figure :

- le point « 1 » qui présente la fin de saturation du fait de stabilisation de poids ( $P_{\text{saturé}}$ ),
- le point « 2 » qui présente la fin de séchage à 90°C ( $P_{\text{sec}}$  pour la mesure de la perméabilité à 90°C),
- le point « 3 » qui présente «  $P_{\text{sec}}$  » lors de la mesure de la perméabilité à 105°C.

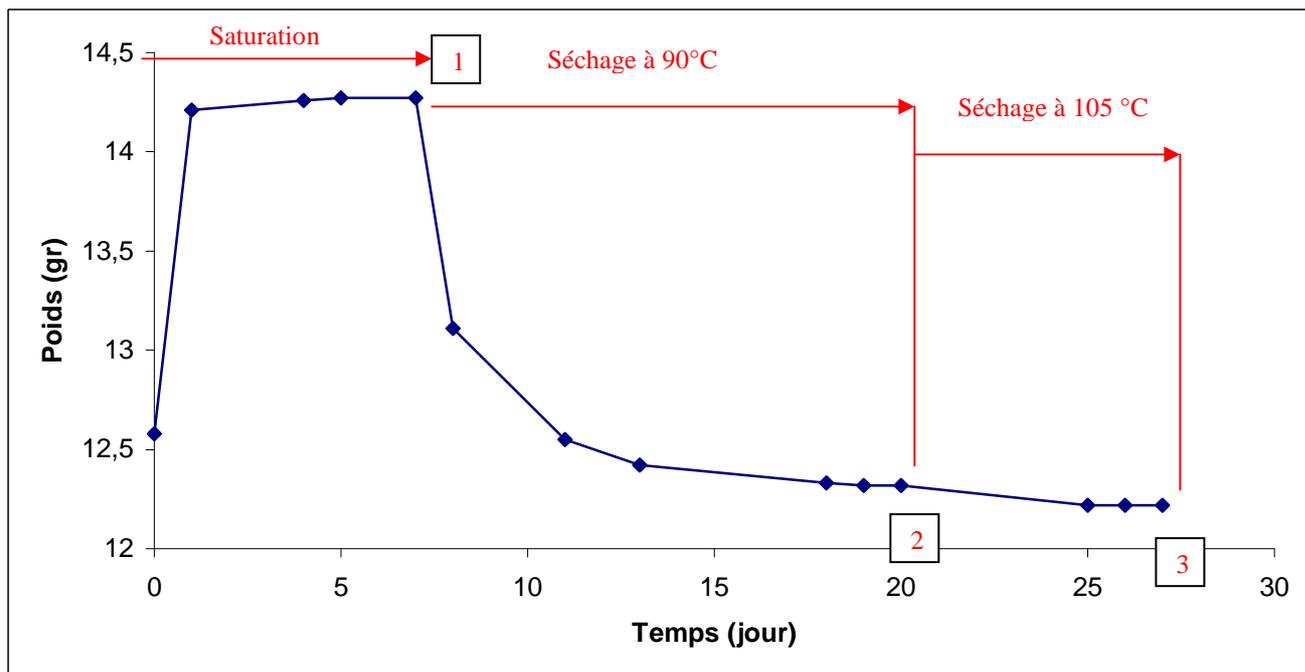


Figure 2.3. Évolution du poids d'un échantillon pendant le test de porosité.

A la fin de la maturation, la porosité d'un échantillon témoin était mesurée à 90°C et 105°C.

Les résultats obtenus pour un échantillon sain âgé d'un mois étaient :

$\Phi = 35.16\%$  pour un séchage à 90°C,

$\Phi = 36.7\%$  pour un séchage à 105 °C.

Ces valeurs sont tout à fait logique pour une pâte de ciment fabriqué avec un rapport E/C = 0.44 et elles sont en concordance avec des anciens résultats de porosité effectué dans notre laboratoire sur le même type de ciment et dans les mêmes conditions.

La porosité était également mesurée durant la carbonatation et la lixiviation pour des différentes échéances pour comparer son évolution par rapport à l'état initiale.

### 2.2.2 Mesure de la masse volumique apparente saturée

Ce test a pour but de vérifier que l'homogénéité des échantillons n'est pas trop compromise par la vibration.

Pour déterminer la masse volumique des échantillons (H=22,  $\Phi=20$  mm) une pesée hydrostatique est réalisée pour tous les échantillons à l'âge d'un mois dans l'eau chaude (environ 90°).

Figure 2.4 présente les équipements utilisés pour cet essai. Il s'agit d'une balance hydrostatique attaché en bas d'un tamis immergé partiellement dans un seau placé sur une

plaque chauffante. Cette dernière est équipée d'un régulateur pour assurer une température d'eau proche de 90°C.

Le principe de cet essai est de peser chaque échantillon deux fois, une fois dans l'air et une deuxième fois dans l'eau. On peut alors calculer la masse volumique ( $\rho$ ) à partir de la loi suivante :

$$\rho = \rho_e \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (2.2)$$

$m_1$  : le poids dans l'air

$m_2$  : le poids dans l'eau

$\rho_e$  : Masse volumique de l'eau (1kg/m<sup>3</sup>)

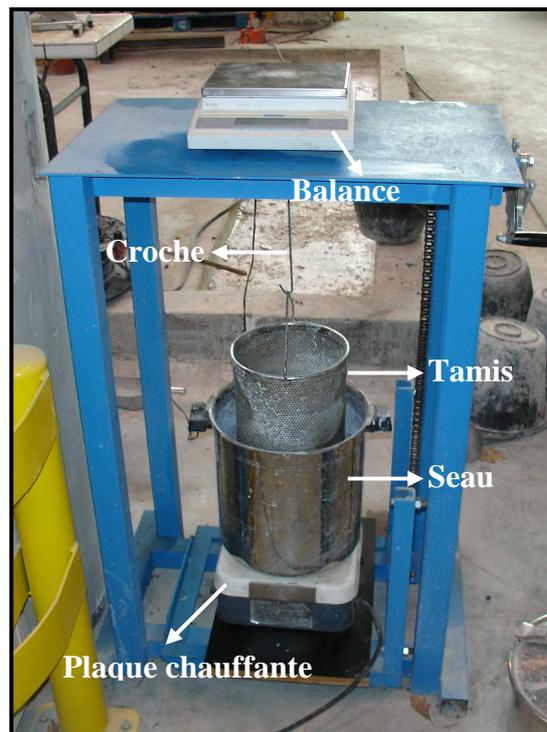


Figure 2.4. Équipements de la pesée hydrostatique

Les mesures de la masse volumique apparente des échantillons sont présentées graphiquement sur la figure 2.5.

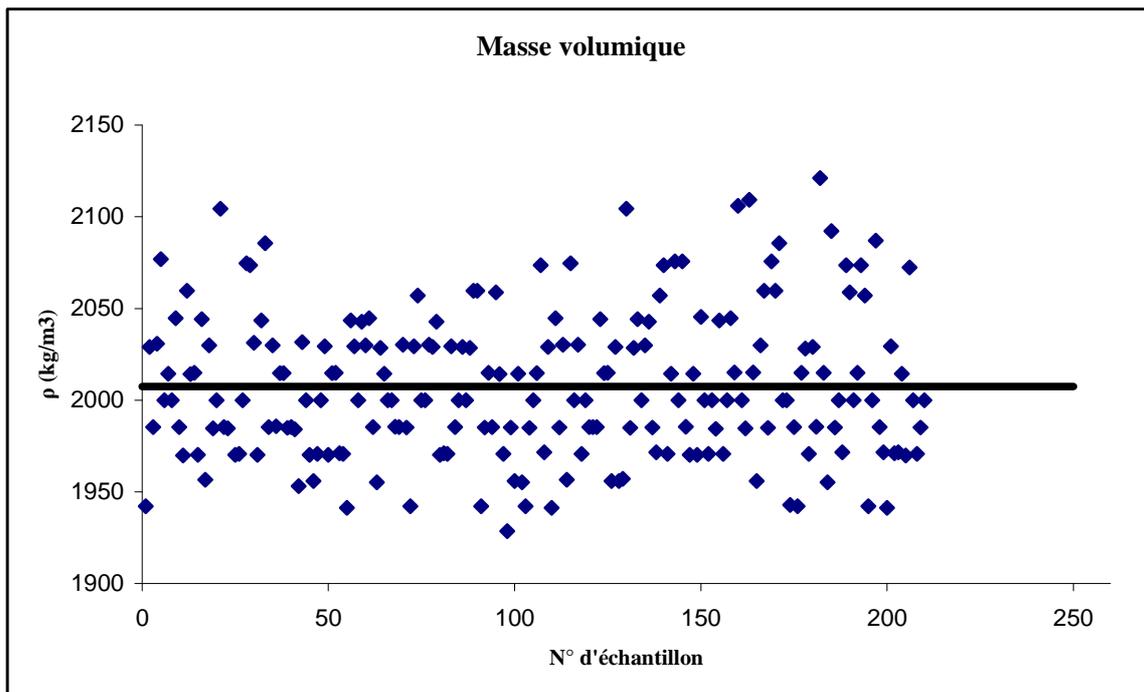


Figure 2.5. Valeurs de la masse volumique obtenues pour les échantillons ( $H=22$ ,  $\Phi= 20$  mm)

Pour analyser les résultats de la masse volumique, un calcul statistique a été fait.

Le tableau 2.4 présente la moyenne de la masse volumique ainsi que l'écart maximal possible.

	Masse volumique [kg/m <sup>3</sup> ]
<b>moyennes</b>	2007.5
<b><math>\Delta\rho_{\max}</math></b>	112
<b>Variation</b>	5.6%

Tableau 2.4. Moyenne de masse volumique des échantillons et sa variation.

Les résultats obtenus montrent une variation relativement faible, l'homogénéité des échantillons est globalement satisfaisante. On remarque également que la moyenne des masses volumiques mesurée à l'état durci (2007.5 kg/m<sup>3</sup>) est un peu plus élevée que la densité théorique mesurée avant la maturation (1900 kg/m<sup>3</sup>). Ceci est à cause de l'hydratation des composants du ciment qui conduit à la diminution de volume, tout en gardant la même masse. La différence de volume (les pores) est remplie par de l'eau (puisque dans notre cas c'est une hydratation sous l'eau).

### 2.2.3 Mesure de retrait ou de gonflement

Il s'agit d'évaluer le retrait ou le gonflement, que provoque le ciment étudié sur des échantillons  $2 \times 2 \times 16 \text{ Cm}^3$ .

Les 18 éprouvettes  $2 \times 2 \times 16 \text{ Cm}^3$  sont munies à leurs deux extrémités de plots de retrait en laiton. Les plots sont vissés au moule au moment de la mise en place de la pâte de ciment puis désolidarisés du moule avant le démoulage.

Nous utilisons un déformètre équipé d'un comparateur (figure 2.6) pour mesurer la variation de longueur des éprouvettes par rapport à ses longueurs à un temps  $t_0$  pris pour origine (le démoulage). Une tige de 160 mm de longueur doit permettre de régler le zéro du déformètre. Cette tige est en Invar de façon à ce que les variations de température qu'elle peut connaître au cours de la manipulation n'entraînent pas de modification appréciable de sa longueur.

Au moment de la mesure, le comparateur est mis au zéro sur la tige étalon en Invar de longueur

$L = 160 \text{ mm}$ . Soit  $dl(t)$  la valeur lue sur le comparateur au temps  $t$ ; l'éprouvette a une longueur au temps considéré :

$$l = L + dl(t) \quad (2.3)$$

Soit  $l(t_0)$  la longueur de l'éprouvette au temps  $t_0$  choisi d'origine. En général, cette origine est prise au moment du démoulage, 24 h après la confection des éprouvettes. La variation de longueur au temps  $t$  sera :

$$\Delta l(t) = l(t) - l(t_0) = dl(t) - dl(t_0) \quad (2.4)$$

La variation relative de longueur est généralement désignée par  $\varepsilon$  et a pour expression :

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta l(t)}{l(t_0)} = \frac{dl(t) - dl(t_0)}{l(t_0)} \quad (2.5)$$

Lorsque les éprouvettes sont conservées dans l'air,  $\Delta l(t)$  est généralement négatif et l'on parle alors de retrait de l'éprouvette. Lorsque l'éprouvette est conservée dans l'eau,  $\Delta l(t)$  peut être positif : il y a alors gonflement.

L'évolution de poids des éprouvettes prismatiques conservées dans des conditions identiques aux éprouvettes cylindriques est également suivie pendant la maturation de ciment (figure 2.7).



Figure 2.6. Déformètre



Figure 2.7. Mesures de la longueur et du poids

Toutes les éprouvettes étaient conservées dans l'eau saturée en chaux à 90°C dans un bac étanche.

Une seule éprouvette est sortie de l'eau chaque fois pour effectuer les mesures de poids et de la longueur et puis elle est retournée dans le bac et ainsi de suite.

Les figures 2.8 et 2.9 montrent les résultats obtenus en termes de retrait et d'évolution du poids des éprouvettes à partir du moment de démoulage et jusque le commencement de la carbonatation. Chaque valeur sur les deux courbes présente la moyenne pour les 18 prismes.

On constate une stabilisation après environ 15 jours de maturation. Cette stabilisation montre que l'hydratation est quasiment complète : le choix d'un mois de cure est donc tout à fait suffisant avant de commencer les essais chimiques et mécaniques.

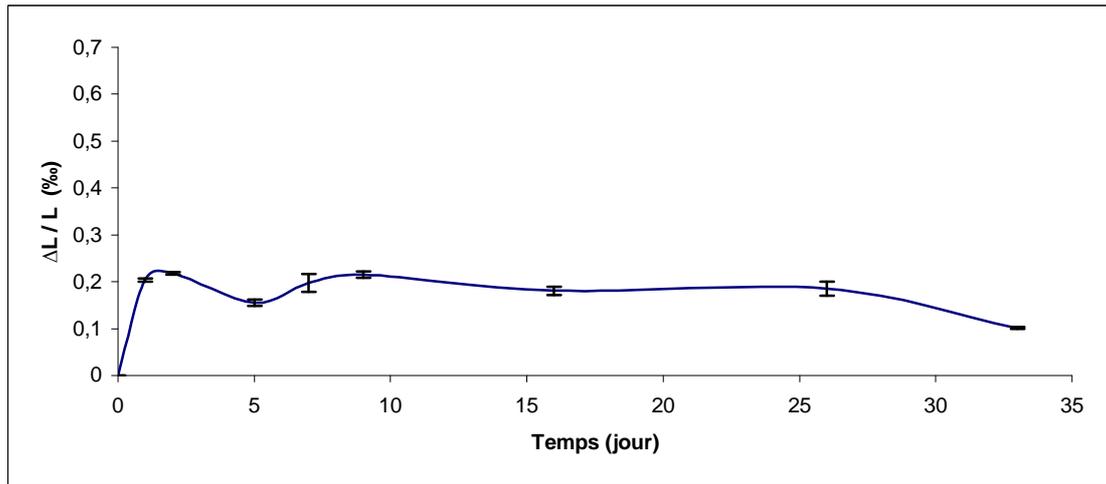


Figure 2.8. Evolution de la longueur pendant la maturation

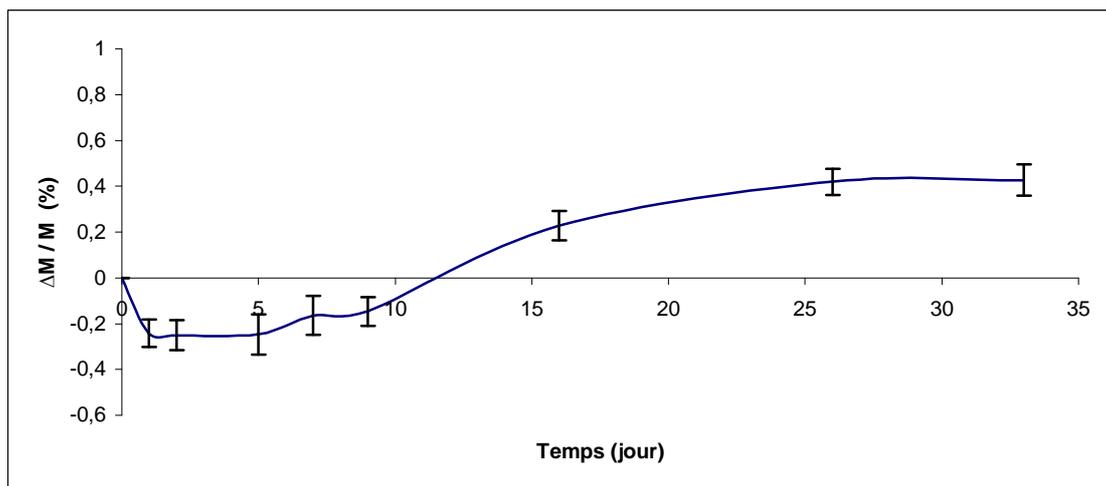


Figure 2.9. Evolution de poids pendant la maturation

Après avoir fini la phase de maturation avec les essais indicatifs sur la pâte de ciment durcie, les échantillons étaient subis aux sollicitations physico-chimiques, mais avant d'aborder cette étape, nous allons parler tout d'abord des protocoles des essais mécaniques et hydrauliques effectués sur les éprouvettes saines, carbonatées et lixiviées. Nous commençons par les essais triaxiaux avec la perméabilité et puis la micro-indentation.

## 2.3 Essai mécanique multiaxial

### 2.3.1 Dispositifs expérimentaux

Le dispositif expérimental des essais triaxiaux, développé par notre laboratoire, est présenté sur la figure 2.10 (a, b et c). Celui-ci se compose de :

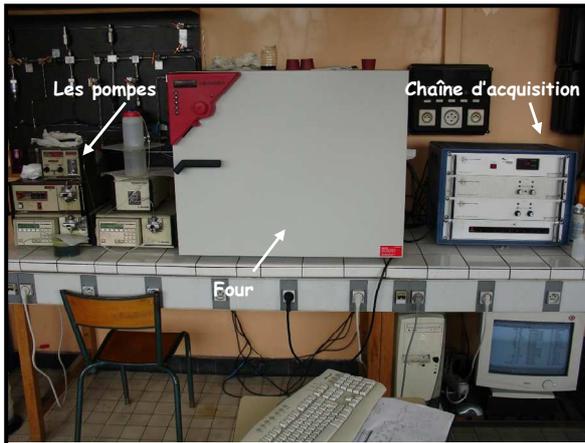
- une cellule triaxiale autonome autocompensée,
- une étuve,
- trois pompes Gilson pour l'application du confinement, du déviateur et pour l'injection du fluide interstitiel,
- une chaîne d'acquisition.

Avec une forte pression de confinement, le piston est soumis à une force axiale ascendante. Cette force peut être importante et doit être équilibrée par une force axiale extérieure. Ceci est le cas dans une cellule classique.

Par contre, dans une cellule autocompensée (comme celle qu'on utilise dans notre laboratoire), la pression de confinement est ramenée dans une chambre dans le chapeau de la cellule « chambre autocompensée » dont la section agissant sur le piston est égale à la section du piston. La force axiale appliquée sur le piston est ainsi compensée par celle imposée dans la chambre autocompensée.

Nous utilisons une étuve de marque Binder<sup>®</sup>, équipé d'un ventilateur pour homogénéiser la distribution de la chaleur à l'intérieur de l'étuve, et d'un régulateur électronique de température. Ce type d'étuve permet d'avoir une précision de température de l'ordre de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les pompes Gilson peuvent monter la pression jusque 600 bar, elles sont capable d'injecter (mais pas retirer) le fluide à une vitesse de 0.0005 jusque 5 ml/min.

Ces pompes sont munies des capteurs de pression électroniques internes. Par contre, nous utilisons pour l'acquisition des données des capteurs de pressions indépendants, situés à l'extérieur de l'étuve. Ils sont attachés directement avec la cellule et liés électroniquement avec la chaîne d'acquisition.



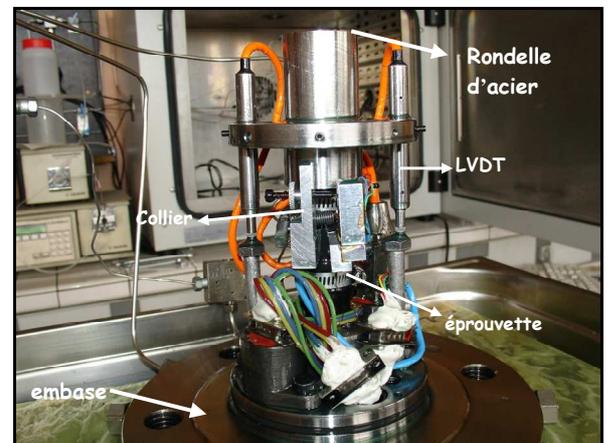
a. Ensemble de dispositif pour les essais triaxiaux



b. Trois pompes Gilson



c. Cellule triaxiale dans l'étuve



d. Éprouvette instrumentée

Figure 2.10. Dispositifs expérimentaux pour la réalisation de l'essai triaxial et de la perméabilité.

Les déformations axiales sont mesurées par des LVDT directement à l'intérieur de la cellule, car la réalisation des essais se passe à  $90^{\circ}\text{C}$ , à cette température il n'était pas possible de suivre les déformations de l'éprouvette par un simple collage de jauges.

Par ailleurs, nous utilisons un collier spécial afin de pouvoir suivre les déformations latérales. Les déformations axiales sont obtenues directement par la connaissance du déplacement à l'aide des LVDT. Cependant, l'obtention des déformations radiales nécessite l'étalonnage du collier. En effet, celui-ci est muni d'une lame sur laquelle est collée des jauges (quatre pour former un pont complet) et dont le mouvement, en flexion, est imposé par les déformations radiales de l'éprouvette. En d'autres termes, le collier donne les déformations par une réponse en flexion qu'il faut transformer en déplacement radial par l'étalonnage.

La figure 2.10 (d) montre la disposition des LVDT et du collier sur une éprouvette à l'intérieur de la cellule pour les mesures des déformations : l'éprouvette est d'abord mise dans une jaquette en Viton<sup>®</sup> et placée sur l'embase inférieure de la cellule triaxiale, le collier est ensuite placé autour de l'éprouvette, puis les deux LVDT, par le biais de la rondelle d'acier, sont solidarisés à l'éprouvette.

### 2.3.2 Protocoles de réalisation d'essais

Dans le but de réaliser une campagne expérimentale rigoureuse, un même protocole est suivi pour la réalisation de tous les essais. Celui-ci se compose des étapes suivantes en ce qui concerne les essais mécaniques à court terme :

- placement de l'éprouvette, préservée à 90°C dans l'enceinte climatique, dans une jaquette en Viton<sup>®</sup> puis dans la cellule triaxiale,
- mise en place du collier et des LVDT, et leur vérification,
- remplissage de la cellule triaxiale par de l'huile de confinement et sa refermeture,
- installation de la cellule dans le four à 90°C
- attente de l'homogénéisation de la température dans l'ensemble de l'appareillage pendant 24 heures
- application du confinement,
- injection du fluide interstitiel à 2,5 MPa et mesurer la perméabilité après avoir eu un régime permanent,
- refermeture de la vanne de sortie du fluide d'injection pour l'établissement d'une pression interstitielle homogène (de 2,5 MPa),
- et enfin, application du chargement déviatorique.

Notons que pour les essais à long terme [fluage, couplé (fluage avec dégradation chimique)] les mêmes étapes précédentes étaient suivies, sauf que dans ce cas, la perméabilité n'était pas mesurée durant le test, une contrainte déviatorique constante était appliquée durant le test égale à 50% de la résistance à la rupture.

La figure 2.11 montre une courbe expérimentale obtenue lors de réalisation d'un essai triaxial. L'application de cycle charge-décharge nous permettra de mesurer les paramètres élastiques du matériau testé (module de Young, coefficient de poisson).

Notons que la vitesse d'injection appliquée par la pompe Gilson est de 0,1 ml/min, ce qui vaut une vitesse moyenne pour le piston ( $\Phi 68$  mm) qu'on utilise dans notre cellule égale à 0.012mm/min.

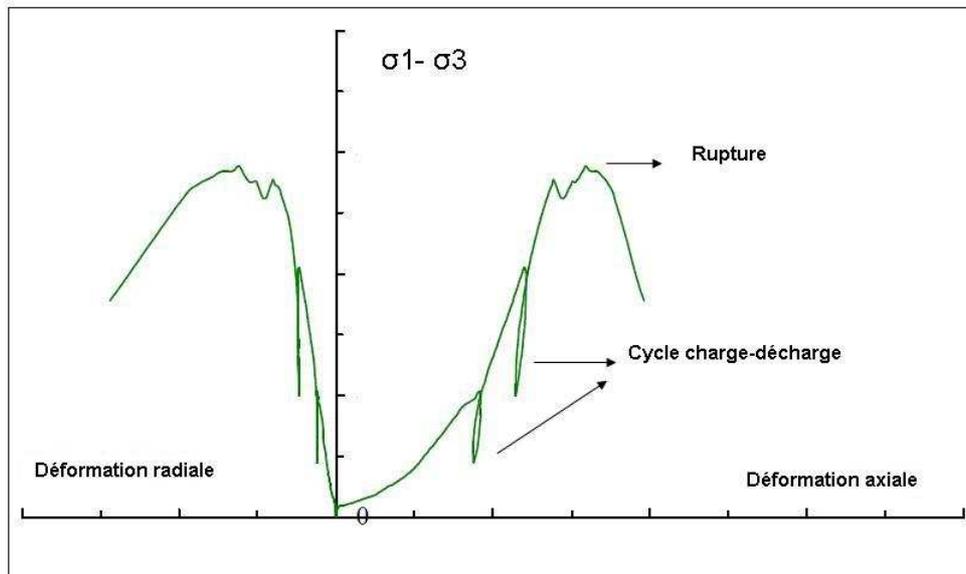


Figure 2.11. Courbe expérimentale obtenue d'un essai triaxial

## 2.4 Perméabilité - protocole de mesure

Nous avons effectué les mesures de perméabilité en fonction de la pression de confinement et de la dégradation physico-chimique. La perméabilité est toujours mesurée avant le début de la phase déviatorique. Elle est obtenue après dépouillement par l'application de la loi de Darcy qui suppose, en plus d'un milieu poreux saturé et d'un écoulement laminaire, qu'il n'y ait pas d'interaction physico-chimique entre le fluide percolant et le milieu poreux. Notons que le fluide utilisé pour la mesure de la perméabilité est l'eau déminéralisée.

La perméabilité est mesurée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{Q}{A} = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{K}{\mu} \quad (2.6)$$

Où K est la perméabilité intrinsèque (m<sup>2</sup>) [rappelons que 1m<sup>2</sup>=10<sup>+12</sup> darcy],

Q : le débit volumique (m<sup>3</sup>/sec),

A : la section de l'éprouvette,

$dP/dx$  : le gradient de pression (2.5 MPa / 22 mm dans notre cas),

$\mu$  : la viscosité dynamique du fluide (0.000315 Pa.S pour l'eau à 90°C°).

La perméabilité était mesurée après avoir obtenu un régime permanent, c'est-à-dire avoir un débit constant au cours du temps. Le temps nécessaire pour avoir ce régime permanent peut varier de quelques heures jusque plusieurs jours selon l'état de l'échantillon (sain, carbonaté partiellement ou complètement, lixivié partiellement ou complètement) et aussi selon la pression de confinement appliquée. Plus le confinement est élevé, plus nous avons besoin de temps pour avoir un débit stable.

Après le montage de l'échantillon dans la cellule, cette dernière est montée dans un four réglé à 90°C. Une période de 24 heures est nécessaire pour homogénéiser la température dans la cellule, ensuite, la pression de confinement est appliquée et puis une pression interstitielle de 2.5 MPa pour tous les essais. Une fois la pression interstitielle appliquée, l'aval de l'échantillon est mis à

Pression atmosphérique ; on commence à mesurer avec le temps le poids d'eau collectée dans un flacon attaché à la sortie de l'échantillon.

La figure 2.12 présente un exemple d'un essai de perméabilité effectué dans cette étude, on remarque sur la courbe une augmentation de débit au bout d'environ 10 heures d'essai, quelques points de mesures sont ensuite nécessaires pour assurer la stabilisation du débit qui correspond à la pente de la courbe.

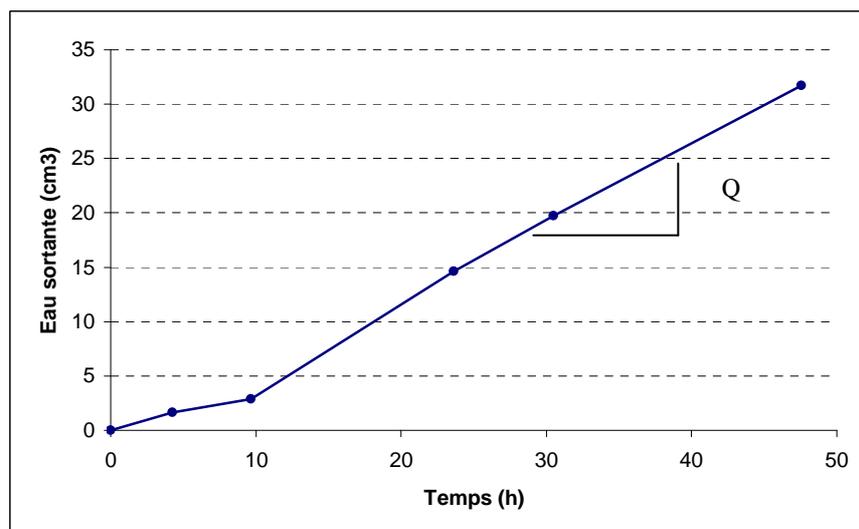


Figure 2.12. Évolution du débit avec le temps dans un essai de perméabilité.

## 2.5 Micro-indentation

Nous utilisons dans notre laboratoire le system de micro-indentation MICROPE<sup>®</sup> (figure 2.13). Ce système est simple à utiliser, rapide et totalement automatisé (application de charge-décharge, acquisition des graphique et traitement et des donnés). Il se compose d'un bâti de chargement, d'une chaine d'acquisition et un d'un ordinateur. Le moteur associé au piston mobile permet d'appliquer une vitesse de chargement très faible (jusque 1 $\mu$ m/min). La charge est mesurée par un capteur de force et les déplacements par deux LVDT fixés directement sur le support de l'indenteur.

L'appareil permet d'installer plusieurs diamètres d'indenteur circulaire plat (0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 2 et 4 mm) dont nous avons adopté l'indenteur de diamètre 1 mm pour réaliser nos essais (figure 2.14). Plus le diamètre est grand, plus les résultats sont précis mais par contre moins de points de tests sont possibles car il faut respecter certaine distance entre ces points selon le diamètre utilisé (normalement 4 à 5 fois le diamètre d'indenteur).



Figure 2.13. System d'indentation MICROPE<sup>®</sup>

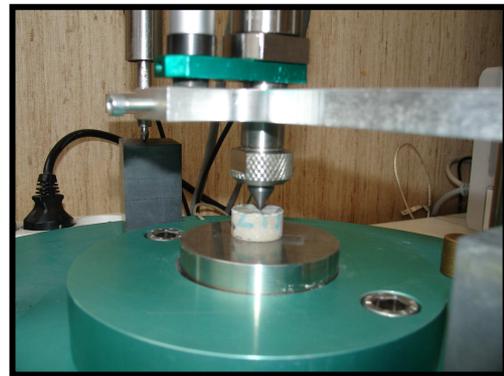


Figure 2.14. Échantillon sous l'indenteur de 1mm

Pour effectuer cet essai, nous coupons l'échantillon ( $\Phi$ 20, H 22 mm) au milieu, parallèlement à ses deux surfaces. Après le traitement de la nouvelle surface (polissage), on trace deux axes, sur lesquels on détermine nos points de test (figure 2.15).

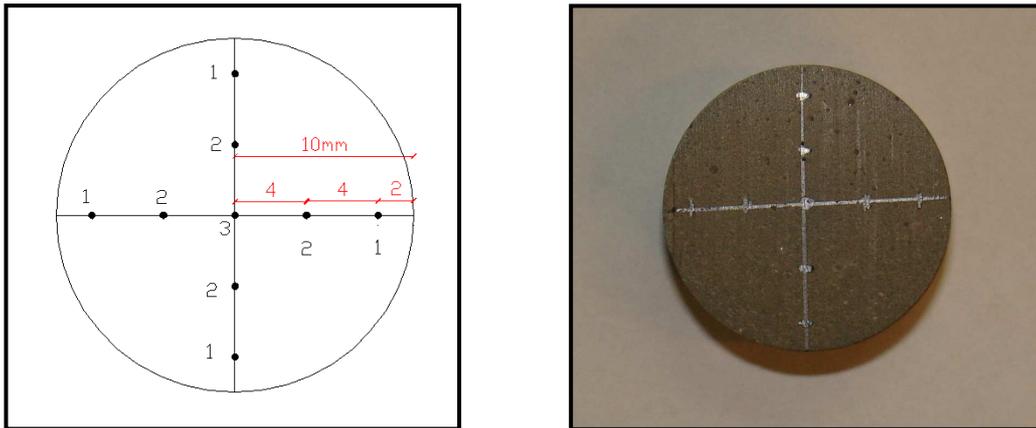


Figure 2.15. Points de mesure choisis sur l'échantillon

La valeur moyenne de module de Young est calculée pour les points qui portent le même numéro et qui sont à la même distance du centre du cercle.

Il importe de signaler que le parallélisme entre les deux surfaces est une condition très importante pour avoir des bons résultats dans ce test. Dans ce but, nous utilisons une polisseuse composée d'un disque tournant avec un papier de verre collé sur sa surface. L'échantillon est monté dans un moule spécial et posé sur le disque tournant, la rectification est appliquée sur les deux surface d'échantillon, le parallélisme est vérifié à l'aide d'un pied à coulisse.

La figure 2.16 montre la polisseuse disponible dans notre laboratoire.



Figure 2.16. Polisseuse utilisée pour traiter la surface des échantillons préalablement de l'essai de micro-indentation

Avant d'être capable de mesurer le module de Young, un (ou plusieurs) test de plasticité est effectué sur l'échantillon pour déterminer le seuil d'élasticité. La figure 2.17 présente une courbe expérimentale obtenue pour un essai de plasticité. Quatre zones peuvent être distinguées sur cette courbe : une zone élastique (A), une zone plastique (B), une zone de relaxation (C) et une zone de déchargement (D). Le seuil d'élasticité est défini comme l'intersection entre la pente de zone A et la pente de zone B.

Après avoir déterminé le seuil d'élasticité, les tests élastiques sont effectués en fixant une valeur maximale de charge inférieure à ce seuil. Le module de Young est toujours calculé à partir de la pente du début de la courbe de décharge (la partie linéaire) qui n'est pas toujours identique à la pente de chargement à cause de l'apparition d'une plasticité locale sous les bords du poinçon ce qui affecte la pente de charge [Ibrahim, 2008].

Le déchargement est toujours effectué après une relaxation (fixation de déplacement) pour diminuer les perturbations liées à la viscosité du matériau.

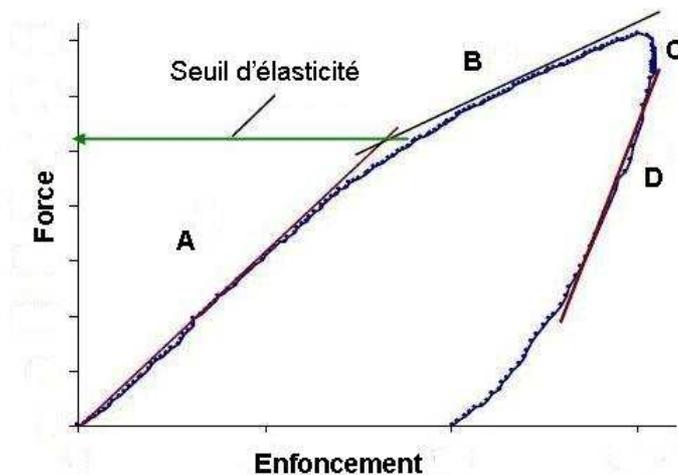


Figure 2.17. Courbe expérimentale obtenue d'un essai de micro-indentation

La pente de la courbe de décharge (D) présente le terme «  $dP/de$  » dans l'équation de Boussinesq (voir aussi paragraphe 1.8). En imposant une valeur de coefficient de poisson dans la même équation (0.29 dans le system Micrope) nous pouvons donc calculer le module de Young.

Rappelons que les essais de micro-indentation et les essais triaxiaux ont été effectués sur la pâte de ciment dès la fin de maturations (échantillons sains) et pendant les sollicitations physico-chimiques présentées par la carbonatation et la lixiviation.

Nous présentons par la suite les protocoles et les étapes suivies lors de réalisation les essais de carbonatation et de la lixiviation dans le laboratoire.

## 2.6 Phase de carbonatation

Le processus de la carbonatation a été effectué dans une enceinte climatique où la température et l'humidité relative sont contrôlées en même temps. Ce type d'enceinte permet aussi l'injection de gaz nécessaire pour réaliser ce genre d'essais (figure 2.18).

L'enceinte avait été réglée à une température égale à 90°C et à une humidité relative de 65% (figure 2.19) ce qui est un taux d'humidité optimal pour avoir une carbonatation maximale et rapide [Vénuat 1978, Wierig 1984, Roy et al 1998, Thierry 2007].



Figure 2.18. Enceinte climatique attachée avec la bouteille de CO<sub>2</sub>



Figure 2.19. Réglage de la température et de l'humidité relative

Avant de commencer la carbonatation, un certain nombre d'échantillon (Ø 20, H 22 mm) a été conservé dans l'aluminium (deux couches d'aluminium non collant, puis deux autres couches d'aluminium collant pour éviter l'effet de la colle sur la surface des échantillons), servant ensuite d'échantillons témoins.

La conservation de ces échantillons était effectuée après avoir baissé leur humidité de 100% (conservés dans l'eau) jusque 65% en utilisant une autre enceinte climatique exempte de CO<sub>2</sub>.

Les échantillons qui vont servir pour les essais mécaniques ont été protégés de leurs deux extrémités par l'aluminium pour avoir une carbonatation plus régulière via la surface du cylindre.

Les prismes  $2 \times 2 \times 16 \text{ cm}^3$  ont été également déposés dans l'enceinte climatique pour suivre le retrait de carbonatation de la même manière que pour la maturation.

La figure 2.20 montre l'ensemble des éprouvettes dans l'enceinte climatique.



Figure 2.20. Différents groupes d'échantillons dans l'enceinte climatique

Le processus de la carbonatation est lancé en injectant  $100 \text{ Cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CO}_2$  [Sisomphon et Franke, 2007] dans l'enceinte climatique réglée à 65% de HR et à une température de  $90^\circ\text{C}$ .

Un prélèvement régulier des échantillons est fait pour effectuer trois contrôles :

1- la cinétique de la dégradation : Il s'agit de détecter l'épaisseur carbonatée ou autrement dit, l'évolution du front de carbonatation avec le temps. La technique utilisé dans ce test est simple, il faut d'abord couper l'échantillon par fendage selon son axe longitudinal, puis nous utilisons la phénophtaléine comme un indicateur coloré qui vire au rose si  $\text{pH} > 9.5$  et reste incolore dans la zone dégradée où le  $\text{pH}$  sera plus faible que cette valeur à cause de la baisse de l'alcalinité correspondant à la décomposition de la portlandite (voir aussi paragraphe 1.11.2).

2- l'essai de micro indentation : le but de ce test est de détecter l'évolution de dureté du matériau cimentaire au cours de carbonatation à l'échelle microscopique, et puis de relier les résultats obtenus avec le front de carbonatation détecté par la phénophtaléine. Le protocole de la réalisation de ce test a été expliqué dans le paragraphe 2.5 de ce chapitre

3- la porosité : ce test s'effectue régulièrement durant le processus de carbonatation selon le protocole cité dans le paragraphe 2.2.1. L'évolution de porosité va donner une idée de l'influence de carbonatation sous température sur la microstructure.

En plus, plusieurs tests ont été effectués durant la carbonatation :

- l'évolution du poids des échantillons pour détecter une éventuelle augmentation de phase solide dans le matériau cimentaire à cause de la formation de calcite (voir aussi paragraphe 1.11.6)
- le retrait des prismes  $2 \times 2 \times 16 \text{ cm}^3$  pour suivre le retrait de carbonatation de notre ciment sous température. L'essai s'effectue selon le protocole expliqué dans le paragraphe 2.2.3
- la perméabilité avec les essais triaxiaux pour trois échéances (3-6-10 mm) de carbonatation et pour différents pressions de confinement (0-3-10-20 Mpa) selon le protocole expérimental détaillé dans les paragraphes 2.3 et 2.4.

À part les deux cas extrêmes (sain et complètement carbonaté), nous avons choisi de caractériser le matériau cimentaire avec des profondeurs de carbonatation égale à 3mm et 6 mm, soit un tiers et deux tiers de la profondeur maximale de carbonatation. Ceci est nécessaire pour simuler les conditions dans les puits où le ciment se trouve souvent à l'état partiellement carbonaté.

Le choix de plusieurs pressions de confinement (0-3-10-20 Mpa) est pris car la détermination du critère de rupture d'un matériau nécessite de réaliser plusieurs essais triaxiaux avec des valeurs de contraintes de confinement croissantes. En plus, ces valeurs correspondent bien à des pressions de sol possibles dans un puits.

## **2.7 Lixiviation par le Nitrate d'Ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

La lixiviation par eau chargée en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a pour but de simuler la dégradation induite par un acide (type fluide carboxylique ou eau chargée en  $\text{H}_2\text{S}$ ), en ayant une cinétique plus rapide et à condition expérimentale plus aisée.

Après avoir terminé la phase de carbonatation avec les essais mécaniques, il était donc nécessaire de caractériser l'apport de la formation de calcite sur le comportement mécanique

multiaxial de ciment pétrolier, de mesurer son effet bénéfique en termes de résistance à la lixiviation et de caractériser l'état mécanique ultime post-lixiviation du ciment.

Dans ce but, nous avons effectué un test de lixiviation par le nitrate d'ammonium sur des échantillons complètement carbonatés et également sur des échantillons sains. Les échantillons carbonatés étaient préservés à une température de 90°C et à une humidité relative de 65%, les échantillons sains étaient conservés dans les mêmes conditions aussi mais ils étaient protégés par l'aluminium pour éviter de les carbonater (voir aussi paragraphe 2.6).

La concentration de la solution lixiviante était de 6 mol/l de nitrate d'ammonium et le processus de lixiviation se passe dans des cocottes de 5 litres. Tout d'abord, le sel de nitrate d'ammonium est mélangé avec l'eau déminéralisée dans une cocotte, puis elle est laissée 24h en température ambiante avant de passer dans le four réglé à 90°C pendant 24h aussi pour éviter d'avoir un choc thermique. Ensuite, les échantillons sont placés dans la cocotte à 90°C dans le four (figure 2.21) avec 20 échantillons maximum pour la cocotte (figure 2.22).



Figure 2.21. Cocottes dans le four



Figure 2.22. Échantillons dans la cocotte

Pendant le processus de lixiviation, et semblablement de ce que nous avons fait durant la carbonatation, des contrôles ont été effectués sur 4 points :

- 1- la cinétique de la dégradation : un prélèvement régulier a été réalisé pour détecter l'évolution du front de la lixiviation. Après le fendage de l'échantillon, le front a été détecté par une méthode visuelle (le changement de couleur est indicatif d'un changement de microstructure dû à la lixiviation), le  $pH$  du milieu n'étant changé que légèrement après le processus de la lixiviation, il reste toujours autour de 9 (l'état initiale après la carbonatation) et par conséquent, la phénolphtaléine ne sera pas utile pour distinguer la zone carbonatée de la zone lixiviée post-carbonatation.

- 2- l'évolution de poids des échantillons en les pesant régulièrement au cours de lixiviation.
- 3- le changement de rigidité par la micro-indentation en adoptant le même protocole expliqué dans le paragraphe 2.5.
- 4- la porosité selon le même protocole cité dans le paragraphe 2.2.1.

Ces tests ont été suivis par des essais triaxiaux avec la perméabilité à la même façon que pendant la carbonatation et pour les mêmes pressions de confinement.

Après avoir fini la phase de maturation avec les essais indicatifs sur la pâte de ciment durcie, nous avons décidé, avant de commencer la phase de la carbonatation et de la lixiviation, de faire un test sur le matériau sain pour vérifier un éventuel effet de la pression de maturation sur les propriétés mécanique et hydraulique du ciment de puits, où la pression doit être normalement plus élevée que la pression atmosphérique.

## **2.8 Effet de pression de maturation sur les propriétés mécaniques et les propriétés de transport d'un ciment pétrolier classe «G»**

La maturation de ciment de puits ne se passe pas effectivement sous pression atmosphériques, les conditions dans les puits étant différentes. A part la haute température, on estime avoir une pression plus élevée que la pression atmosphérique, la valeur de cette pression est variable selon la profondeur et la localisation du ciment dans le puits.

Le ciment est subi également à une pression supplémentaire venant de son propre poids.

Pour étudier l'effet éventuel de la pression de maturation sur les propriétés mécanique et les propriétés de transport du ciment, deux groupes d'échantillons ont été fabriqués :

Le premier groupe : des échantillons maturés sous pression atmosphérique à 90°C.

Le deuxième groupe : des échantillons maturés sous pression de 3000 psi (20,7 MPa) à 90°C.

Le choix de la valeur de 3000 psi était pris par Total pour répondre aux mesures de l'API comme valeur quasiment maximale rencontré dans les puits pour le ciment classe « G ».

Ces échantillons ont été fabriqués par Total et une partie a été transmise au LML pour effectuer des essais mécaniques et hydrauliques.

### 2.8.1 Porosité

Les mesures de porosité ont été effectuées sur des échantillons sains de ciment classe « G » maturés sous pression atmosphérique et également sous une pression de 3000 psi et à 90°C.

La porosité était mesurée à 90°C et à 105°C pour chacun des cas et selon le protocole expliqué dans le paragraphe 2.2.1.

Le tableau 2.5 présente les résultats obtenus de porosité des échantillons sains de ciment classe « G » maturés sous pression atmosphérique et une pression de 3000 psi.

	<b>Porosité 90°C (%)</b>	<b>Porosité 105°C (%)</b>
<b>Pression atmosphérique</b>	35,4	36,3
<b>Pression de 3000 Psi</b>	35,1	36

*Tableau 2.5. Valeurs de porosité obtenues pour des échantillons sains maturés sous pression atmosphérique et une pression de 3000 psi à 90°C.*

Aucun changement de porosité n'a pas été détecté, la pression de maturation ne semble pas avoir une influence sur la quantité de vide dans ce matériau. Notons que cela n'empêche pas d'avoir une distribution de taille de pore différente entre les deux types d'échantillons.

Les résultats de porosité montrent qu'à priori la microstructure de ciment n'a pas changé avec l'augmentation de pression de maturation, cette conclusion reste à confirmer à la lumière des résultats de la perméabilité et des essais mécaniques.

### 2.8.2 Essais triaxiaux et mesure de la perméabilité

#### 2.8.2.1 Perméabilité à l'eau à 90°C

Le test de perméabilité a été effectué à 90°C sur des échantillons sains mûrés sous pression atmosphérique et une pression de 3000 psi et pour une pression de confinement de 3 MPa et une pression interstitiel de 2.5 MPa (paragraphe 2.4).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2.6.

	<b>Pc=3MPa</b>
<b>Pression atmosphérique</b>	K=3.7 E-18 m <sup>2</sup>
<b>Pression de 3000 psi</b>	K=1E-18 m <sup>2</sup>

Tableau 2.6. Valeurs de perméabilité pour des échantillons sains maturés sous pression atmosphérique et une pression de 3000 psi pour une pression de confinement de 3 MPa et une pression interstitiel de 2.5 MPa.

La perméabilité change légèrement entre les deux cas, on découvre que la pression de maturation n'a pas affecté le taux de connectivité des pores mais on estime avoir quand même une porosité plus fine dans le cas de la maturation sous 3000 psi. En se basant également sur les résultats de porosité (tableau 2.5), on s'approche de confirmer l'hypothèse que la microstructure n'a pas vraiment changé avec l'augmentation de pression de maturation.

#### 2.8.2.2 Essais triaxiaux à 90°C

Pour les deux types d'échantillons (maturé sous pression atmosphérique et sous pression de 3000 psi), quatre essais triaxiaux ont été effectués, à une température de 90°C. Les pressions de confinement pour les quatre essais sont  $P_c = (0, 3, 10 \text{ et } 20 \text{ MPa})$  et une pression interstitielle de 2.5 MPa pour les essais avec confinement différent de zéro.

Le protocole de réalisation des essais adopté est le même suivi pour tous les autres types d'échantillons (paragraphe 2.3.2).

Les figures 2.23, 2.24, 2.25 et 2.26 montrent une comparaison entre les deux types d'échantillon pour des essais mécaniques effectués à différentes pressions de confinement.

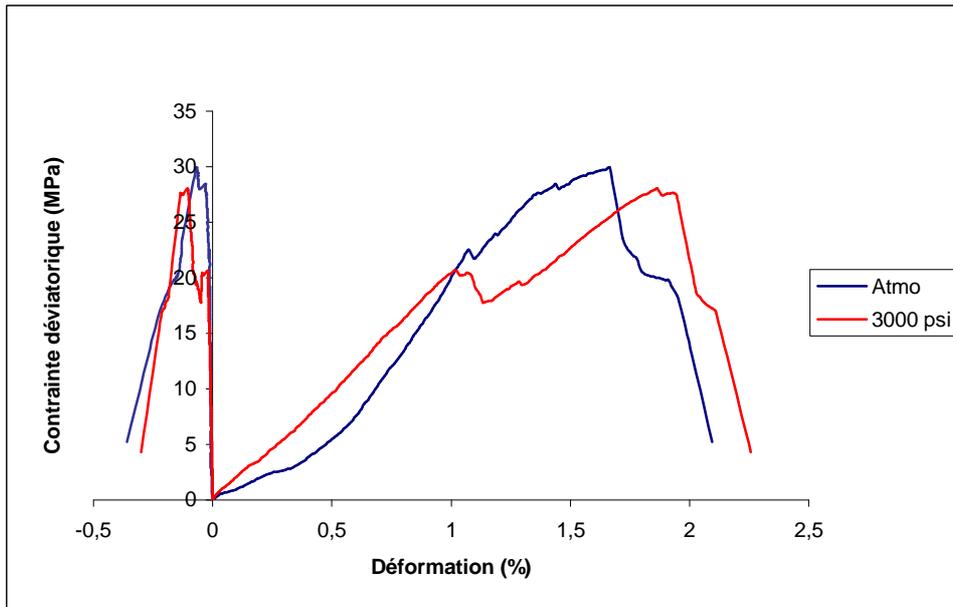


Figure 2.23. Evolution des déformations à 90°C sous compression uniaxiale d'un échantillon mûré sous pression atmosphérique et d'un échantillon mûré sous pression de 3000 psi

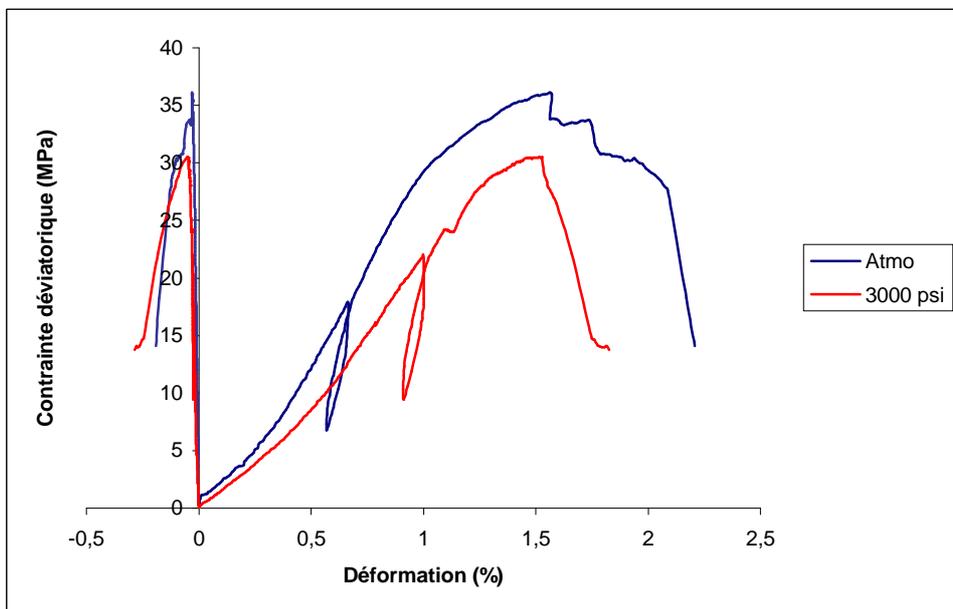


Figure 2.24. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon mûré sous pression atmosphérique et d'un échantillon mûré sous pression de 3000 psi à  $P_c=3\text{MPa}$  et  $P_i=2.5\text{MPa}$

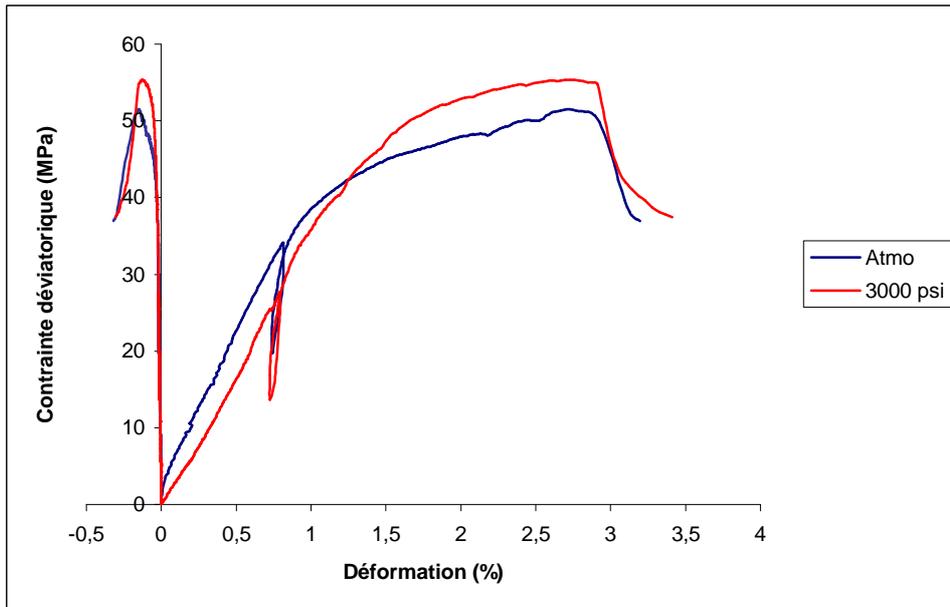


Figure 2.25. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon maturé sous pression atmosphérique et d'un échantillon maturé sous pression de 3000 psi à  $P_c=10\text{MPa}$  et  $P_i=2.5\text{MPa}$

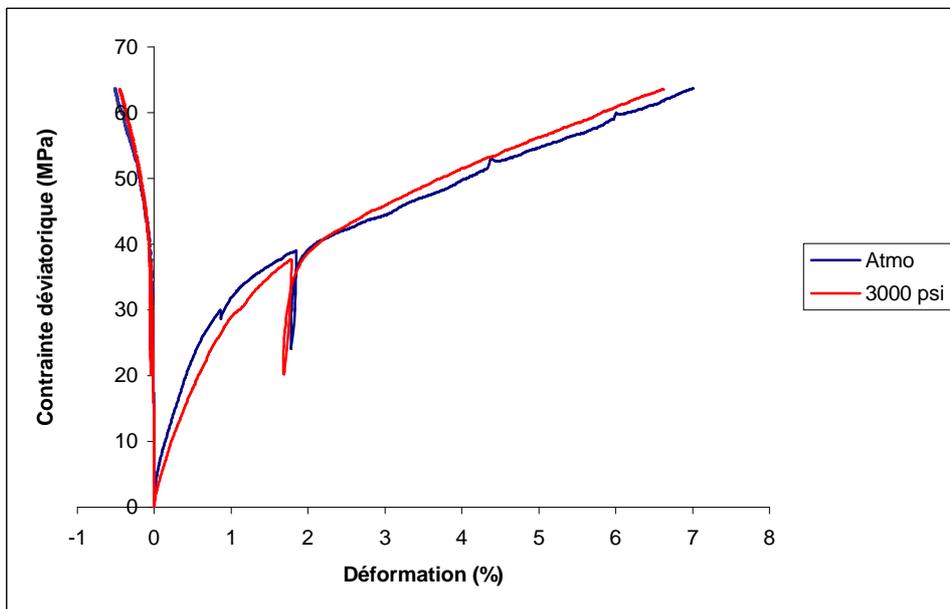


Figure 2.26. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon maturé sous pression atmosphérique et d'un échantillon maturé sous pression de 3000 psi à  $P_c=20\text{MPa}$  et  $P_i=2.5\text{MPa}$

Les essais mécaniques pour les quatre valeurs de pression de confinement, montrent des résistances et des évolutions de déformations quasi identiques pour les deux types

d'échantillons. On remarque que la pression de maturation n'a pas eu d'influence sur le comportement mécanique de ciment au niveau de la résistance ou des déformations.

Les essais mécaniques confirment les résultats obtenus en porosité et perméabilité. À la lumière de ces trois tests, nous nous permettons de conclure que l'augmentation de pression de maturation de notre ciment n'a influencé que légèrement la microstructure, ce qui n'est pas vraiment en concordance avec la littérature. Nous avons vu que le béton autoclavé a une perméabilité plus basse et une résistance mécanique plus élevée que le béton mûri normalement sous pression atmosphérique (voir aussi paragraphe 1.4). Notons que ces études citées dans la littérature ont été menées souvent sur un béton confectionné avec un ciment Portland.

Neville [Neville, 2000], avait cité que lors de mûrissement du béton sous une pression plus élevée que la pression atmosphérique, le développement de la résistance était dépendant de la durée de mûrissement, mais à l'âge d'un an, un béton mûri normalement et un autre mûri sous une pression plus élevée que la pression atmosphérique, les deux auront sensiblement la même résistance. Ceci signifie que la différence de résistance est obtenue seulement à court terme.

Dans une autre étude, Yazıcı [Yazıcı, 2006] a trouvé que l'écart le plus élevé de résistance à la rupture d'un béton mûri normalement et un autre mûri avec la méthode d'autoclavage est obtenu à l'âge de 8 heures, et puis l'écart diminue à l'âge de 16 heures et 24 heures respectivement.

Dans notre cas, les deux types de pâte de ciment ont été maturés à une température de 90°C, cette température relativement élevée garanti une hydratation quasiment complète à l'âge d'un mois de maturation sans se soucier de la pression de maturation, d'où on conclut que les résultats que nous avons obtenus semblent, d'une façon ou d'une autre, logiques à propos de la perméabilité, la porosité et de résistances mécaniques très proches entre nos deux types d'échantillons.

Ces résultats nous permettront de réaliser la maturation de notre ciment sous pression atmosphérique, ce qui est plus simple bien entendu. En plus, extrapoler les résultats obtenus en termes de carbonatation et de lixiviation à des ciments dans les puits sans avoir beaucoup d'erreur.

## Conclusion

Plusieurs techniques expérimentales ont été développées dans cette étude dans le cadre d'un projet de séquestration géologique de CO<sub>2</sub> en collaboration avec Total E&P.

La démarche suivie vise à mettre en évidence la durabilité du ciment de puits vis-à-vis des sollicitations physico-chimique sous température.

La campagne expérimentale est menée sur un ciment classe « G ». En premier lieu, la technique de préparation d'échantillons est présentée avec des essais indicatifs sur la pâte de ciment durcie. Une enceinte climatique est utilisée pour nous permettre de réaliser le processus de carbonatation à une température de 90°C et une humidité relative de 65%.

Le matériau cimentaire a été subi également à la lixiviation par le nitrate d'ammonium. Ce test s'est effectué à 90°C sur des échantillons sains et préalablement carbonatés.

Des méthodes de mesure et de contrôle ont été utilisées pour effectuer plusieurs tests sur le matériau cimentaire au cours de la carbonatation et de la lixiviation.

Pour mener des essais mécaniques à court et à long terme, une cellule triaxiale, développée par notre laboratoire, a été utilisée pour effectuer ces tests à 90°C et pour plusieurs pressions de confinement.

Le tableau 2.7 récapitule les différents essais effectués dans cette étude.

Test	T (°C)	Etat de l'échantillon	Taille (mm)	Nombre d'échantillons	Remarques	Conditionnement
Masse volumique	90	Sain	Φ20, H22	210		Eau à 90°C
Cinétique de carbonatation	90	Au cours de carbonatation	Φ20, H22	5		EC (T=90°C, HR=65%)
Cinétique de lixiviation	90	Au cours de lixiviation	Φ20, H22	3	Post-carbonatation	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
				4	Sain-lixivié	
porosité	90+105	Sain	Φ20, H40	1		Eau à 90°C
				1	Maturé sous pression de 3000 psi	Eau à 90°C
			Φ20, H22	1		Eau à 90°C

	90+105	Carbonaté	Φ20, H22	1	(2.5mm)	EC (T=90°C, HR=65%)
				1	(5mm)	
				1	(6mm)	
				1	(10mm)	
	90+105	Lixivié post-carbonatation	Φ20, H22	1	(3mm)	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
				1	(6mm)	
				1	(10mm)	
	90+105	Sain-totalement lixivié	Φ20, H22	1		Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
	Retrait	90	Au cours de maturation	20*20*160	18	
Au cours de carbonatation			18			EC (T=90°C, HR=65%)
Micro- indentation	20	Sain	Φ20, H22	1		EC (T=90°C, HR=65%)
	20	Carbonaté	Φ20, H22	1	(2.5mm)	EC (T=90°C, HR=65%)
				1	(5mm)	
				1	(6mm)	
				1	(10mm)	
	20	Lixivié post-carbonatation	Φ20, H22	1	(3mm)	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
				1	(6mm)	
				1	(10mm)	
	20	Sain-totalement lixivié	Φ20, H22	1		Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
	Evolution de poids	90	Au cours de maturation	20*20*160	18	
90		Au cours de carbonatation	20*20*160	18		EC (T=90°C, HR=65%)
		Au cours de carbonatation	Φ20, H22	111		
90		Au cours de lixiviation	Φ20, H22	20	post carbonatation	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
		Au cours de lixiviation	Φ20, H22	15	Sains-lixiviés	

perméabilité	90	Sain	Φ20, H40	1	Pc= 3 MPa	Eau à 90°C
			Φ20, H40	1	Pc= 3 MPa (Maturé sous pression de 3000 psi)	
	90	Sain	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	EC (T=90°C, HR=65%)
	90	Carbonaté (3mm) Carbonaté (6mm) Carbonaté (10mm)	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	EC (T=90°C, HR=65%)
				3		
				3		
	90	Lixivié (3mm) Lixivié (6mm) Lixivié (10mm)	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa [post carbonatation]	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
				3		
				3		
	90	Sain lixivié (10mm)	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
Compression uniaxiale	90	Sain	Φ20, H40	1	(Maturé sous pression de 3000 psi)	Eau à 90°C
				1		
	90	Sain	Φ20, H22	1		EC (T=90°C, HR=65%)
	90	Carbonaté	Φ20, H22	3	(3, 6, 10) mm	EC (T=90°C, HR=65%)
	90	Lixivié (post-carbonatation)	Φ20, H22	3	(3, 6, 10) mm	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)
90	Sain lixivié	Φ20, H22	1	(10 mm)	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)	
Compression triaxiale	90	Sain	Φ20, H40	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	Eau à 90°C
				3	Pc= (3,10, 20) MPa (Maturé sous pression de 3000 psi)	
	90	Sain	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	EC (T=90°C, HR=65%)

	90	Carbonaté (3mm)	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	EC (T=90°C, HR=65%)	
		Carbonaté (6mm)		3			
		Carbonaté (10mm)		3			
	90	Lixivié (3mm)	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa [post carbonatation]	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)	
		Lixivié (6mm)		3			
		Lixivié (10mm)		3			
	90	Sain lixivié (10mm)	Φ20, H22	3	Pc= (3, 10, 20) MPa	Solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (6mol/l, 90°C)	
	Fluage	90	Complètement carbonaté	Φ20, H22	1	Pc=3MPa	EC (T=90°C, HR=65%)
	Essai couplé (fluage+dégradation chimique)	90	Complètement carbonaté	Φ20, H22	1	Pc=3MPa (injection de solution de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6mol/l)	EC (T=90°C, HR=65%)

Tableau 2.7. Récapitulatif de l'ensemble des essais effectués dans cette étude.

## **Chapitre 3**

### **Effet de la carbonatation sous température**



Cet étape a pour but de caractériser l'effet de  $\text{CO}_2$  à  $90^\circ\text{C}$  sur le ciment pétrolier classe « G ». La pénétration de  $\text{CO}_2$  dans le réseau poreux provoque une réaction chimique dite de carbonatation avec la pâte de ciment hydratée, cette réaction transforme les produits d'hydratation, notamment l'hydroxyde de calcium (portlandite)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , ce qui peut avoir à priori un effet bénéfique au moins à court terme. Il est donc important de caractériser l'apport de la carbonatation sur les propriétés mécaniques et celles de transport du ciment pétrolier sous une température de  $90^\circ\text{C}$  pour simuler au mieux les conditions dans les puits de pétrole.

Dans ce but, une campagne expérimentale est effectuée dès la fin de maturation et jusque la carbonatation complète des échantillons.

Après la période de maturation qui a duré un mois dans l'eau à  $90^\circ\text{C}$ , les échantillons étaient placés dans l'enceinte climatique pour commencer la carbonatation. L'enceinte climatique était déjà réglée à une température de  $90^\circ\text{C}$  et une humidité relative de 65%, puis, le processus de carbonatation était lancé selon le protocole expliqué dans le paragraphe 2.6.

Nous allons présenter par la suite dans ce chapitre les essais effectués pour caractériser le matériau cimentaire pendant le processus de la carbonatation.

### **3.1 Cinétique de la carbonatation**

Dès le commencement du processus de carbonatation, un prélèvement régulier d'un échantillon est effectué pour contrôler le développement du front de carbonatation (paragraphe 2.6).

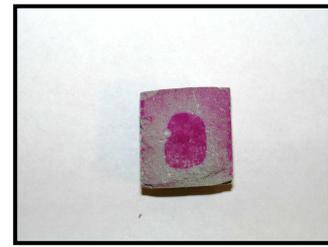
La figure 3.1 montrent l'évolution du front de carbonatation détecté dans les échantillons à l'aide de la phénophtaléine.



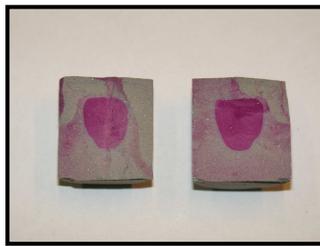
7 jours (2.5 mm)



10 jours (3mm)



14 jours (5 mm)



21 jours (6 mm)



28 jours (10 mm)

*Figure 3.1. Évolution de la carbonatation avec le temps, détectée en utilisant la phénophtaléine*

L'épaisseur carbonatée est égale à la moyenne mesurée sur quatre côtés de chaque échantillon selon l'indication de phénophtaléine.

L'évolution de la carbonatation est également présentée graphiquement sur la figure 3.2. La courbe obtenue nous a permis de déterminer la vitesse de carbonatation et également le type de relation entre la carbonatation et le temps dans notre cas.

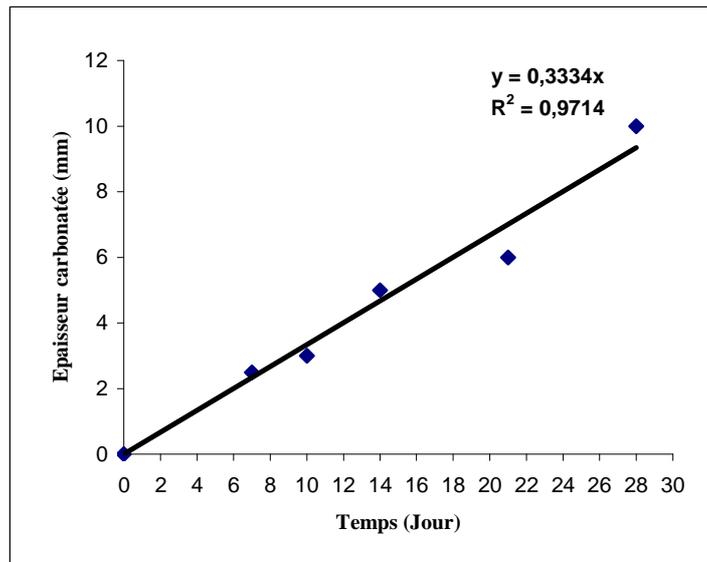


Figure 3.2. Évolution de carbonatation avec le temps

On remarque une relation quasi-linéaire entre l'épaisseur carbonatée et le temps avec une vitesse d'environ 0.33mm par jour, cela veut dire que le processus de la carbonatation n'était pas bloqué par la formation de calcite, peut-être parce que le rayon des échantillons (10 mm) n'est pas assez pour entrainer un ralentissement de la vitesse de carbonatation ou bien parce que la température a eu un effet accélérateur de cette réaction. Dans la littérature, la carbonatation est proportionnel à la racine carrée de temps [Parrott, 1987], cette relation était trouvée lors de suivre l'évolution de la carbonatation atmosphérique du matériau cimentaire sous une température ambiante et pendant plusieurs années. Dans le cas d'une carbonatation accélérée à 20°C, Sisomphon [Sisomphon et Franke, 2007] a trouvé une vitesse de carbonatation très variée pour des bétons fabriqués avec plusieurs types de ciment avec ou sans sandre volante (figure 3.3).

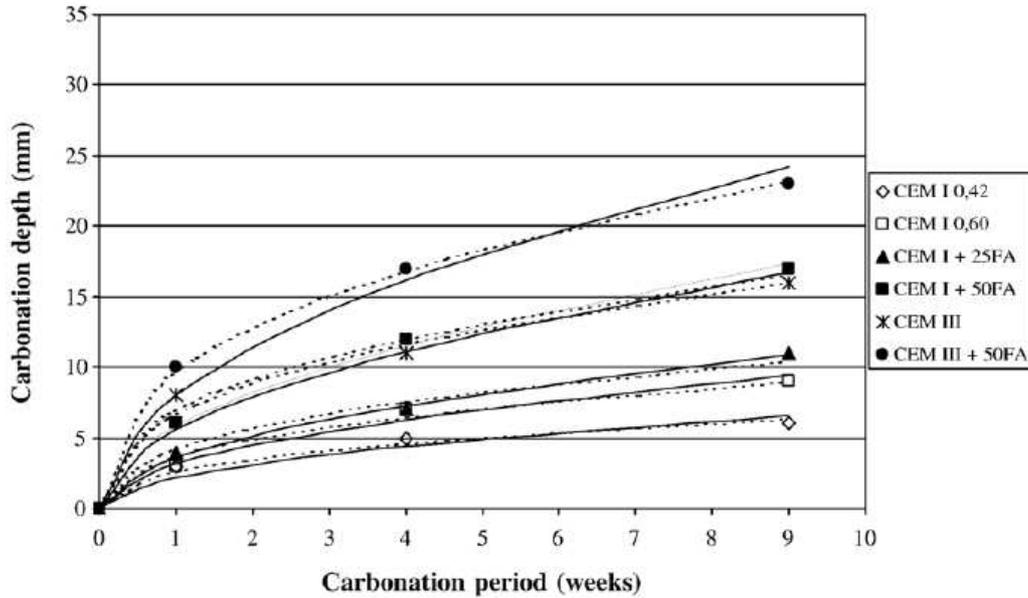


Figure 3.3. Vitesse de la carbonatation pour des bétons fabriqués avec plusieurs types de ciment [Sisomphon et Franke, 2007]

Parallèlement à la détection de front de carbonatation, nous avons suivi l'évolution de poids de tous les échantillons et le retrait des prismes ( $2 \times 2 \times 16 \text{ cm}^3$ ). En plus, deux tests ont été effectués régulièrement sur notre ciment une fois par semaine jusqu'à la fin du processus de la carbonatation. Ces tests sont : la micro-indentation et la porosité, nous allons en parler en détails par la suite.

### 3.2 Micro-indentation

L'objectif de ce test était d'utiliser la technique de micro-indentation pour détecter le changement éventuel de la dureté de la matrice cimentaire au cours de la carbonatation en mesurant le module de Young. L'essai de micro-indentation a été effectué tout d'abord sur un échantillon sain et puis pour quatre échéances de carbonatation (2.5, 5, 6 et 10 mm). Ces valeurs correspondent à un prélèvement d'un échantillon une fois par semaine jusqu'à la fin du processus de la carbonatation).

Le principe de micro-indentation et le protocole de réalisation de l'essai ont été expliqués dans le paragraphe 2.5. Toutes les mesures sont faites en utilisant un indenteur plat de 1 mm de diamètre.

Après avoir réalisé le test de micro-indentation sur un échantillon sain, le test est répété toutes les semaines au cours de carbonatation pour détecter une éventuelle évolution sur la dureté des échantillons. Cinq courbes sont obtenues alors pour un échantillon sain et quatre échantillons carbonatés à plusieurs échéances.

Les valeurs de module de Young obtenues par micro-indentation pour les cinq tests sont illustrées sur la figure 3.4. À part le centre de l'échantillon, chaque valeur présente la moyenne de quatre mesures à la même distance de la surface.

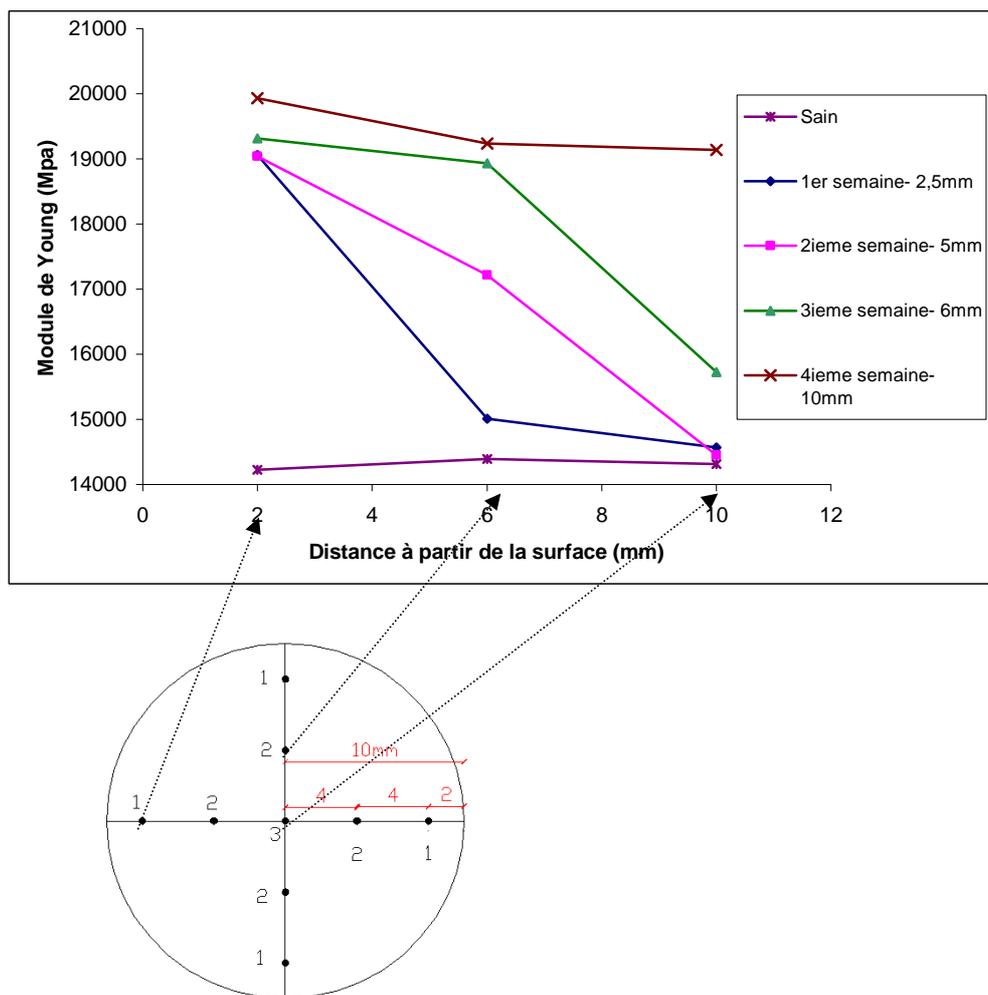


Figure 3.4. Valeurs de module de Young obtenues par micro-indentation pour les différents points de test

Il est bien remarqué d'après les courbes que le module de Young diminue avec l'augmentation de la distance à la surface de l'éprouvette, ce qui accentue le fait que la carbonatation consolide le matériau cimentaire.

Les résultats sont en concordance avec le front de carbonatation détectée par la phénophtaléine sauf que le test de micro-indentation montre également des zones

partiellement carbonatée que la phénophtaléine ne détecte pas parce que le  $pH$  de ces zones ne doit pas être dans sa gamme de transition. Ces zones ont alors des résistances plus élevées qu'un matériau sain mais également plus faibles que la zone totalement carbonatée.

En affinant le pas de test, il serait possible de suivre le front de carbonatation au moyen de cette technique de micro-indentation.

Parallèlement à la micro-indentation, nous avons mesuré également la porosité des échantillons au cours de la carbonatation, ce test s'est effectué aussi une fois par semaine pendant le processus de carbonatation et pour les mêmes échéances (2.5, 5, 6 et 10 mm).

### **3.3 Porosité**

La porosité d'un matériau cimentaire présente un indice important, ayant certaine réflexion de la microstructure. Nous avons vu qu'à ce stade là, la carbonatation provoque plusieurs changements (voir aussi paragraphe 1.11.6), il était donc intéressant de suivre l'évolution de la porosité de notre ciment durant le processus de la carbonatation à 90°C.

Un essai de porosité a été fait toutes les semaines pendant le processus de carbonatation, la porosité était mesurée à des températures de 90°C et 105 °C après avoir saturé l'échantillon sous vide. Le protocole de l'essai a été expliqué dans le paragraphe 2.2.1

Les valeurs de la porosité obtenues sont classées dans le tableau 3.1. Le terme « porosité\* » présente la valeur de la porosité mesurée à partir de la porosité de l'échantillon sain et de l'échantillon complètement carbonaté en prenant un pourcentage de ces deux valeurs selon le taux de carbonatation.

Notons que la porosité mesurée à 90°C pour une pâte de ciment Portland (E/C=0.5) maturée à 20°C est de l'ordre de 38% [Rougelot, 2008].

<b>Etat d'échantillon</b>	<b>Jour</b>	<b>Porosité à 90 °C (%)</b>	<b>Porosité* à 90 °C (%)</b>	<b>Porosité à 105 °C (%)</b>	<b>Porosité* à 105 °C (%)</b>
Sain	0	35.16		36.7	
Carbonaté (2.5 mm)	7	30	31.4	31.6	32.9
Carbonaté (5 mm)	14	28.7	29.5	30.62	31
Carbonaté (6 mm)	21	28.6	29.1	29.7	30.7
Carbonaté (10 mm)	28	28.6		30.14	

*Tableau 3.1. Valeurs de la porosité pour les différents taux de carbonatation*

On remarque la diminution de la porosité avec l'augmentation de l'épaisseur carbonatée, ce qui est tout à fait en concordance avec la littérature. Une baisse de porosité de 18% est obtenue à la fin du processus de carbonatation après avoir obtenu une carbonatation complète, cette baisse de porosité peut être attribuée au colmatage des pores où les carbonates de calcium se forment.

Il est remarqué aussi qu'au-delà de 6 mm de carbonatation, la porosité ne change plus. Pour expliquer cela, nous avons cherché la relation (porosité- volume carbonaté) présentée sur la figure 3.5.

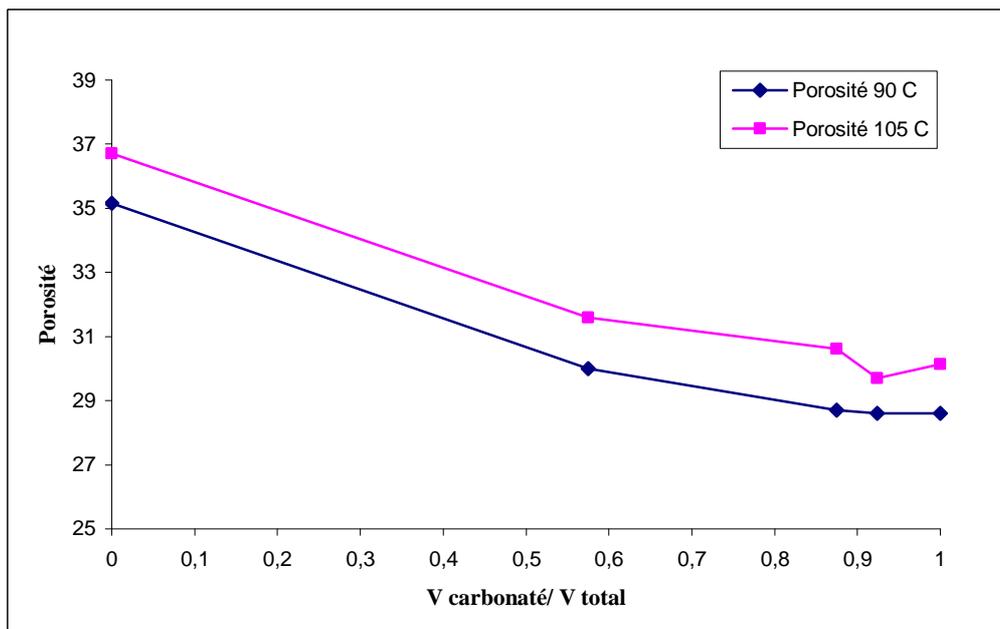


Figure 3.5. Évolution de la porosité par rapport au volume carbonaté

On constate bien d'après la courbe que 6 mm de carbonatation représente 92% de volume carbonaté ce qui explique la stabilisation de la porosité au-delà de cette valeur. On remarque également que la relation n'est pas linéaire, la pente de la courbe diminue avec l'augmentation de volume carbonaté car l'accessibilité vers l'intérieur de l'échantillon devient de plus en plus difficile à cause de la formation de calcite. La non-linéarité peut être également accentuée par la présence des zones partiellement carbonatées détectée par la micro-indentation.

On remarque également un décalage presque stable entre les deux courbes avec une augmentation légère de porosité entre 90°C et 105°C.

Il convient de signaler que la porosité mesurée correspond à l'ensemble de deux matériaux différents dans chaque échantillon (sain-carbonaté) sauf pour les deux cas extrêmes (échantillons sain et complètement carbonaté) où le matériau est supposé être homogène.

Autres tests ont été effectués également au cours de carbonatation. Nous avons suivi l'évolution de poids des échantillons ( $\Phi 20$ , H 22 mm) et aussi le retrait des prismes ( $2 \times 2 \times 16 \text{ cm}^3$ ) régulièrement dès le début de la phase de carbonatation. Nous présentons par la suite les résultats obtenus en termes d'évolution de poids et retrait de carbonatation.

### 3.4 Evolution de poids

Selon la littérature, la formation des carbonates de calcium est accompagnée d'une augmentation de la phase solide puisque ces dernières ont des volumes molaires plus élevés que celui de la portlandite (voir aussi paragraphe 1.11.6).

Nous avons suivi l'évolution de poids de nos échantillons ( $\varnothing$  20, H 22 mm) pendant la carbonatation dès la mise en enceinte climatique dans le cas saturé et jusque la stabilisation de poids (figure 3.6).

La courbe présente la moyenne pour 111 échantillons pendant 315 jours, la variation est tellement faible à tel point qu'on la constate presque pas ce qui signifie un comportement presque identique pour tous les échantillons.

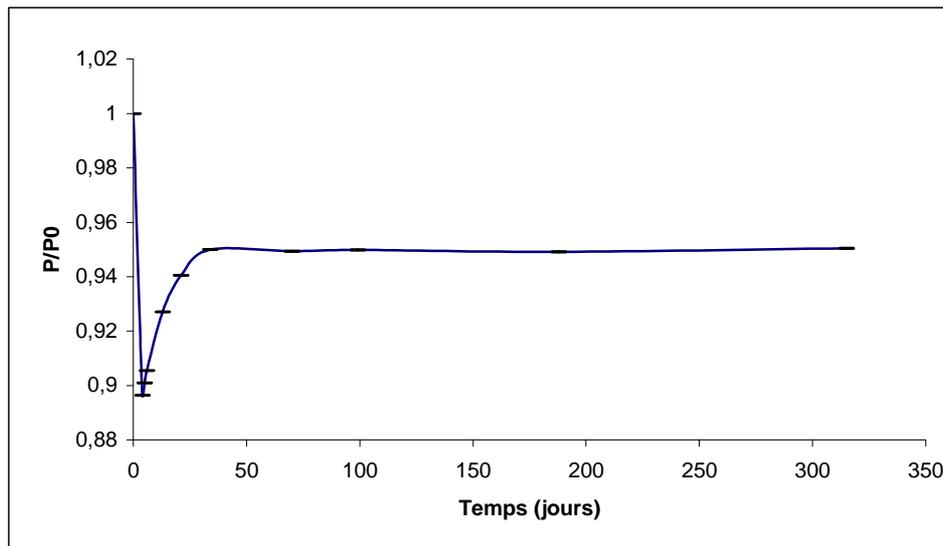


Figure 3.6. Évolution de poids des échantillons ( $H=22$ ,  $\Phi=20$  mm) pendant la carbonatation par rapport au poids initiale  $P_0$

On remarque qu'il y a une perte initiale de poids correspondant à la désaturation des éprouvettes (de 100% à 65% d'humidité relative) et puis le poids commence à augmenter en raison de formation de calcite et atteint son maximum au bout de 30 jours ce qui est le temps nécessaire pour avoir une carbonatation complète. Le poids ne change presque plus au-delà de ces 30 jours et nous avons une moyenne d'environ 6% d'augmentation de poids pendant le processus de carbonatation.

La courbe obtenue confirme également les résultats de phénolphtaléine en ce qui concerne la fin de carbonatation, car ici on remarque une stabilisation du poids au bout d'un mois, le temps nécessaire pour que la phénolphtaléine devient incolore (paragraphe 3.1).

### 3.5 Evolution de retrait pendant la carbonatation

Le retrait de carbonatation est un paramètre considérable en terme de durabilité à long terme, parmi les plusieurs types de retrait (thermique, chimique, dessiccation...), le retrait de carbonatation peut avoir une valeur égale à un tiers du retrait total [Ramachandran et al, 1981] d'où on conclue l'importance de mesurer et prendre ce type de retrait en compte.

Après avoir terminé la phase de maturation, les prismes  $2 \times 2 \times 16 \text{ Cm}^3$  ont été déposés dans l'enceinte climatique pour les soumettre aux mêmes conditions de carbonatation que les autres éprouvettes et suivre leur retrait pendant cette période.

Le retrait a été mesuré de la même façon que pendant la maturation et selon le protocole expliqué dans le paragraphe 2.2.3.

La figure 3.7 montre l'évolution de retrait pendant la carbonatation.

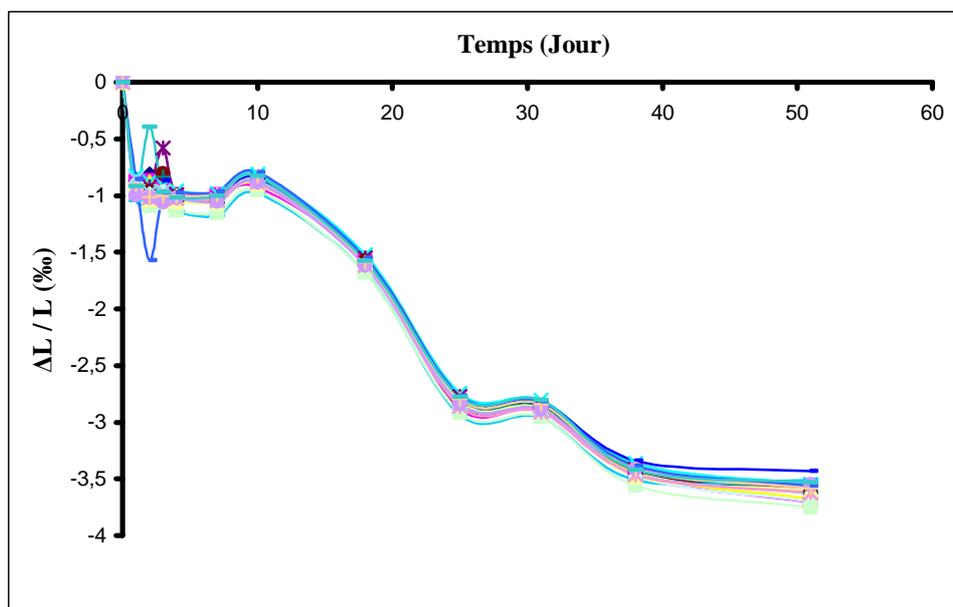


Figure 3.7. Evolution de la longueur des 18 prismes  $(2 \times 2 \times 16 \text{ Cm}^3)$  pendant la carbonatation

Nous distinguons trois zones sur la courbe :

- Première zone : un retrait initial de 1% doit correspondre normalement au séchage à cause de passage de 100% à 65% d'humidité relative. Notons que le retrait du séchage obtenu pour une pâte de ciment Portland ( $E/C=0.5$ ) à 20°C était de l'ordre de 2‰ lors de baisser l'humidité relative de 100% jusque 65% [Rougelot, 2008].
- deuxième zone : une stabilisation de longueur pendant quelques jours avant le commencement d'effet de carbonatation.
- troisième zone : un taux de retrait assez important correspond essentiellement à la carbonatation qui atteint à la fin 3.5‰.

Notons que cette valeurs est proche de celle obtenue par Matsushita [Matsushita et al, 2004] lors de suivre le retrait de carbonatation des prismes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  d'un béton à 20°C et à une humidité relative de 90% (figure 3.8).

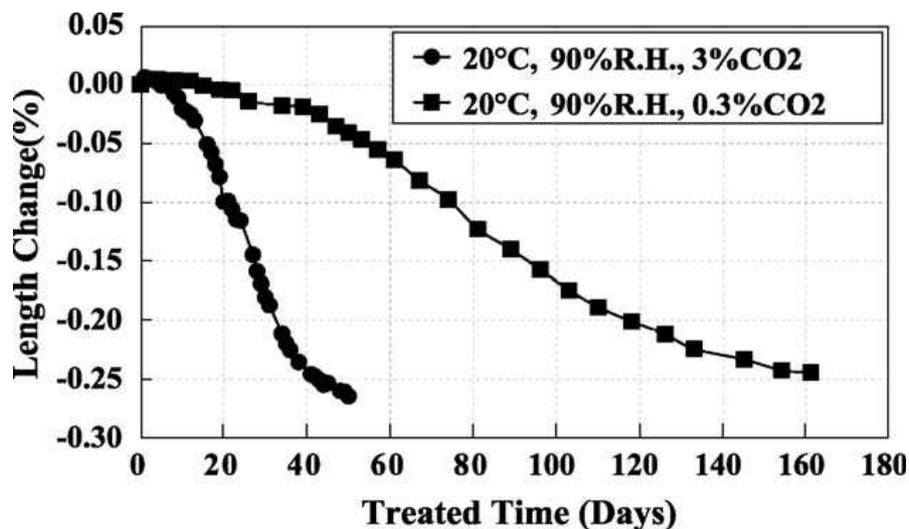


Figure 3.8. Changement de la longueur des prismes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  d'un béton à 20°C et pour deux concentration en  $\text{CO}_2$  [Matsushita et al, 2004]

Pour bien comprendre les trois zones obtenues sur notre courbe de retrait, nous avons cherché à mettre en évidence la relation entre le retrait et l'évolution de poids des éprouvettes (figure 3.9). Nous montrons également sur la figure 3.10 la partie de la courbe qui correspond à l'augmentation de poids (troisième zone).

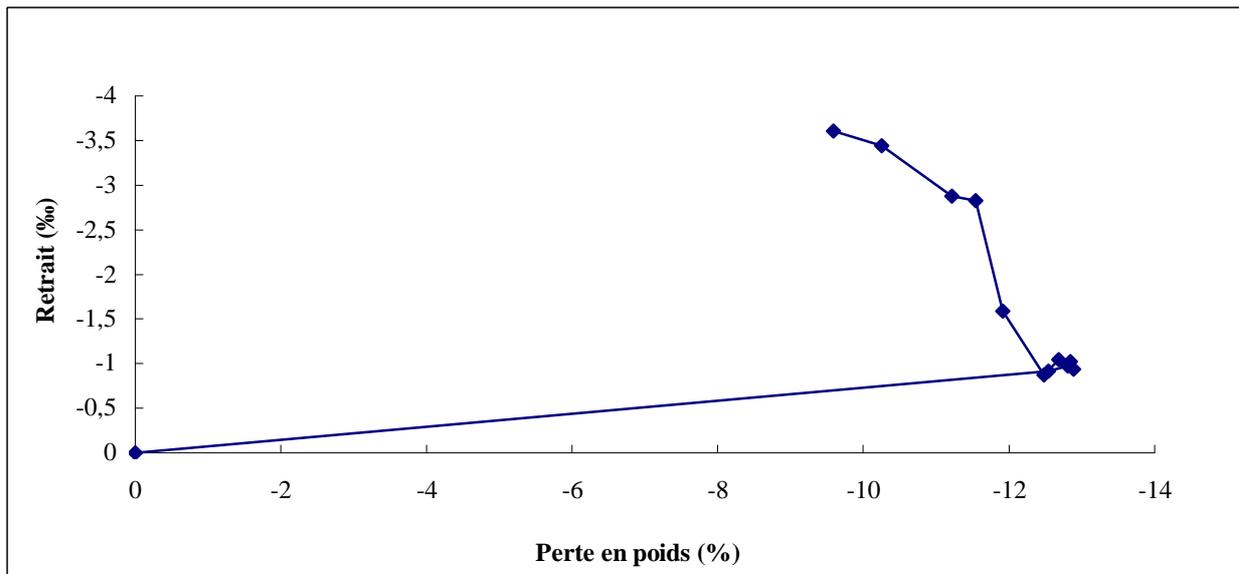


Figure 3.9. Evolution du retrait moyen des 18 prismes ( $2*2*16\text{ Cm}^3$ ) en fonction de la perte en poids

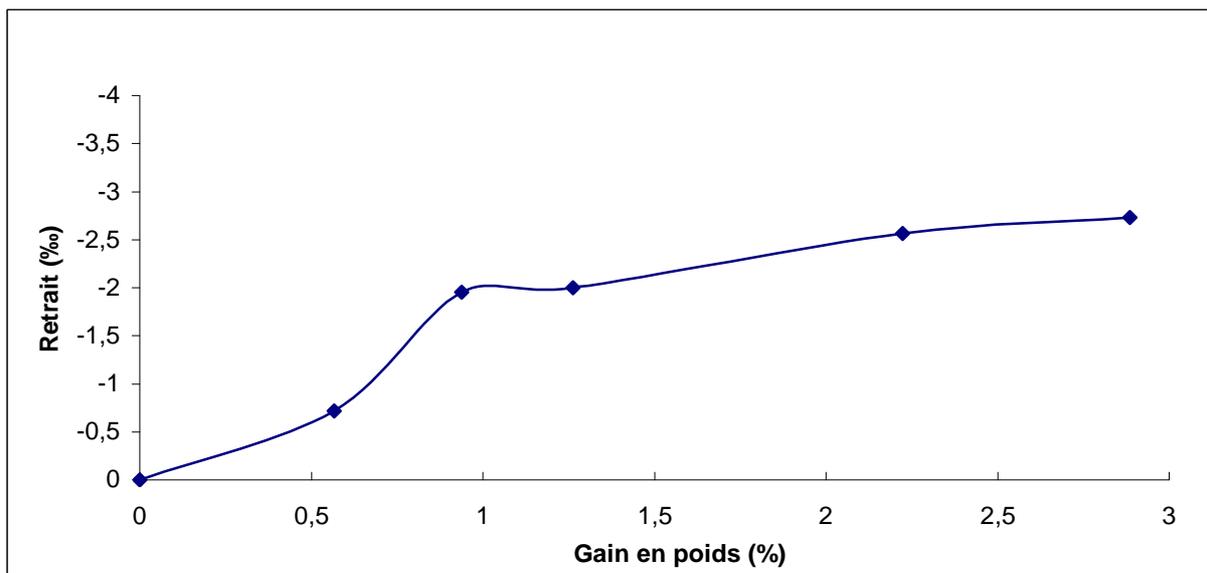


Figure 3.10. Evolution du retrait moyen des 18 prismes ( $2*2*16\text{ Cm}^3$ ) en fonction du gain de poids correspondant à la carbonatation

Il est bien remarqué qu'il y a tout d'abord une perte considérable de poids (première zone) qui correspond au retrait de dessiccation. Puis on remarque une stabilisation relative de retrait et de poids au même temps. Ensuite, l'augmentation de retrait recommence avec l'augmentation de poids, ce qui correspond bien entendu à la carbonatation de matériau cimentaire comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.4 de ce chapitre lors de suivre l'évolution de poids avec la carbonatation.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée pour la caractérisation du comportement mécanique multiaxial de notre ciment avec les mesures de la perméabilité à partir de l'état sain jusque la carbonatation complète

### **3.6 Comportement hydraulique des matériaux sains et dégradés**

La perméabilité est un indicateur très important en terme de durabilité, elle correspond à l'aptitude d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) sous l'effet d'un gradient de pression.

La perméabilité était mesurée après avoir obtenu un régime permanent, c'est-à-dire avoir un débit constant au cours du temps, le protocole adopté pour mesurer la perméabilité a été expliqué dans le paragraphe 2.4.

Le test est effectué à 90°C sur des échantillons sains et carbonatés à plusieurs échéances (3, 6 et 10 mm de carbonatation) et pour trois pressions de confinement ( $P_c=3, 10$  et 20 MPa).

Les résultats obtenus pour les échantillons sains étaient très proches de ceux des échantillons carbonatés à 3mm, pas de changement de perméabilité était vraiment remarqué entre ces deux cas. Ceci signifie que le taux de carbonatation n'était pas assez fort pour avoir un changement remarquable de perméabilité, ou parce que les grands pores n'étaient pas complètement remplis par la calcite. Il convient de signaler également à ce propos que les échantillons qui étaient destinés aux essais triaxiaux et la perméabilité au cours de carbonatation avaient été protégés par l'aluminium sur ses deux surfaces parallèles (voir aussi paragraphe 2.6).

Les résultats de la perméabilité pour les différentes échéances de carbonatation et les différentes pressions de confinement sont classés dans le tableau 3.2.

	<b>Pc=3 MPa</b>	<b>Pc=10 MPa</b>	<b>Pc=20 MPa</b>
<b>3mm de carbonatation</b>	$K=1,61.10^{-18} \text{ m}^2$	$K=9,5.10^{-19} \text{ m}^2$	$K=5,98.10^{-19} \text{ m}^2$
<b>6mm de carbonatation</b>	$K=7,97.10^{-19} \text{ m}^2$	$K=4,07.10^{-20} \text{ m}^2$	$K=1,79.10^{-20} \text{ m}^2$
<b>10mm of carbonatation</b>	$K=4,94.10^{-20} \text{ m}^2$	$K=1,32.10^{-20} \text{ m}^2$	$K=8,82.10^{-21} \text{ m}^2$
<b>Variation totale</b>	-97%	-99%	-99%

*Tableau 3.2. Valeurs de perméabilité en fonction de taux de carbonatation et de pression de confinement*

La diminution de la perméabilité avec le confinement est due à la réduction de l'espace d'écoulement du fluide et peut-être aussi du degré d'interconnexion du réseau poreux. La diminution de la perméabilité avec la carbonatation provient de la création des pores plus fins et plus déconnectés dans les éprouvettes carbonatées. La formation de calcite conduit au colmatage des pores comme nous l'avons vu lors de mesure de la porosité (paragraphe 3.3) et de ce fait, réduit le degré de connectivités des pores.

La variation de perméabilité en fonction de pression de confinement et de l'état de matériau est illustrée graphiquement dans la figure 3.11.

On observe le fort impact de carbonatation sur la perméabilité, une baisse proche de 100% était obtenue entre 3mm et 10mm de carbonatation et pour les trois valeurs de confinement. On remarque également que pour les échantillons carbonatés à 6mm et 10 mm, l'augmentation de confinement au delà de 10 MPa n'a pas vraiment d'effet considérable sur la perméabilité à cause de l'augmentation de la compressibilité du ciment avec la carbonatation. Cette augmentation de compressibilité provient probablement de la dissolution de la portlandite qui fait disparaître les contraintes initialement imposées sur ces cristaux.

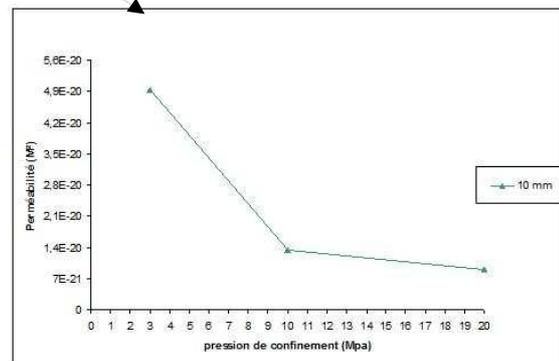
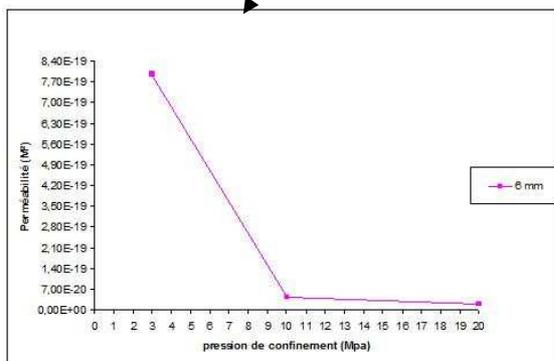
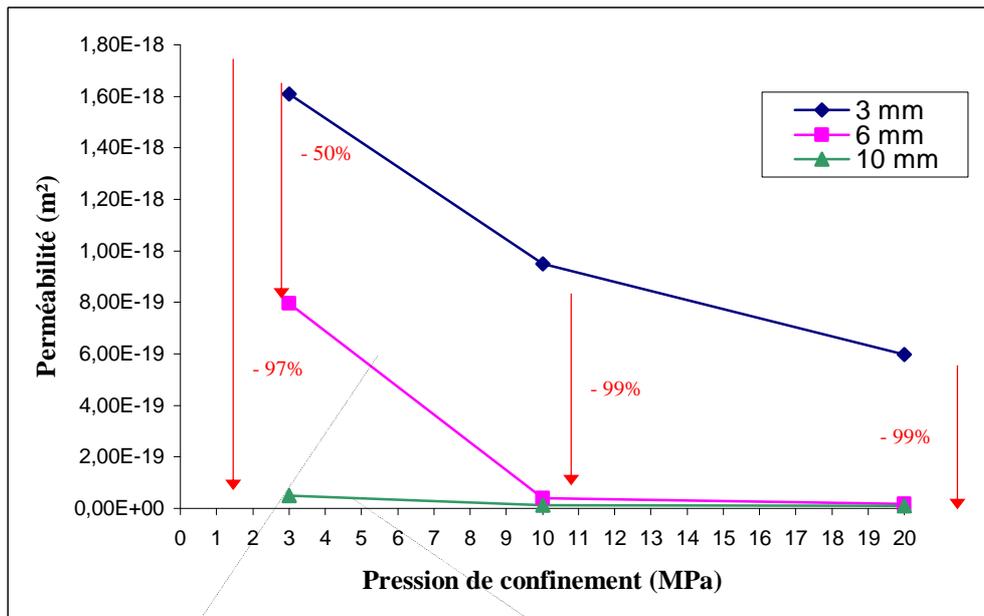


Figure 3.11. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression de confinement et de l'état de matériau (les valeurs de la perméabilité pour chacun des cas sont illustrées dans le tableau 3.2)

Rappelons que les mesures de perméabilité ont été toujours faites juste avant de commencer les essais triaxiaux et sur les mêmes échantillons. Les résultats obtenus des essais triaxiaux pour les échantillons sains et carbonatés feront l'objet de la suite de ce chapitre.

### 3.7 Essais mécaniques triaxiaux

Cette étape a pour but de mettre en évidence expérimentalement l'influence de la carbonatation sur l'évolution du comportement mécanique de pâte de ciment pétrolier sous température.

L'essai triaxial est un essai de compression axiale d'un échantillon soumis à une contrainte latérale constante ( $P_c$ ). La compression axiale est poussée jusqu'à l'obtention de la rupture.

La détermination du critère de rupture d'un matériau nécessite de réaliser plusieurs essais triaxiaux avec des valeurs de contraintes de confinement croissantes ; on effectue pour chaque échéance quatre essais, incluant l'essai de compression uniaxiale ( $P_c = 0$ ). Les autres pressions de confinement choisies sont : 3, 10 et 20 MPa correspondant à des pressions du sol dans un puits.

Pour les essais triaxiaux, quand  $P_c \neq 0$ , une pression interstitielle constante  $P_i = 2,5$  MPa est appliquée.

Tous les essais sont effectués sous une température de 90°C. Le protocole de réalisation de l'essai est détaillé dans le paragraphe 2.3.

Pour chaque essai correspondant à une valeur de contrainte de confinement donnée, la courbe complète (contrainte-déformation axiales et latérales) permet de connaître la valeur de la contrainte de rupture déviatorique maximale (valeur de pic) et le comportement du matériau à la lumière de ses déformations. Ce test a été réalisé sur des échantillons sains et puis sur des échantillons carbonatés à plusieurs échéances (3, 6 et 10 mm).

#### 3.7.1 Caractérisation des échantillons sains

Avant de commencer le processus de carbonatation, quatre essais triaxiaux ont été réalisés sur des échantillons sains.

Les figures 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale des échantillons sains ( $\Phi 20$ , H 22 mm), à une température de 90°C, pour des pressions de confinement ( $P_c = 0, 3, 10$  et 20 MPa) respectivement et une pression interstitielle de 2,5 MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de 26 MPa ce qui est une valeur classique pour un ciment pétrolier [Yurtdas et al, 2006], mais plus faible qu'à 20°C où la résistance obtenue était de 53 MPa pour un ciment Portland (E/C=0.5) selon Rougelot [Rougelot, 2008].
- la résistance en compression triaxiale obtenue est de 32 et 44 MPa pour des pressions de confinement de 3 et 10 MPa respectivement,
- pour l'essai à une pression de confinement  $P_c=20$  MPa, le comportement ductile de l'échantillon ne nous permet pas d'arriver à la rupture (augmentation considérable de déformations avec un changement très léger de contrainte déviatorique)
- un comportement post-pic devient de moins en moins fragile avec l'augmentation de pression de confinement,
- une phase linéaire remarquable pour les essais à  $P_c=10$  MPa et à  $P_c=20$  MPa,
- une phase de compaction est remarqué au début de l'essai sur la courbe de  $P_c=3$  MPa, la courbe passe ensuite à une phase linéaire jusqu'à la rupture. Cette phase de compaction est liée essentiellement à la porosité très grande de l'échantillon (35% à 90°C) ce qui permet au matériau à se compacter sous la contrainte axiale avec un faible confinement.

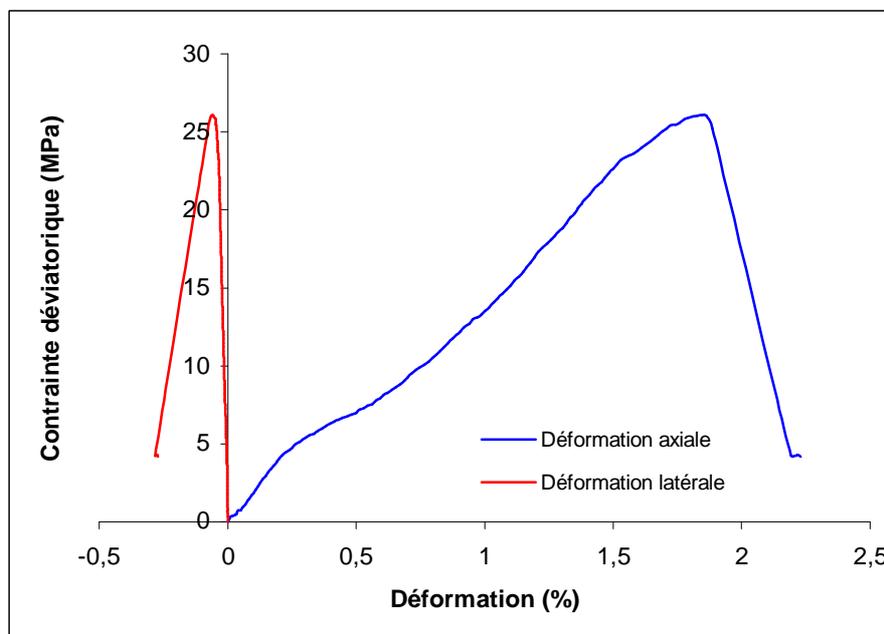


Figure 3.12. Evolution des déformations d'une éprouvette saine sous compression uniaxiale

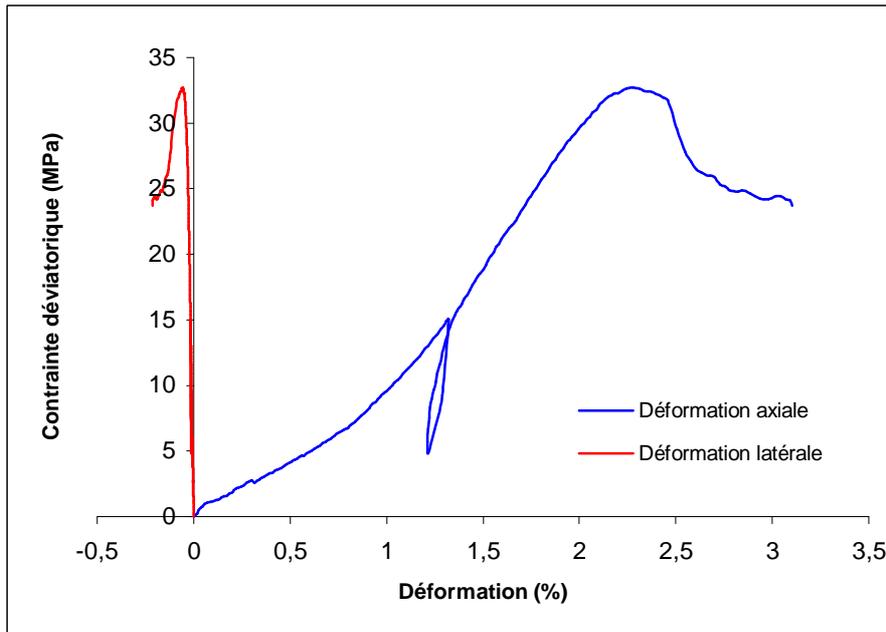


Figure 3.13. Evolution des déformations d'une éprouvette saine sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

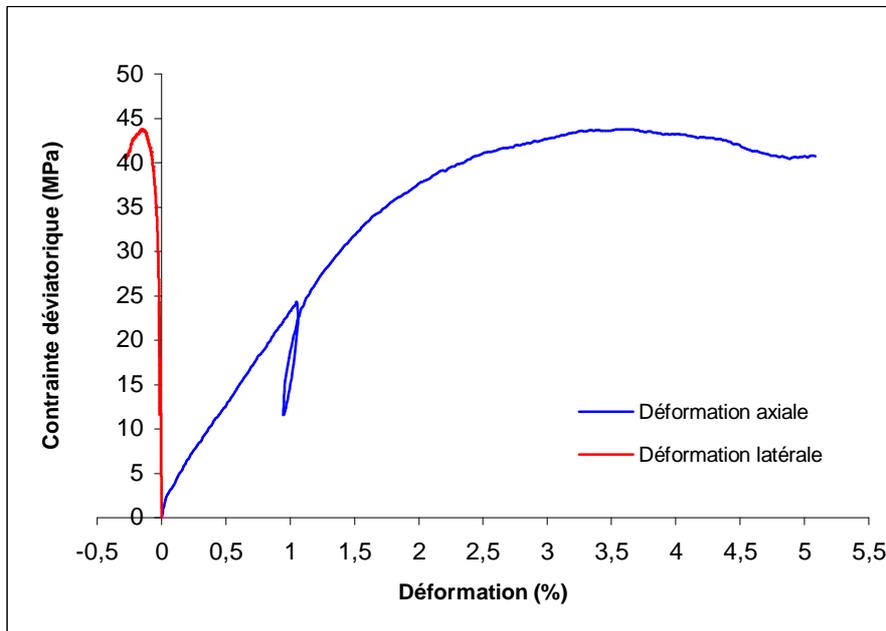


Figure 3.14. Evolution des déformations d'une éprouvette saine sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

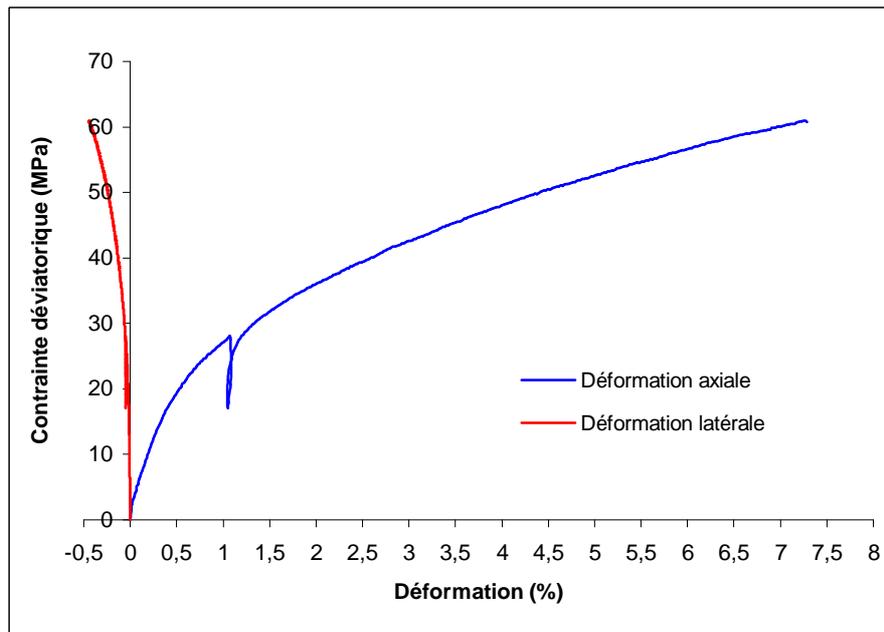


Figure 3.15. Evolution des déformations d'une éprouvette saine sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

La réalisation des essais triaxiaux nous a permis également de déterminer le critère de rupture du matériau testé. La figure 3.16 montre la surface de la rupture des échantillons sains obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa), où  $(p)$  est la contrainte moyenne et  $(q)$  est la contrainte déviatorique.

On remarque une surface de rupture linéaire suit le modèle de Drucker-Prager. La linéarité signifie que la pression de confinement a un effet stable sur l'augmentation de la résistance au cisaillement du matériau.

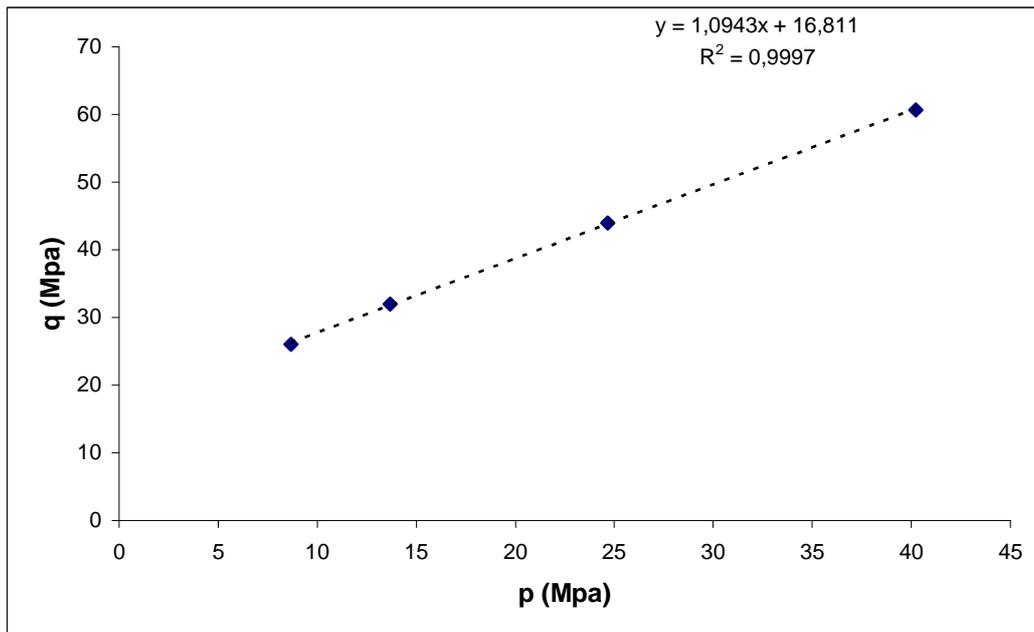


Figure 3.16. Surface de rupture des échantillons sains obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

### 3.7.1.1 Comparaison avec les résistances à $20^\circ\text{C}$

Nous présentons ici une comparaison entre les essais triaxiaux effectués sur le matériau sain à  $90^\circ\text{C}$  et les mêmes essais effectués sur le même ciment à  $20^\circ\text{C}$ . Les essais à  $20^\circ\text{C}$  ont été réalisés dans une ancienne étude au sein de notre laboratoire par Xie [Xie et al, 2008].

Le but de faire une telle comparaison est de montrer l'effet de la température sur le comportement mécanique multiaxiale du ciment étudié.

Les figures 3.17, 3.18 et 3.19 montrent une comparaison entre des essais triaxiaux effectués à  $90^\circ\text{C}$  et à  $20^\circ\text{C}$  sur des échantillons sains pour trois pressions de confinement ( $P_c=3, 10$  et  $20$  MPa).

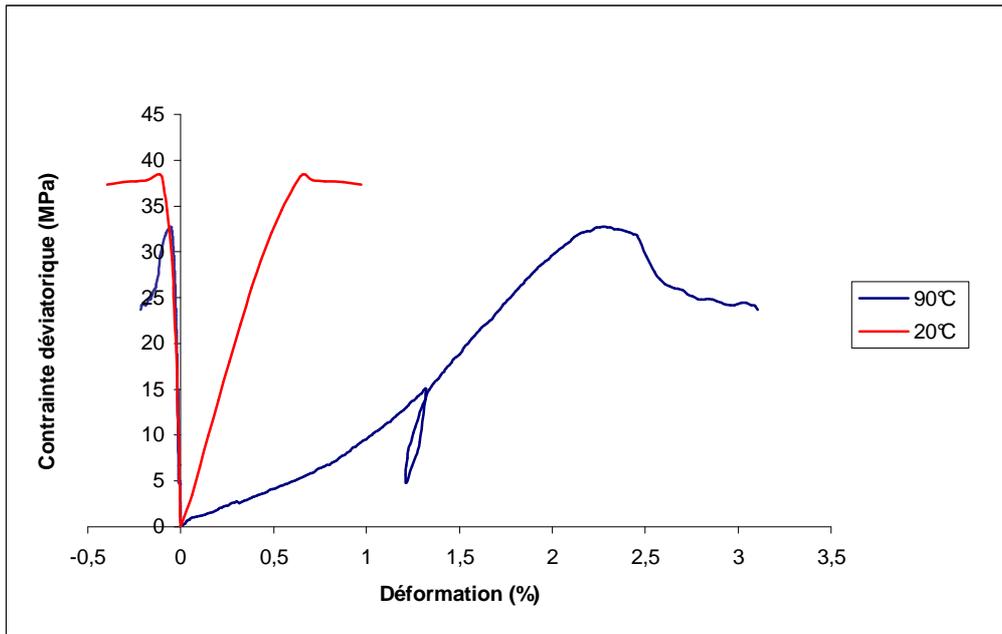


Figure 3.17. Evolution des déformations des éprouvettes saines à 90°C et à 20°C sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

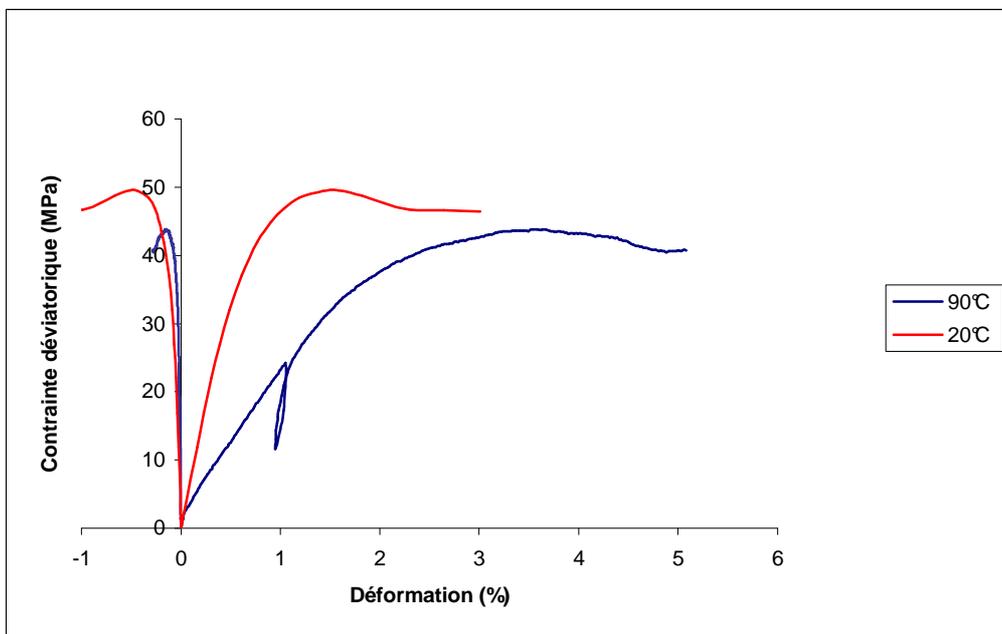


Figure 3.18. Evolution des déformations des éprouvettes saines à 90°C et à 20°C sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

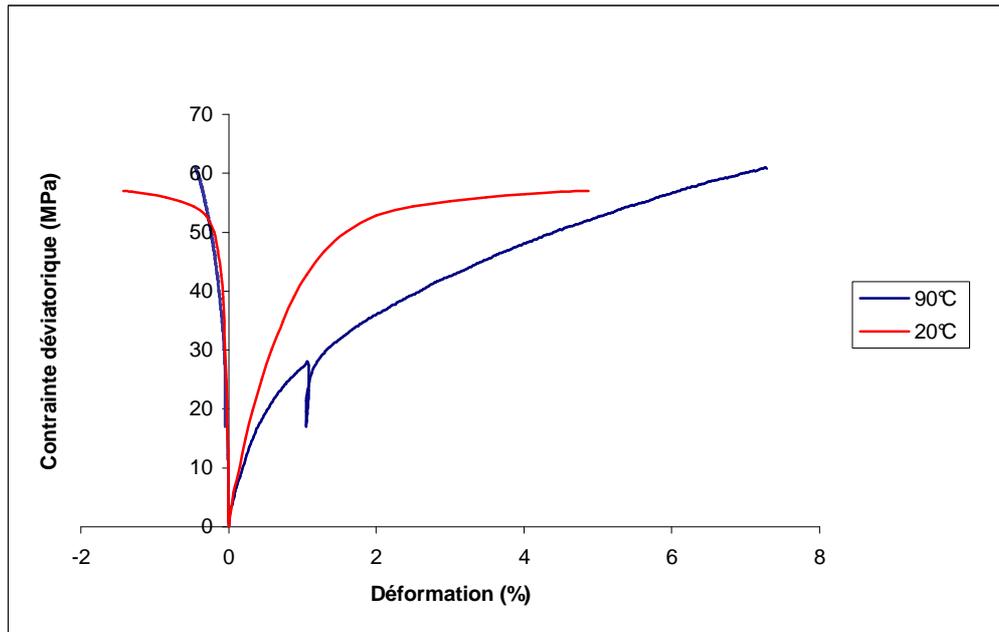


Figure 3.19. Evolution des déformations des éprouvettes saines à 90°C et à 20°C sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

On constate que les résistances à la rupture à  $P_c=3$  et 10 MPa sont plus élevées pour les tests effectués à 20°C. Les valeurs obtenues sont : 38 MPa à 20°C contre 32 MPa à 90°C et 49 MPa à 20°C contre 44 MPa à 90°C, pour les confinements  $P_c=3$  et 10 MPa respectivement.

On remarque également une ductilité plus élevée à 90°C et des déformations axiales plus importantes avant d'arriver à la rupture. Cette ductilité très élevée à  $P_c=20$  MPa rend difficile la comparaison de résistance pour ce cas.

La température conduit à avoir une hydratation plus rapide mais avec un effet néfaste sur la microstructure qui se traduit par une porosité plus élevée. Notons que la phase de compaction n'est pas remarquée à  $P_c=3$  MPa pour l'essai à 20°C.

Après avoir terminé les essais triaxiaux sur le matériau sain, la même démarche a été suivie au cours de la carbonatation. Nous présentons par la suite les résultats obtenus pour trois échéances : 3, 6 et 10mm de carbonatation.

### 3.7.2 Échantillons carbonatés à 3mm

Les figures 3.20, 3.21, 3.22 et 3.23 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale des échantillons ( $\Phi 20$ , H 22 mm), carbonatés à 3mm, à une température de 90°C, pour des pressions de confinement ( $P_c=0, 3, 10$  et 20 MPa) respectivement et une pression

interstitielle de 2,5 MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de 32 MPa
- la résistance en compression triaxiale obtenue est de (35, 66, 77) MPa pour des pressions de confinement  $P_c = (3, 10 \text{ et } 20 \text{ MPa})$  respectivement,
- un comportement post-pic fragile en générale mais plutôt adoucissant pour le cas de  $P_c = 20 \text{ MPa}$ ,
- une augmentation totale de résistance de 140% entre les deux cas extrêmes ( $P_c = 0 \text{ MPa}$  et  $P_c = 20 \text{ MPa}$ ),
- dans les quatre cas, le pic de contrainte observé correspond sensiblement à une même valeur de déformation,
- une phase linéaire remarquable pour les essais à  $P_c = 10 \text{ MPa}$  et à  $P_c = 20 \text{ MPa}$ ,
- une phase de compaction est remarquée pour les faibles confinements ( $P_c = 0$  et  $P_c = 3 \text{ MPa}$ ) à l'instar de ce que nous avons vu pour les échantillons sains.

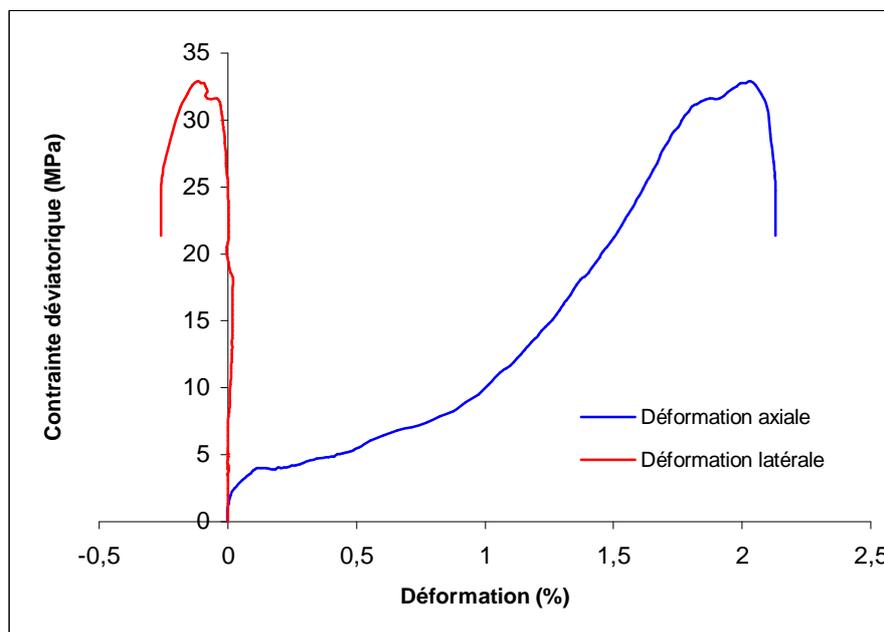


Figure 3.20. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 3mm sous compression uniaxiale

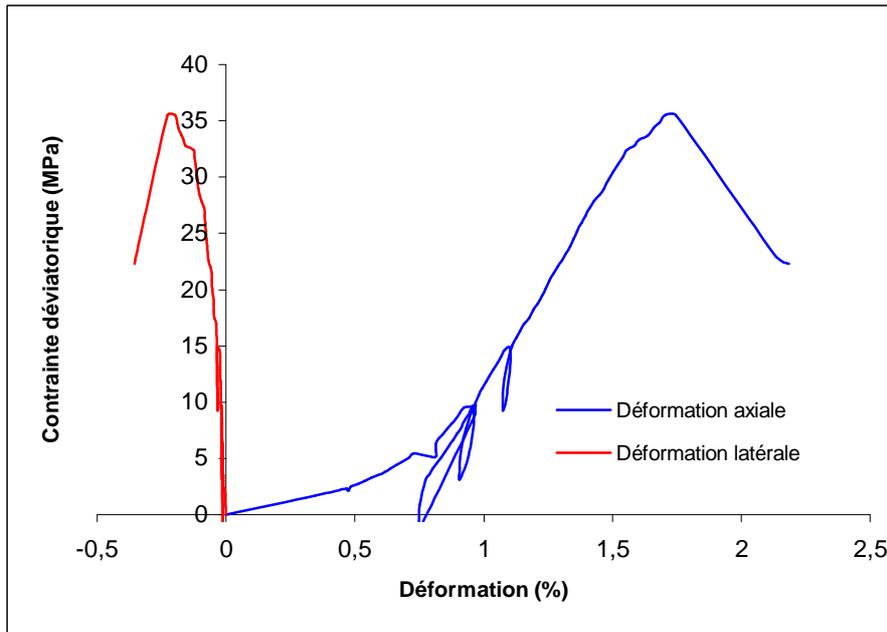


Figure 3.21 .Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 3mm sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

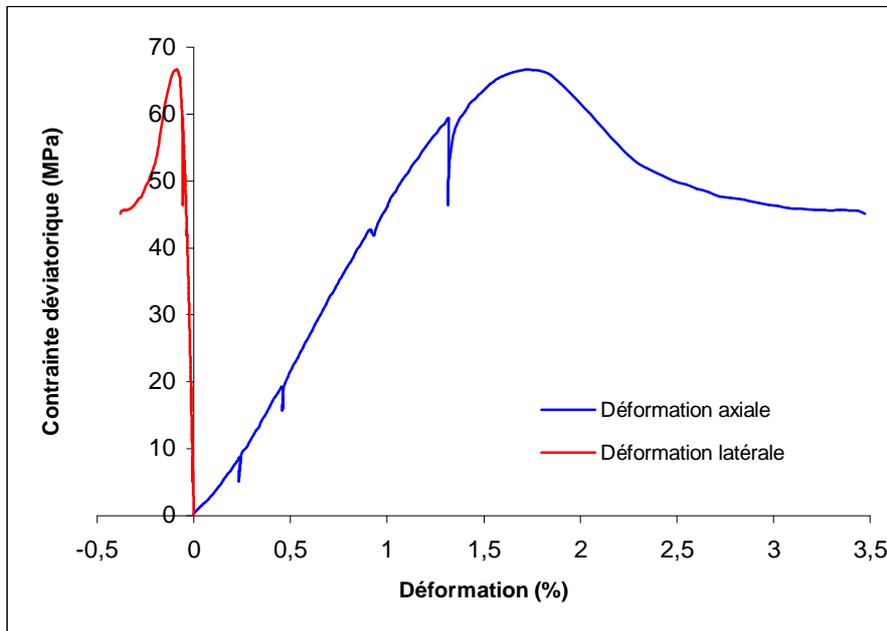


Figure 3.22. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 3mm sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

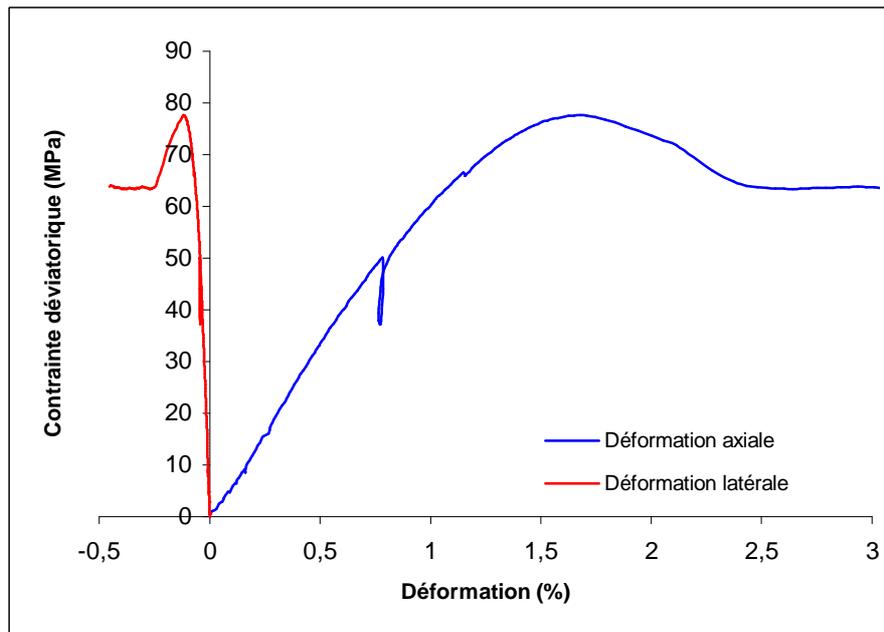


Figure 3.23. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 3mm sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

La surface de rupture est obtenue après avoir réalisé les essais triaxiaux sur les échantillons carbonatés à 3mm.

La figure 3.24 montre la surface de la rupture des échantillons carbonatés à 3mm obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa).

On constate cette fois aussi une relation linéaire à l'instar de celle que nous avons vu pour les échantillons sain avec une augmentation de la cohésion et de l'angle de frottement qui renvoie à l'augmentation de la résistance à la rupture.

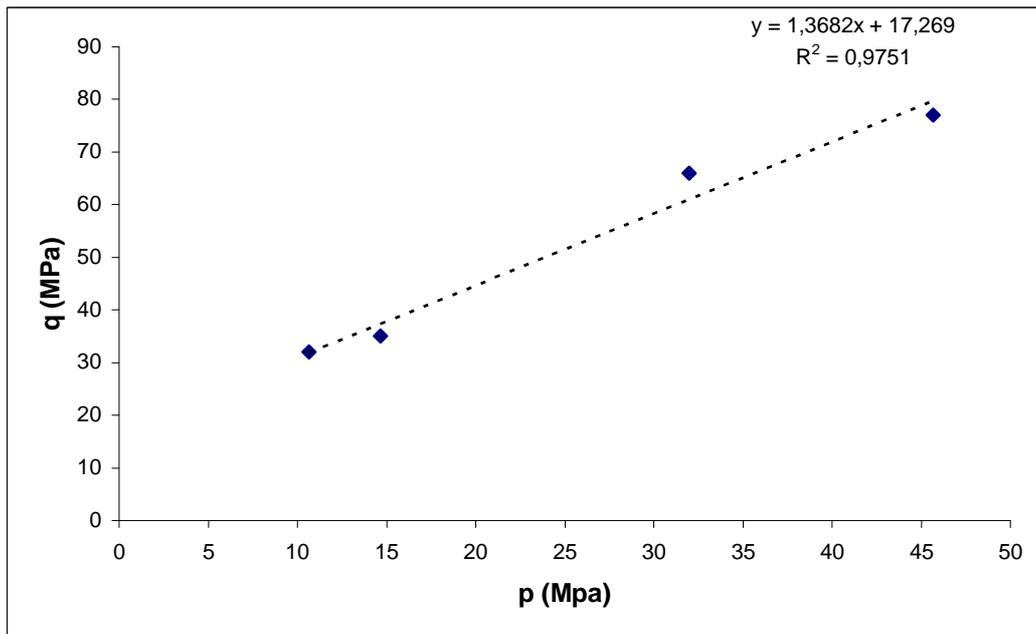


Figure 3.24. Surface de rupture des échantillons carbonatés à 3mm obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

L'étape suivante sera consacrée pour caractériser les échantillons carbonatés à 6mm qui présente un deuxième cas de transition avant d'arriver à l'état complètement carbonaté. Nous réalisons les mêmes tests et la même démarche suivie pour les échantillons sains et carbonatés à 3mm.

### 3.7.3 Échantillons carbonatés à 6mm

Les figures 3.25, 2.26, 3.27 et 3.28 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale des échantillons ( $\Phi 20$ , H 22 mm), carbonatés à 6mm, à une température de  $90^\circ\text{C}$ , pour des pressions de confinement ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) respectivement et une pression interstitielle de 2,5 MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de 41 MPa
- la résistance en compression triaxiale obtenue est de (47, 82, 96) MPa pour des pressions de confinement  $P_c= (3, 10$  et  $20)$  MPa respectivement,
- un comportement post-pic fragile pour les deux premiers cas ( $P_c=0$  MPa,  $P_c=3$  MPa), et adoucissant pour les cas de  $P_c=10$  et  $20$  MPa,

- une augmentation totale de résistance de 134% entre les deux cas extrêmes ( $P_c=0$  MPa et  $P_c=20$  MPa), ce qui est une valeur pas loin du cas précédent (3mm de carbonatation),
- dans les quatre cas, les pics de contrainte observés correspondent à des valeurs de déformation plutôt proches l'une de l'autre,
- une phase linéaire remarquable pour les essais à  $P_c=10$  MPa et à  $P_c=20$ MPa,
- un comportement identique pour les confinements  $P_c=0$  et 3 MPa de ce que nous avons obtenu sur les échantillons sains et carbonatés à 3mm. Une phase de compaction suivie par une phase linéaire jusqu'à rupture.

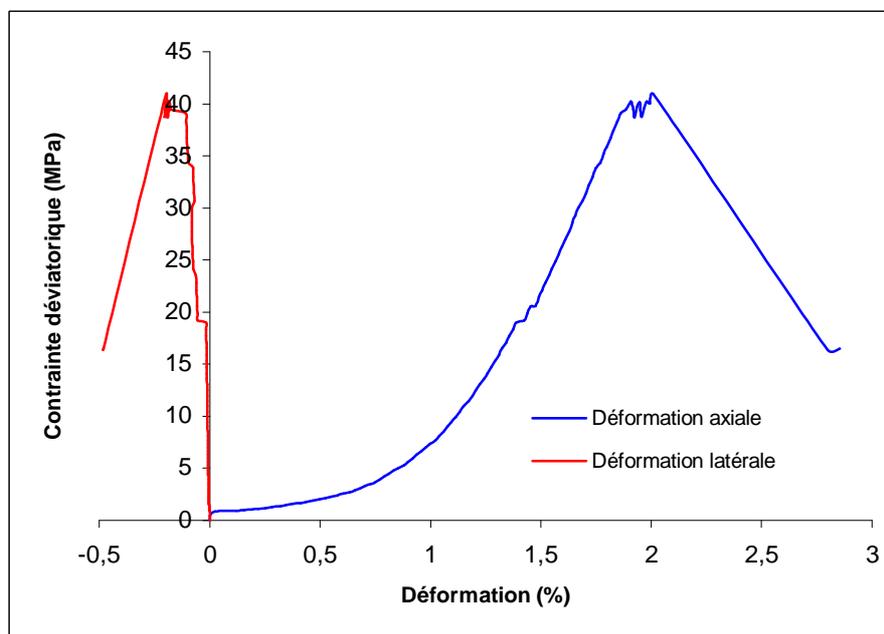


Figure 3.25. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 6mm sous compression uniaxiale

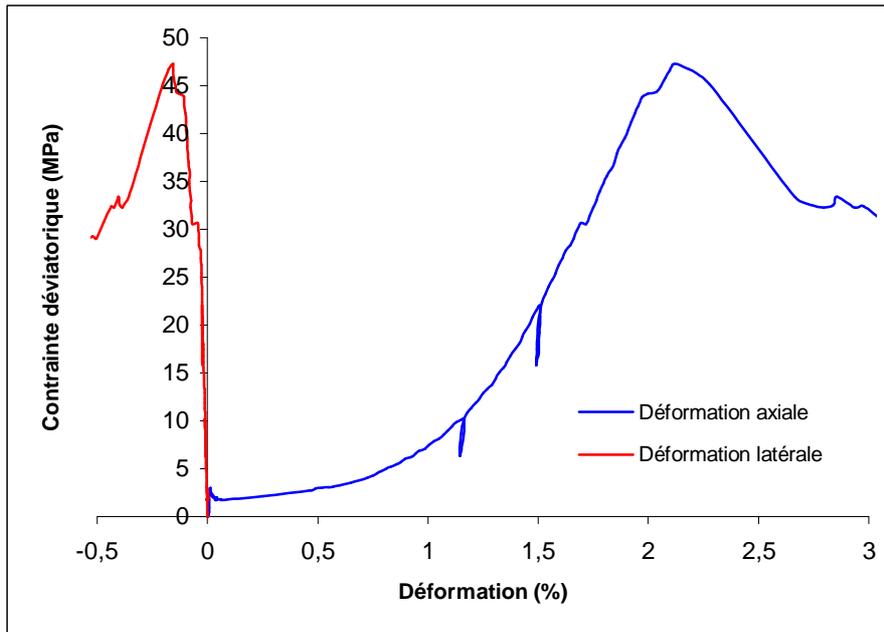


Figure 3.26. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 6mm sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

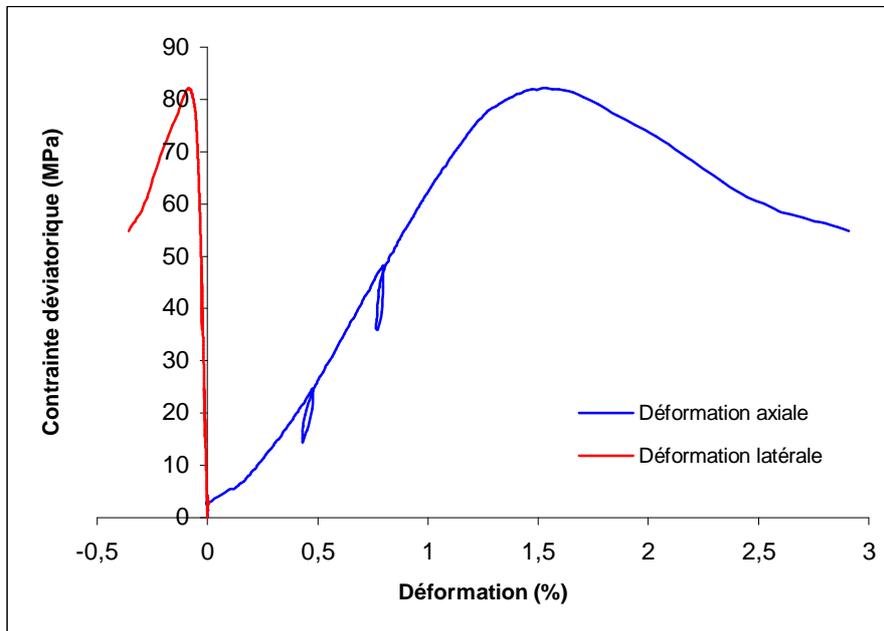


Figure 3.27. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 6mm sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

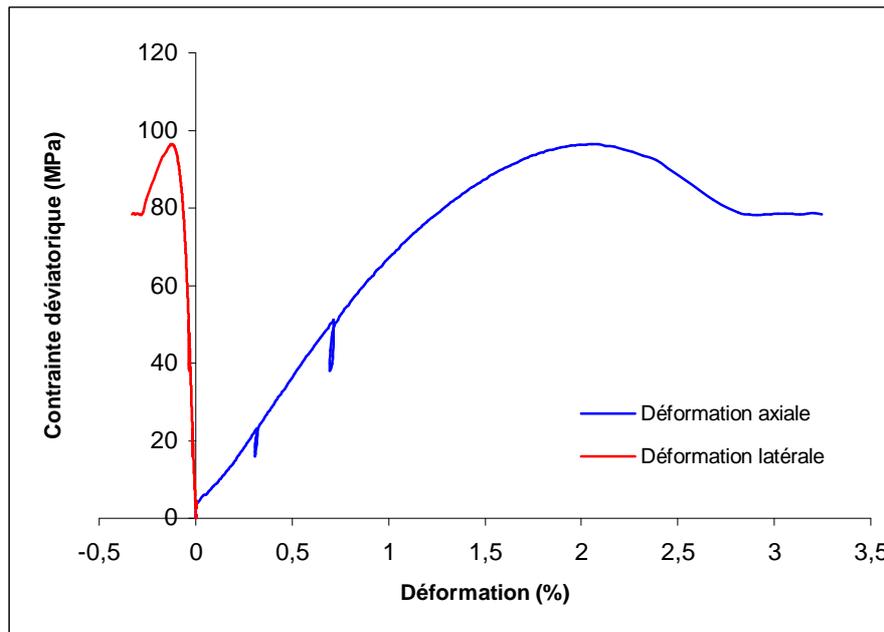


Figure 3.28. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 6mm sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

Les résultats des essais triaxiaux nous a permis de déduire le critère de la rupture pour cette échéance de carbonatation.

La figure 3.29 montre la surface de la rupture des échantillons carbonatés à 6mm obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa).

Une relation linéaire est obtenue comme avec une augmentation remarquée de la cohésion et de l'angle de frottement par rapport aux cas précédents (sain et carbonaté à 3mm).

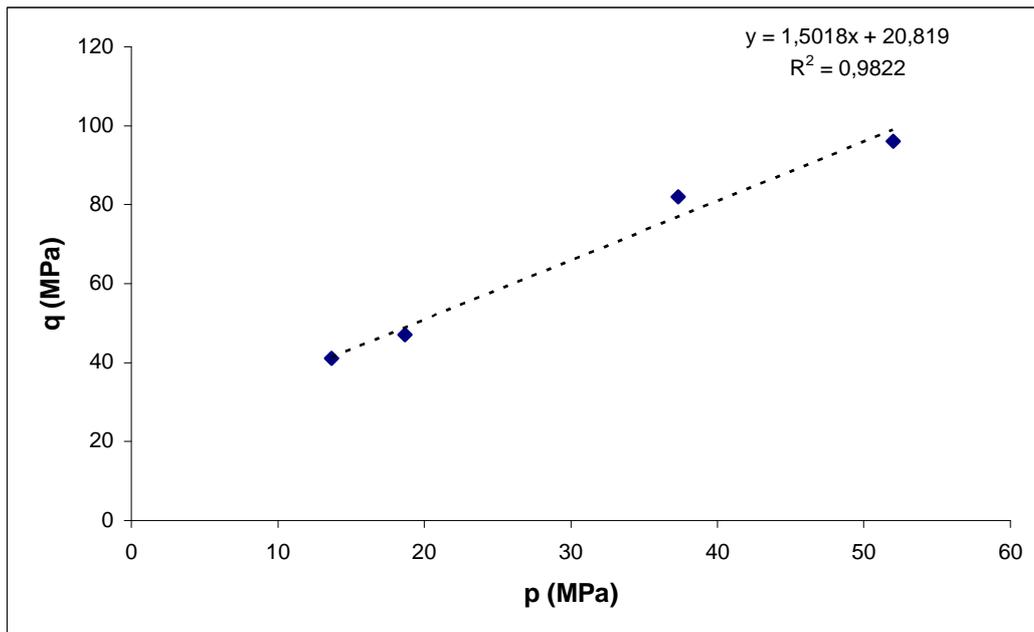


Figure 3.29. Surface de rupture des échantillons carbonatés à 6mm obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

Après avoir caractérisé les cas des matériaux partiellement carbonatés, nous passons à l'état homogène (complètement carbonaté) pour boucler les essais mécaniques à court terme de la phase de la carbonatation en adoptant toujours la même démarche suivie ci-dessous.

### 3.7.4 Échantillons complètement carbonatés

Les figures 3.30, 3.31, 3.32 et 3.33 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale des échantillons ( $\Phi 20$ , H 22 mm), complètement carbonatés, à une température de  $90^\circ\text{C}$ , pour des pressions de confinement ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) respectivement et une pression interstitielle de 2,5 MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de 67 MPa
- la résistance en compression triaxiale obtenue est de (70, 110, 144) MPa pour des pressions de confinement  $P_c= (3, 10$  et  $20)$  MPa respectivement,
- un comportement post-pic fragile pour les trois premiers cas ( $P_c=0$  MPa,  $P_c=3$  MPa et  $P_c=10$  MPa), et plutôt ductile pour le cas de  $P_c=20$  MPa,
- une augmentation totale de résistance de 115% entre les deux cas extrêmes ( $P_c=0$  MPa et  $P_c=20$  MPa), ce que veut dire que l'influence de confinement sur la résistance devient un peu moins avec l'augmentation de taux de carbonatation,

- des déformations correspondent au pic de contrainte augment légèrement avec l'augmentation de pression de confinement, ce que signifie une augmentation de ductilité du matériau cimentaire,
- une phase linéaire très remarquable pour les essais à  $P_c=10$  MPa et à  $P_c= 20$ MPa,
- une phase de compaction moins remarquable que les cas précédents à cause du colmatage des pores par la calcite et de l'homogénéisation du matériau.

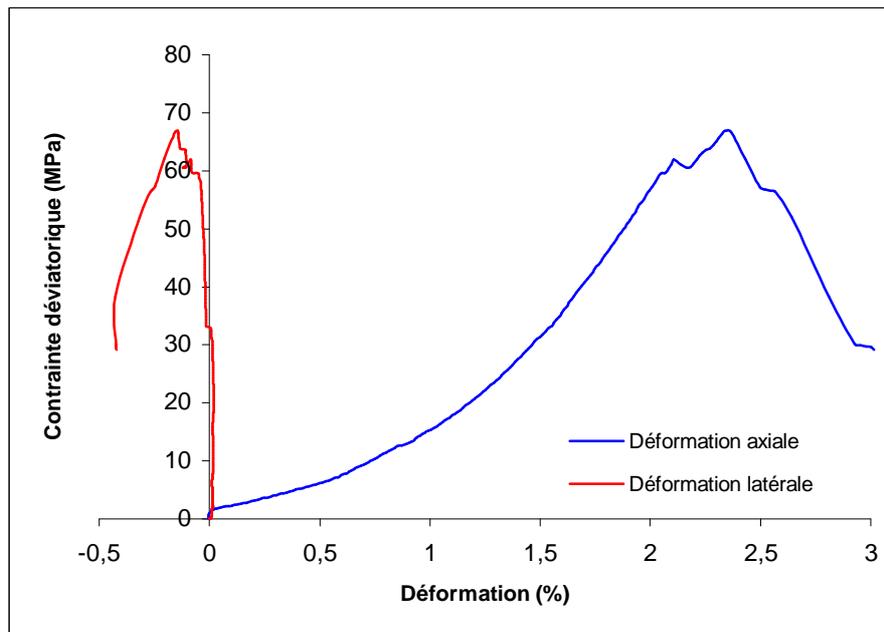


Figure 3.30. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 10mm sous compression uniaxiale

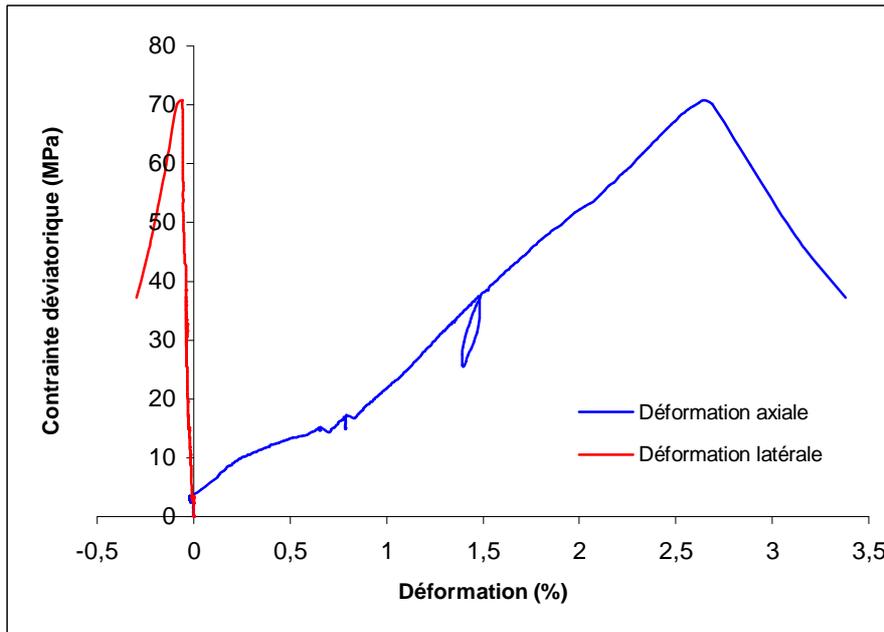


Figure 3.31. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 10 mm sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

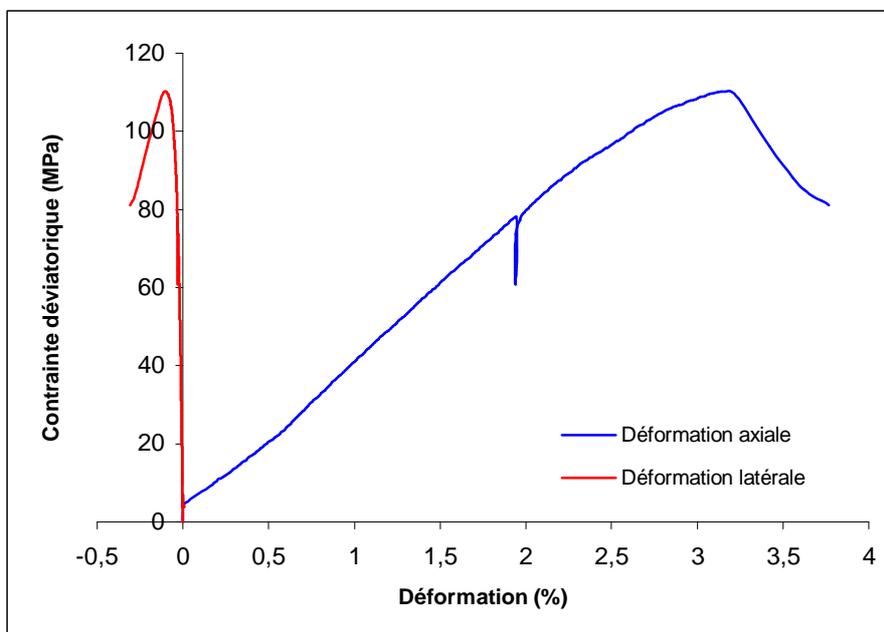


Figure 3.32. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 10mm sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

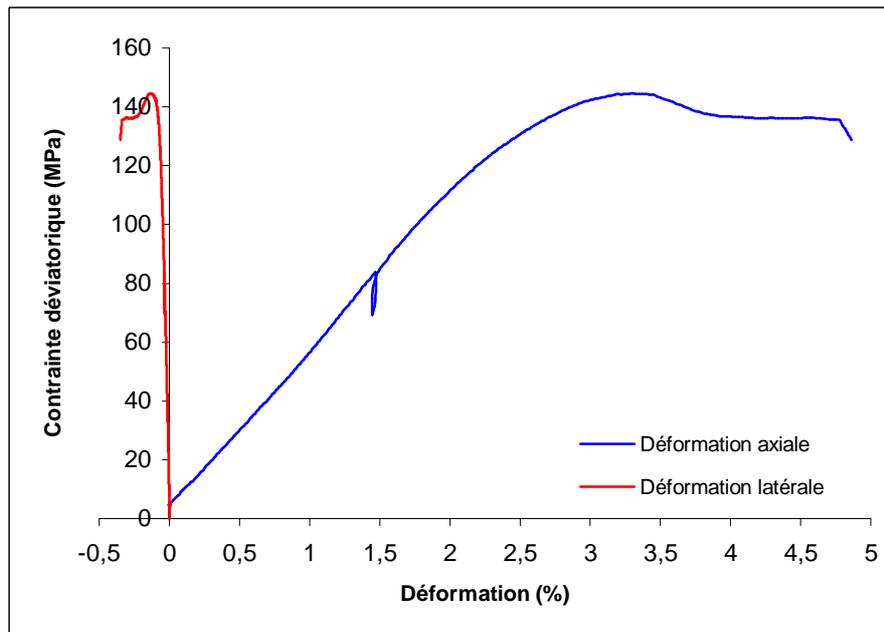


Figure 3.33. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée à 10mm sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

Les essais triaxiaux présentés ci-dessous nous a permis de déterminer la surface de rupture à partir de quatre points correspondent à quatre pressions de confinement.

La figure 3.34 montre la surface de la rupture des échantillons complètement carbonatés obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa).

Une relation linéaire est obtenue comme tous les cas précédents avec un décalage présenté par l'augmentation de la cohésion et de l'angle de frottement engendrée par l'augmentation de la résistance mécanique de ciment complètement carbonaté.

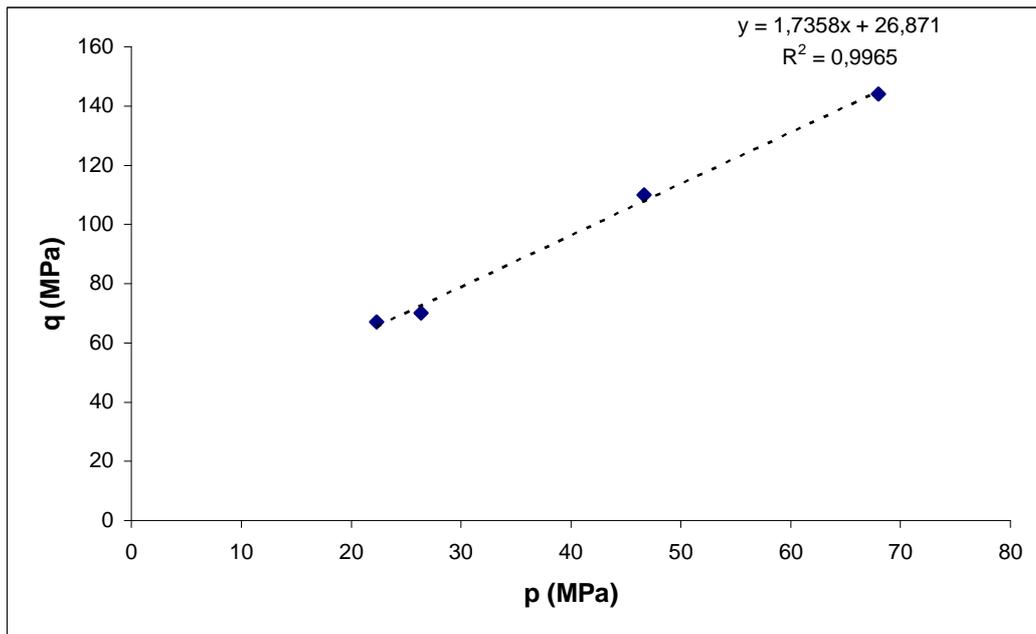


Figure 3.34. Surface de rupture des échantillons complètement carbonatés obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

Après avoir terminé la caractérisation mécanique à court terme des échantillons sains et carbonatés (partiellement et complètement), nous ferons par la suite plusieurs comparaisons entre ces résultats en fonction de plusieurs variants pour mettre en évidence l'effet de la carbonatation sur le comportement mécanique de ciment étudié.

### 3.8 Comparaison entre les différents taux de carbonatation pour les mêmes valeurs de pression de confinement

Pour bien illustrer l'effet de la carbonatation sur le comportement mécanique du ciment étudié, nous allons comparer l'évolution de déformation pour le matériau sain et les trois taux de carbonatation (3, 6 et 10 mm) pour les mêmes valeurs de pression de confinement.

Les figures 3.35, 3.36, 3.37 et 3.38 présentent des comparaisons entre des essais triaxiaux faits à (0, 3, 10 et 20 MPa) de pression de confinement pour des échantillons sains et carbonatés à 3, 6 et 10 mm.

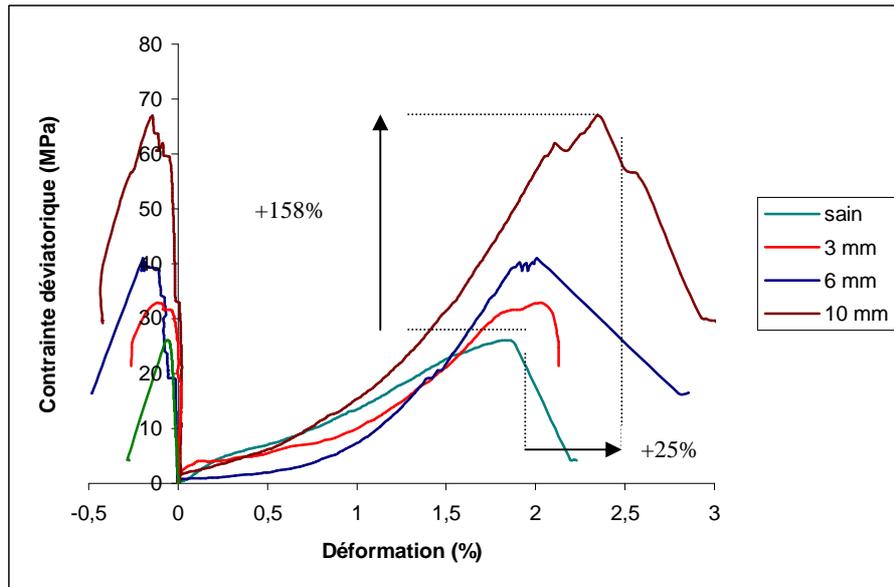


Figure 3.35. Evolution des déformations des échantillons sains et carbonatés à (3,6 et 10 mm) sous compression uniaxiale

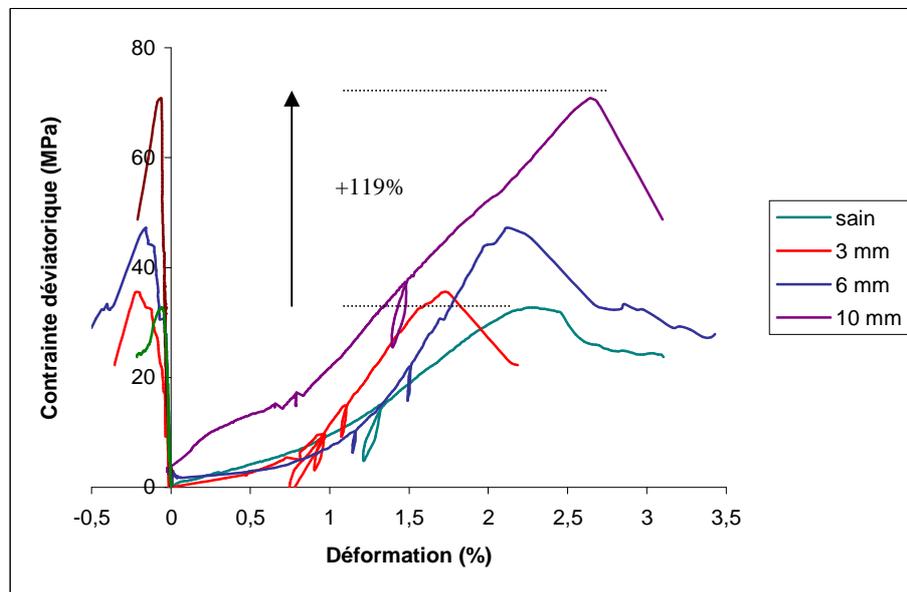


Figure 3.36. Evolution des déformations des échantillons sains et carbonatés à (3,6 et 10 mm) sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

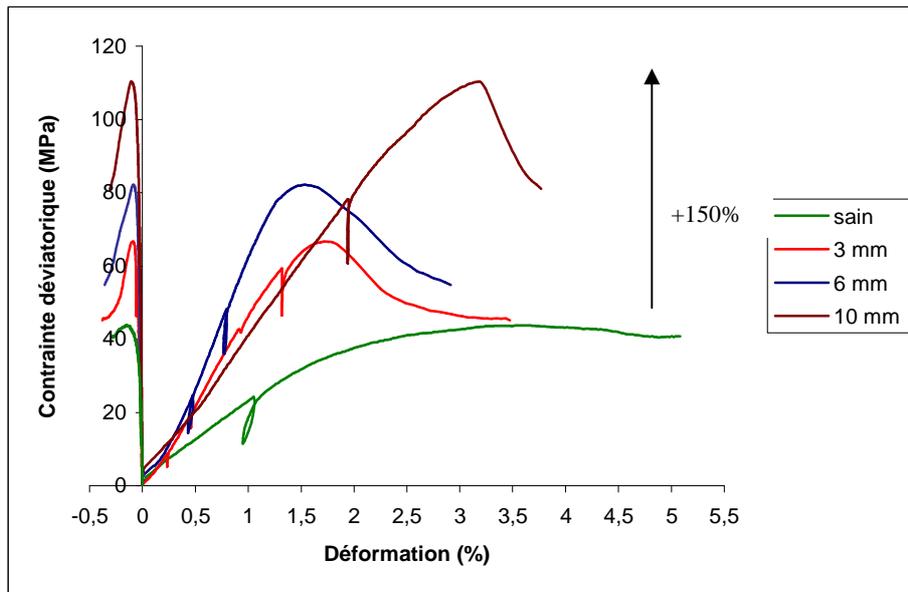


Figure 3.37. Evolution des déformations des échantillons sains et carbonatés à (3,6 et 10 mm) sous compression triaxial à  $P_c=10$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

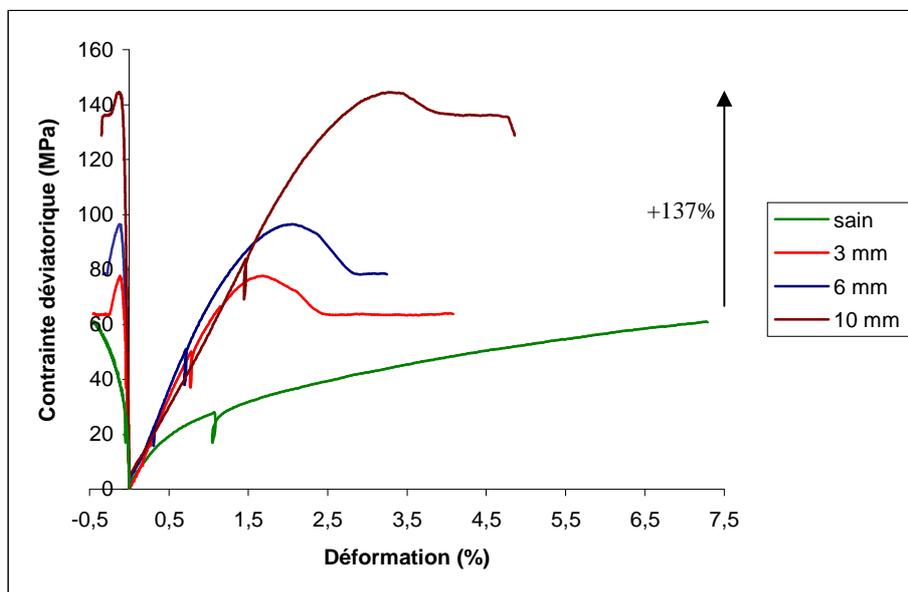


Figure 3.38. Evolution des déformations des échantillons sains et carbonatés à (3,6 et 10 mm) sous compression triaxial à  $P_c=20$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

On remarque l'augmentation de résistance mécanique avec la carbonatation et surtout pour les échantillons complètement carbonatés où le matériau est plus homogène. Cette augmentation de résistance change selon la pression de confinement, le gain net de résistance entre les

échantillons sains et complètement carbonaté varie entre 119% et 158%, soit une moyenne de 141%.

Ce pourcentage dépasse largement ce qui est cité dans la littérature à ce propos (30-50%) obtenu à une température ambiante [Hornain, 1976, Lea, 1970], la température a donc eu certain effet sur le taux de calcite formée ou autrement dit, le taux de portlandite qui arrive à réagir avec le  $\text{CO}_2$ . Cette réaction accélérée par la température empêche la formation des couches de calcite autour de la portlandite qui n'a pas encore été décomposée, ceci conduit à une augmentation de pourcentage de portlandite réagissant avec le  $\text{CO}_2$  (ou le taux de calcite formée), ce dernier diminue la porosité et la perméabilité de matériau cimentaire et augmente sa résistance mécanique.

Notons aussi que du fait de la température, la matrice est faible à l'état sain (paragraphe 3.7.1). Par contre, avec la formation de la calcite, un gain important de la résistance est obtenu.

On constate aussi que les déformations axiales du pic de chargement pour les échantillons carbonatés à 3 mm sont proches de celles des échantillons carbonatés à 6 mm alors que les déformations de pic des échantillons complètement carbonatés deviennent clairement plus élevées ce qui signifie une augmentation de ductilité avec la carbonatation. Pour les essais uniaxiaux, et à cause de l'absence de la pression de confinement, on remarque le même comportement de compaction au début de chaque essai due à la porosité relativement élevée des matériaux.

D'autre part, on trouve que le changement des déformations latérales est très faible dans tous les tests sans se soucier de taux de carbonatation ou de la pression de confinement.

### **3.9 Evolution de résistance à la rupture par rapport au volume carbonaté**

Nous présentons ici les valeurs de résistances maximales obtenues pour les différentes pressions de confinement en fonction du pourcentage de volume carbonaté de l'échantillon. Ce pourcentage varie donc de 0% (échantillon sain) et jusque 100% (échantillon complètement carbonaté), pour chacun de ces pourcentages, quatre valeurs de résistance à la rupture sont présentées correspondantes à quatre pressions de confinement différentes, chacune de ces valeurs était obtenu par la réalisation d'un essai triaxial.

Le choix de présenter les résultats en fonction de volume carbonaté a été pris pour nous permettre d'avoir une relation adimensionnelle et indépendante de la taille de l'échantillon ce qui peut faciliter le travail des modélisateurs.

La figure 3.39 présente l'évolution de la résistance à la rupture obtenue par les essais uniaxiaux et triaxiaux par rapport au volume carbonaté de l'échantillon.

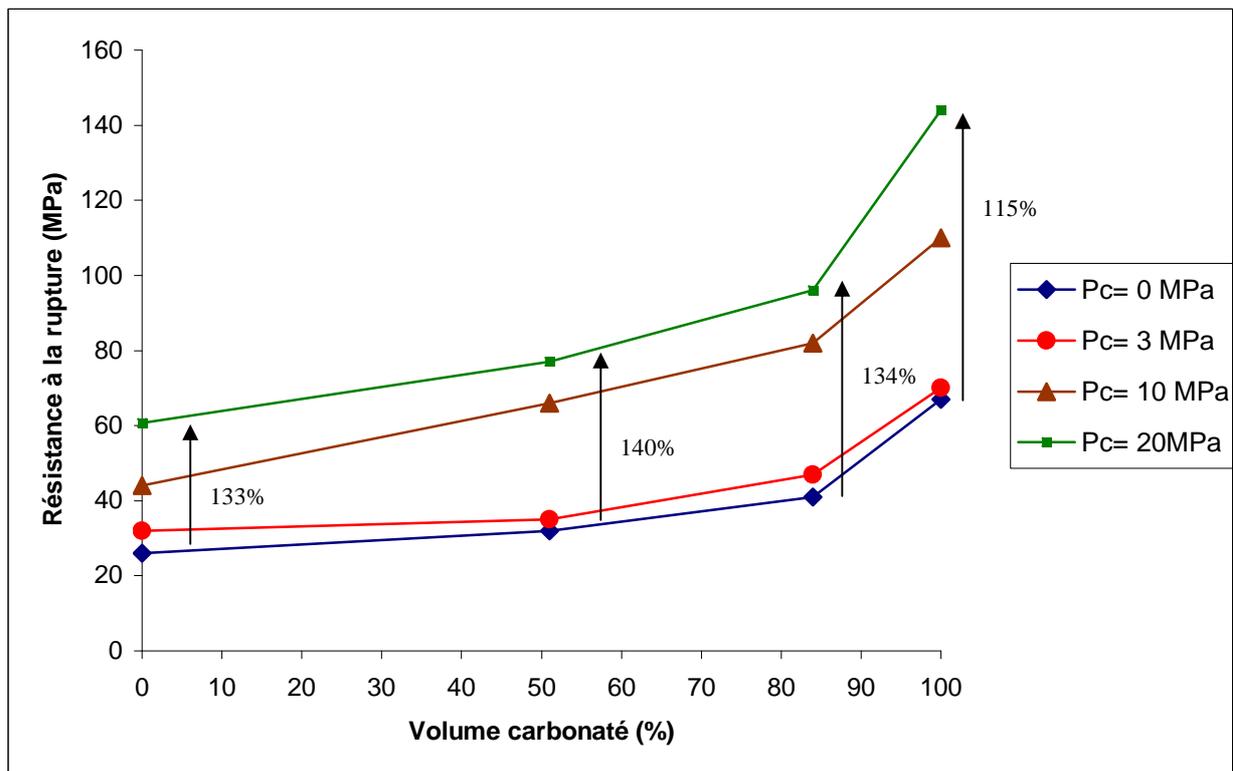


Figure 3.39. Évolution de la résistance à la rupture à 90°C pour des différentes pressions de confinement en fonction du pourcentage de volume carbonaté

Notons que la résistance à la rupture pour un échantillon sain à  $P_c=20$  MPa était prise comme la valeur maximale obtenue avant d'arrêter l'essai en raison de la ductibilité très élevée de l'échantillon dans ce cas (voir aussi paragraphe 3.7.1).

Par ailleurs, il convient de signaler qu'un front de carbonatation de 3mm correspond au pourcentage 51% et que le front de 6mm correspond au pourcentage 84% de volume carbonaté d'un échantillon.

Pour les essais avec confinement ( $P_c \neq 0$ ), une pression interstitielle  $P_i=2.5$  MPa est appliquée par le moyen de l'eau déminéralisée, les pressions de confinement effectives sont alors  $P_c' = (0, 0.5, 7.5 \text{ et } 17.5 \text{ MPa})$ .

On peut remarquer pour les quatre valeurs de pression de confinement que la relation entre la résistance à la rupture et le volume carbonaté est quasiment linéaire jusque la valeur de 84% de volume carbonaté, par contre, les derniers points qui correspondent aux matériaux 100% carbonatés ne suivent pas la même tendance de linéarité. Ceci peut être attribué à l'augmentation de l'homogénéité de l'échantillon, on a plus dans ce cas deux matériaux avec deux rigidités différentes, on estime donc ne pas avoir des déformations différentielle entre une zone saine et zone carbonatée. Le phénomène d'auto frettage peut avoir un rôle également sur l'augmentation de la résistance, ce phénomène est lié au retrait de carbonatation et présente un effet de confinement supplémentaire.

On constate également que l'effet de confinement devient plus faible sur la résistance à la rupture pour les échantillons carbonatés à 100% que pour les trois autres pourcentages de carbonatation (115% d'augmentation totale de résistance pour les échantillons carbonatés à 100% par rapport à 133%, 140% et 134% pour les pourcentages carbonatés : 0%, 51% et 84% respectivement). Ceci signifie que la calcite est déjà présente dans la plupart des pores et les microfissures, l'effet de confinement devient donc de plus en plus faible à cause de la diminution de la porosité.

### **3.10 Comparaison entre les différentes surfaces de ruptures en fonction du taux de carbonatation**

Sur la figure 3.40, nous montrons une comparaison entre les surfaces de ruptures obtenues par la réalisation des essais triaxiaux sur des différents types d'échantillon (sains et carbonatés à plusieurs échéances).

Une relation linéaire est obtenue pour les quatre surfaces de rupture, ce qui signifie que la pression de confinement a un effet stable sur l'augmentation de la résistance au cisaillement pour chacun des cas. On remarque également une augmentation de la pente et un décalage entre les courbes avec la carbonatation ce qui se traduit par une augmentation de la cohésion et de l'angle de frottement due à l'augmentation de rigidité du matériau.

L'évolution de la cohésion et de l'angle de frottement par rapport au volume carbonaté est illustré sur les figures 3.41 et 3.42. Ces deux paramètres augmentent ensemble avec l'augmentation de taux de carbonatation ce qui renvoie à un matériau qui devient de plus en plus rigide. Les valeurs correspondent au matériau 100% carbonaté montrent une

augmentation remarquable par rapport aux autres taux de carbonatation due à l'homogénéité des échantillons.

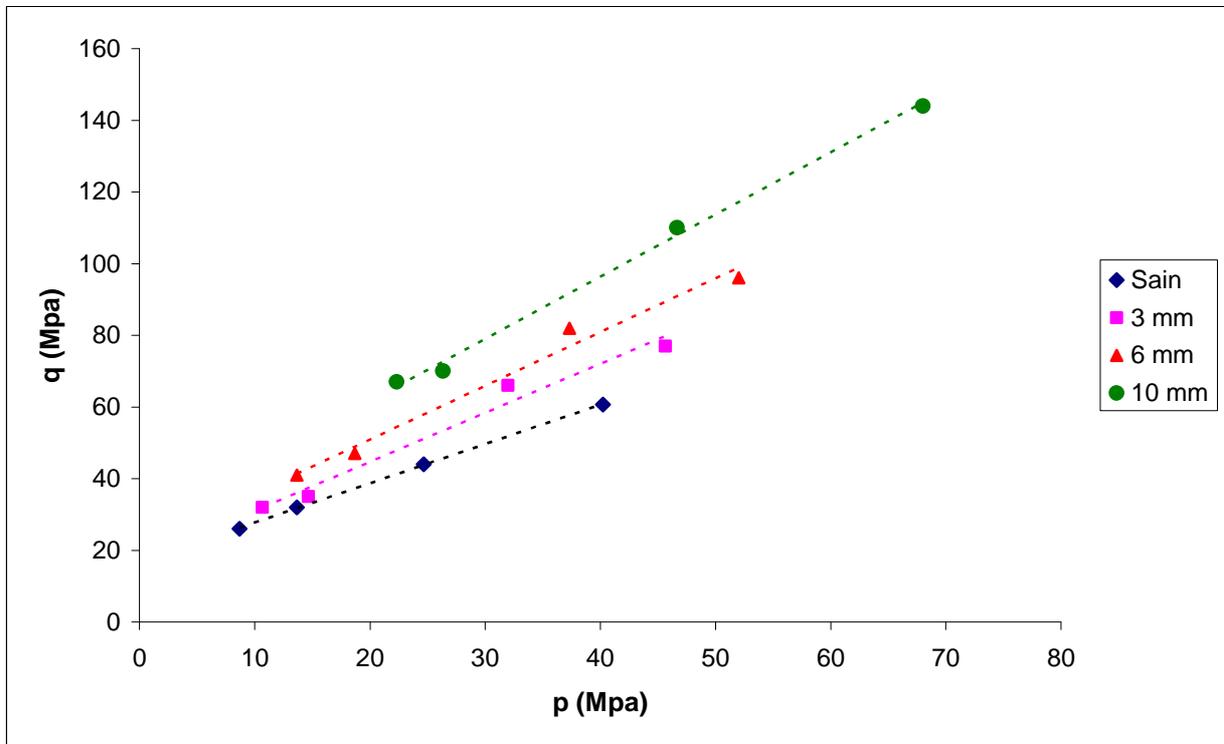


Figure 3.40. Surfaces de rupture des échantillons sains et carbonatés à plusieurs échéances, obtenues à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

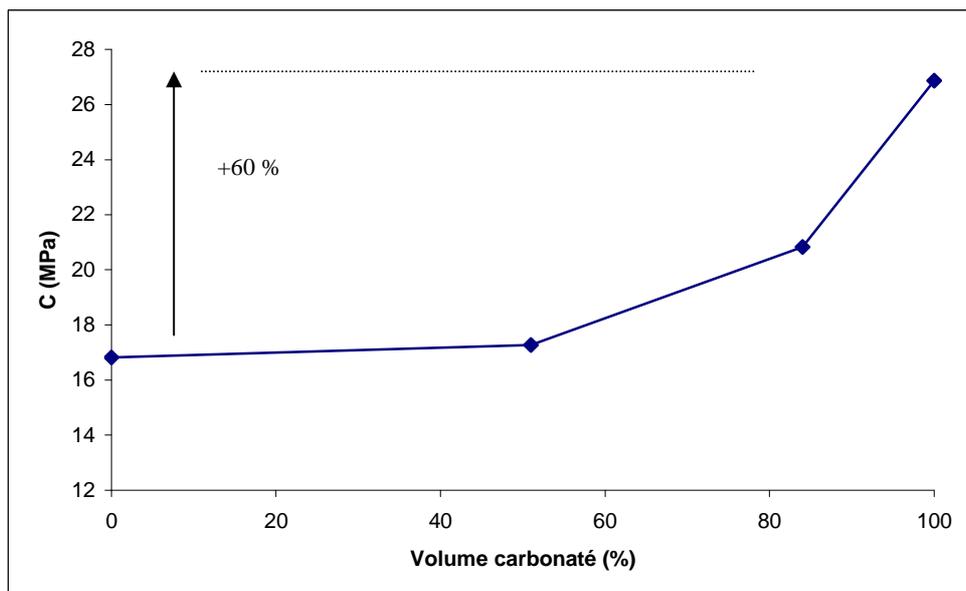


Figure 3.41. Évolution de la cohésion(C) en fonction du volume carbonaté

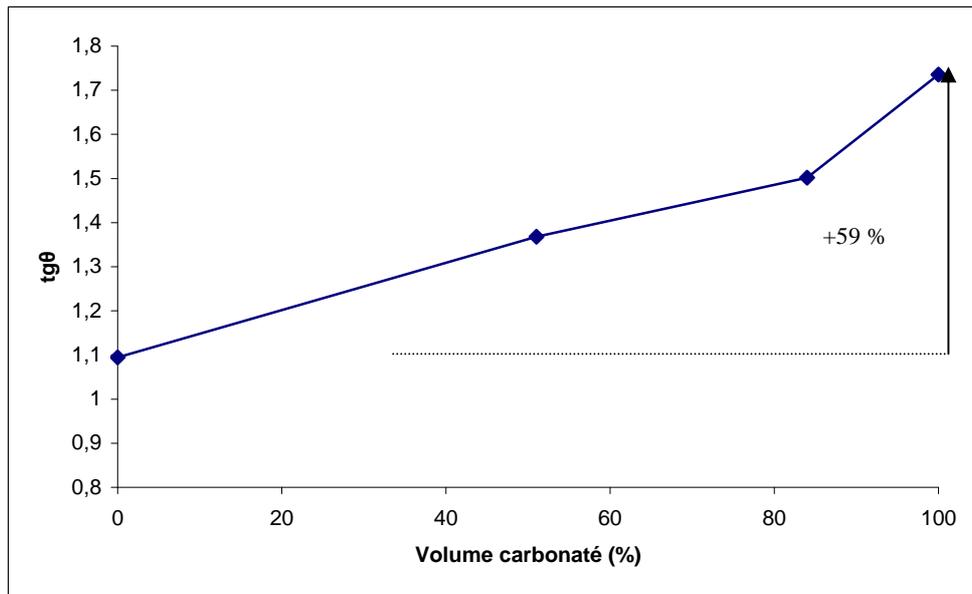


Figure 3.42. Évolution de l'angle de frottement en fonction du volume carbonaté

### 3.11 Evolution des paramètres élastiques

Après avoir vu l'effet de carbonatation sur la résistance mécanique multiaxiale, il était intéressant de suivre également l'évolution des propriétés élastique du matériau au cours de la carbonatation.

La figure 3.43 montre l'évolution de module de Young en fonction du pourcentage de volume carbonaté et pour les différents essais triaxiaux.

Le module de Young était toujours calculé après un cycle de charge-décharge selon l'équation 3.1 pour tous les essais de sorte qu'on puisse avoir des valeurs comparables mesurées à la même façon.

$$E = \frac{\Delta\sigma_{11}}{\Delta\varepsilon_{11}} \quad (3.1)$$

Par contre, le collier utilisé pour mesurer les déformations latérales n'avait pas régit avec les sollicitations de charge-décharge, et de ce fait, le calcul du coefficient de poisson a donné des valeurs très faibles ce que nous permettra pas de présenter ces résultats.

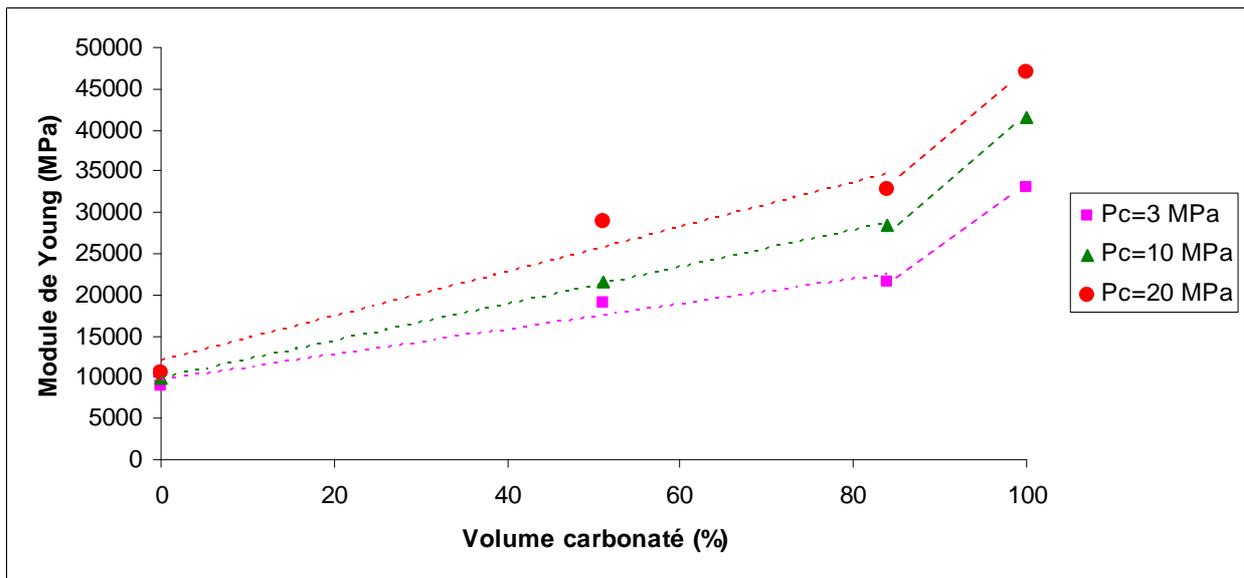


Figure 3.43. Évolution de module de Young au cours de carbonatation pour des différentes pressions de confinement

On constate que le module de Young augmente avec la carbonatation pour les trois pressions de confinement, il suit une relation quasiment linéaire jusque 84% de volume carbonaté. Toutefois, les points correspondant au ciment complètement carbonatés ne suivent pas cette relation linéaire. C'est exactement ce que nous avons vu pour la résistance à la rupture (paragraphe 3.9). Avoir la même tendance ici aussi confirme alors le fait que le passage à l'état homogène conduit à une nette augmentation de la résistance du matériau.

Les essais mécaniques à court terme nous ont montré une augmentation importante de résistance à la rupture avec la carbonatation. Cette augmentation était surtout remarquable pour le ciment complètement carbonaté à cause du passage à l'état homogène. Cette constatation était aussi confirmée lors de suivre l'évolution de module de Young et la surface de la rupture pour les différentes échéances de carbonatation. Après avoir caractérisé le comportement mécanique à court terme, nous passons par la suite à la caractérisation mécanique du ciment carbonaté à long terme, dans ce but, nous effectuerons un essai de fluage sur un échantillon complètement carbonaté.

### 3.12 Fluage

Après avoir vu l'évolution de déformation à court terme des échantillons carbonatés au cours des essais triaxiaux, nous nous intéressons ici à l'évolution de déformation à long terme d'un ciment classe « G » complètement carbonaté. Le test se déroule à une température de 90°C et à une pression de confinement de 3 MPa. Le montage d'un échantillon ( $\Phi 20$ , H 22 mm) dans la cellule était effectué selon le protocole expérimental expliqué dans le paragraphe 2.3.2. Après l'homogénéisation de la température dans la cellule pendant 24 heures, une pression de confinement de 3MPa était appliquée sur l'échantillon, puis nous avons commencé tout d'abord à saturer l'échantillon avant de commencer l'essai de fluage. Pour ce faire, l'eau déminéralisée était injectée en continu à une pression interstitielle de 2.5 MPa à l'amont de l'échantillon, et puis récupérée à la sortie. Cette étape avait duré 10 jours, à la fin de laquelle, on estime avoir un échantillon totalement saturé puisque le débit devient stable.

Après avoir saturé l'échantillon, la sortie d'eau était fermée pour permettre à une pression interstitielle homogène de 2.5 MPa d'être appliquée au long de l'éprouvette avant d'appliquer la contrainte déviatorique du fluage. La contrainte déviatorique du fluage est égale à 50% de la résistance au pic de l'essai triaxial à court terme effectué sur un échantillon complètement carbonaté à la même pression de confinement ( $P_c=3\text{MPa}$ ).

Les figures 3.44 et 3.45 montrent l'évolution des déformations axiales et radiales respectivement au cours d'un essai de fluage effectué à une température de 90°C. La contrainte déviatorique a une valeur de 35 MPa, ce qui égale à 50% de la résistance à la rupture obtenu pour un essai effectué à court terme sur un échantillon complètement carbonaté à  $P_c=3\text{MPa}$ .

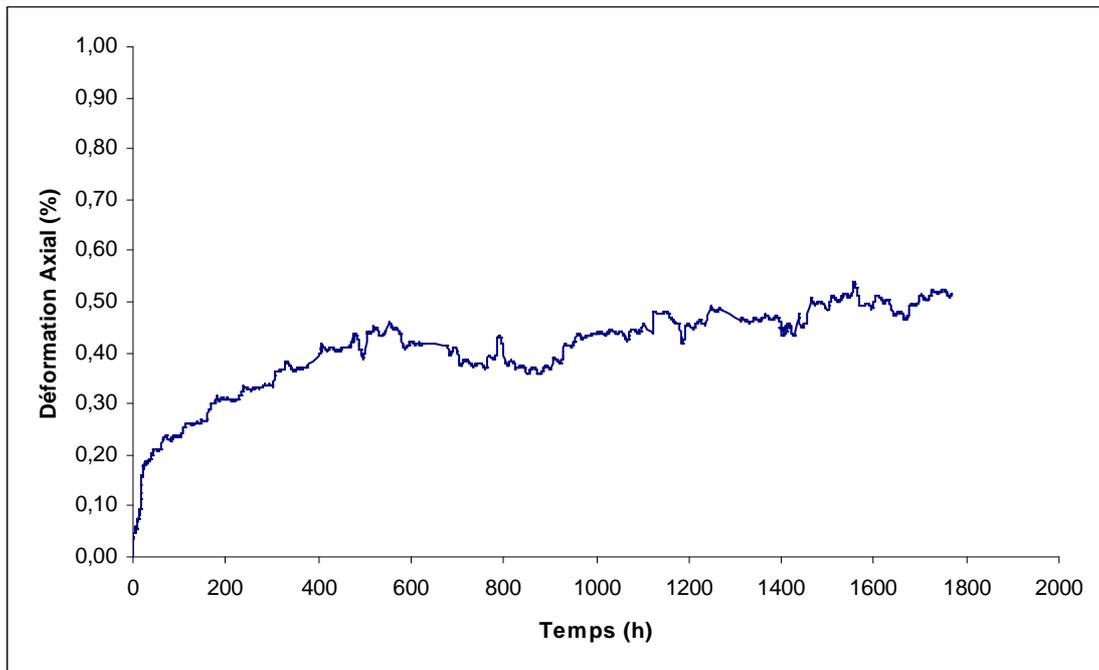


Figure 3.44. Évolution de déformation axiale avec le temps à 90°C d'une éprouvette complètement carbonatée et soumise à une contrainte de fluage de 35 MPa, une pression de confinement  $P_c=3\text{MPa}$  et une pression interstitielle de 2.5 MPa

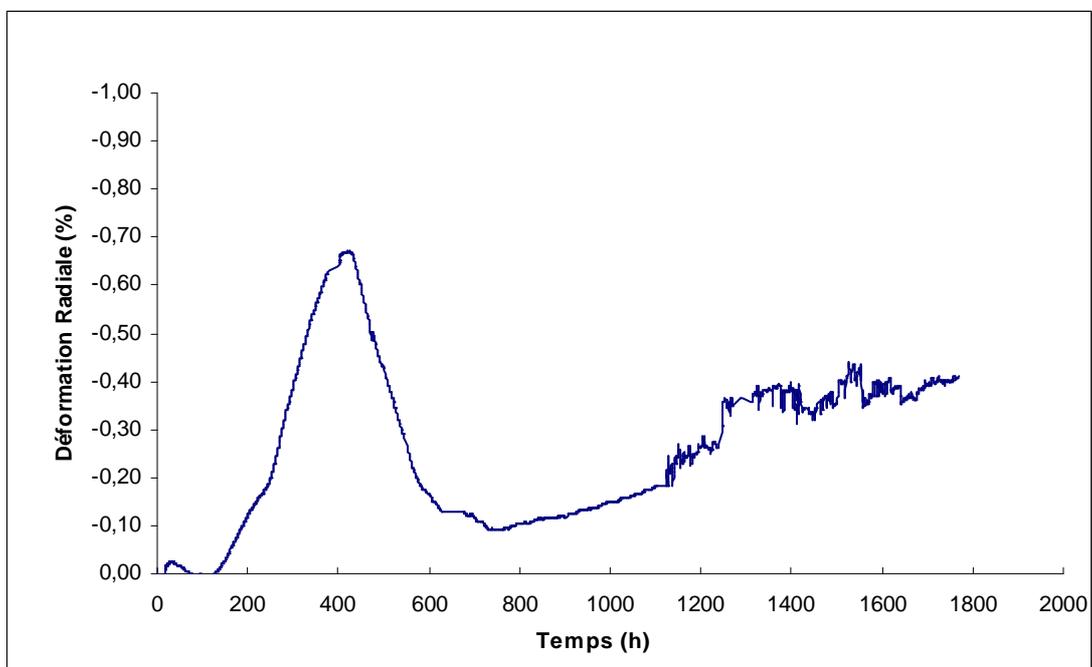


Figure 3.45. Évolution de déformation radiale avec le temps à 90°C d'une éprouvette complètement carbonatée et soumise à une contrainte de fluage de 35 MPa, une pression de confinement  $P_c=3\text{MPa}$  et une pression interstitielle de 2.5 MPa

La déformation axiale augmente légèrement au début de l'essai pour se stabiliser au bout de 600h qui est une période relativement courte pour un essai de fluage. La valeur de déformation oscille après autour de 0.4% jusque la fin de l'essai, une valeur plutôt faible et reflète un matériau bien rigide. La formation de calcite dans les pores a consolidé le matériau cimentaire et a conduit à une porosité faible. Ceci a rendu le ciment plus compacté et de ce fait, plus difficile à se déformer sous une contrainte stable.

La déformation radiale augmente rapidement jusqu'à une valeur maximale de 0.7% au bout de 400 heures. Une diminution de déformation à la même vitesse se produit directement par la suite ce qui n'est pas vraiment très logique. On estime donc avoir un souci avec les jauges liées au collier surtout que la suite de la courbe montre aussi un comportement pas vraiment compréhensible.

### **3.12.1 Comparaison avec un essai de fluage effectué sur un échantillon sain**

Nous allons faire par la suite une comparaison entre l'essai de fluage présenté précédemment qui était effectué sur un échantillon carbonaté et un autre essai de fluage aussi qui a été effectué sur un échantillon sain dans notre laboratoire (figure 3.46). Il convient de signaler que la rupture de l'échantillon était atteinte après avoir augmenté la contrainte déviatorique jusque 80% et puis jusque 100% de la résistance au pic à partir de  $T=3000h$ .

Les deux essais se déroulent de la même façon et dans les mêmes conditions au niveau température, pression de confinement, pression interstitielle. La seule différence c'est que la contrainte déviatorique a été prise pour le deuxième essai comme 50% de la résistance au pic d'un échantillon sain.

La figure 3.47 montre l'évolution des déformations axiales pour les deux essais de fluage effectués sur un échantillon complètement carbonaté et un échantillon sain.

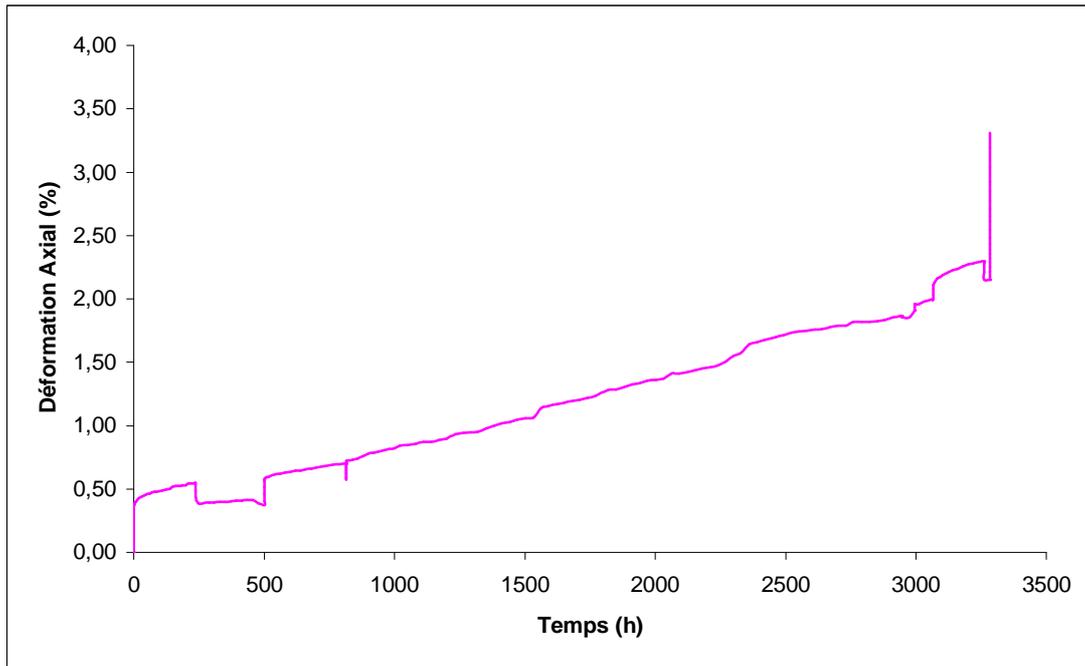


Figure 3.46. Évolution de déformation axiale avec le temps à 90°C d'une éprouvette saine soumise simultanément à une contrainte de fluage égale à 50 % de la résistance à la rupture du matériau sain, une pression de confinement  $P_c=3\text{MPa}$  et une pression interstitielle de 2.5 MPa. [Yurtdas et al, 2006]

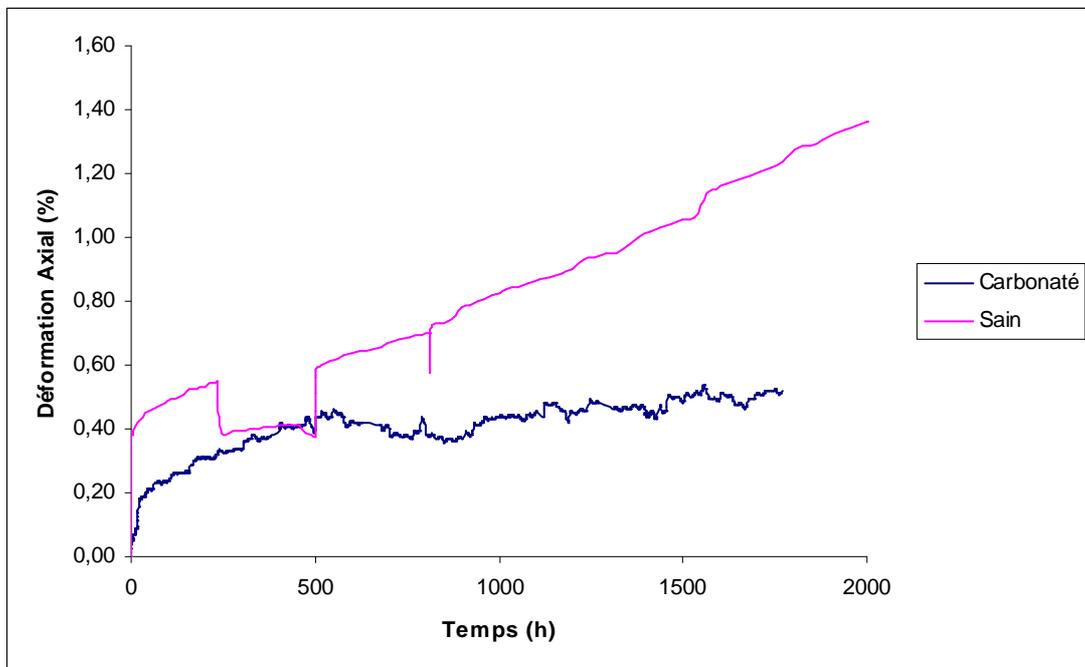


Figure 3.47. Comparaison de l'évolution de déformation axiale pour deux essais de fluage effectués sur un échantillon complètement carbonaté et un échantillon sain

Un comportement clairement différent est remarqué entre les deux cas. Contrairement au matériau carbonaté, la déformation axiale de l'échantillon sain ne cesse pas à augmenter avec le temps avec une vitesse de fluage quasiment stable.

La porosité relativement élevée de matériau sain (environ 35%) lui permet de se compacter au cours de l'essai et avoir des valeurs de déformation plus importantes que celles d'un échantillon carbonaté qui est plus difficile à s'entasser du fait de la formation de calcite dans les pores. En plus, nous avons vu également dans la partie bibliographique de ce rapport (paragraphe 1.10.2) que la fluage propre à long terme est lié aussi aux glissement de feuillet de *C-S-H* avec le temps, la quantité de ces derniers est beaucoup plus faible dans les échantillons carbonatés.

Contrairement à ce que nous avons vu dans la partie bibliographique (paragraphe 1.11.9), la carbonatation semble ici aussi avoir un effet bénéfique sur le comportement mécanique en diminuant les déformations à long terme par rapport aux celles d'un ciment sain.

## **Conclusion**

Le test de carbonatation a été effectué dans une enceinte climatique ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}=65\%$ ) en injectant  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ . une période d'un mois était nécessaire pour avoir une carbonatation complète des échantillons.

Plusieurs résultats importants ont été obtenus au niveau de la microstructure, la perméabilité et le comportement mécanique pendant la carbonatation.

Pour analyser les évolutions de la microstructure, il convient de mesurer la porosité à l'eau à partir d'un état sain jusque la carbonatation complète. Une baisse de 18% est obtenue à la fin du processus de la carbonatation attribuée au colmatage des pores par la calcite qui conduit également à une augmentation de poids de 6%.

Au niveau propriétés de transport, des essais de perméabilité accessible à l'eau ont été effectués à plusieurs échéances de carbonatation à une température de  $90^{\circ}\text{C}$  et pour trois pressions de confinement ( $P_c= 3, 10$  et  $20\text{ MPa}$ ). Les résultats obtenus montrent un fort impact de carbonatation sur la perméabilité, une baisse proche de 100% était obtenue à la fin de processus de carbonatation pour les trois valeurs de confinement. La diminution de la perméabilité provient de la réduction du degré de connectivités des pores à cause de la formation de calcite dans ces pores.

Les essais mécaniques réalisés en fonction du taux de carbonatation nous ont permis d'analyser l'évolution de la résistance à la rupture du matériau sous température à plusieurs pressions de confinement. La formation de la calcite amène un colmatage des pores du matériau dont la conséquence est une augmentation des résistances mécanique très remarquable (plus que 100%).

L'essai du fluage effectué sur un ciment complètement carbonaté a mis en évidence l'effet de la carbonatation sur les déformations à long terme. Ces déformations sont clairement moins importantes que celles obtenues à l'état sain. La diminution de la porosité due à la carbonatation a bien diminué l'aptitude de la compaction du ciment étudié.

Après avoir terminé la phase de carbonatation, l'étape suivante serait d'étudier l'effet de la lixiviation sur le ciment étudié dans l'état sain et carbonaté. La lixiviation est engendrée dans les puits par des fluides acides qui existent entre les couches des roches. La simulation de cette lixiviation dans les conditions en laboratoire sera effectuée à l'aide d'eau chargée en nitrate d'ammonium.

## **Chapitre 4**

### **Effet de la lixiviation par le nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3$ sous température**



La lixiviation par eau chargée en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a pour but de simuler la dégradation induite par un acide (type fluide carboxylique ou eau chargée en  $\text{H}_2\text{S}$ ), en ayant une cinétique plus rapide et à condition expérimentale plus aisée. Ces types d'acide existent entre les couches de roche et peuvent réagir avec le ciment et provoquer un risque de fuite.

Dans le but d'étudier l'effet d'une carbonatation préalable sur la lixiviation du ciment pétrolier utilisé dans cette étude, deux types de tests ont été réalisés :

- Le premier test vise à caractériser l'apport de la formation de calcite et de mesurer son effet en terme de résistance à la lixiviation par le nitrate d'ammonium de notre ciment sous température. Nous avons ici utilisé des échantillons complètement carbonatés.
- Le deuxième test a été réalisé sur des échantillons sains et dans les mêmes conditions que le premier test. Le but était, d'un coté, de caractériser les propriétés mécaniques et de transport de notre ciment en cas de lixiviation, et d'autre coté de faire une comparaison avec les résultats obtenus du premier test. L'effet de carbonatation sur la durabilité du ciment étudié en sera donc mieux évalué.

## **4.1 Lixiviation post carbonatation**

Le test de lixiviation est mené sur des échantillons complètement carbonaté dans une solution de nitrate d'ammonium (6 mol/L) et à une température de  $90^\circ\text{C}$ . Le protocole de réalisation de l'essai a été expliqué dans le paragraphe 2.7.

Durant la période de lixiviation, des contrôles ont été faites sur 4 points :

- 1- la cinétique de la dégradation.
- 2- l'évolution de poids.
- 3- le changement de rigidité par la micro-indentation.
- 4- La porosité.

Ces tests ont été suivis par des essais triaxiaux avec la perméabilité.

### **4.1.1 Cinétique de la dégradation**

Un prélèvement régulier a été réalisé pour détecter l'évolution du front de la lixiviation (paragraphe 2.7).

La figure 4.1 montre des échantillons lixiviés par le nitrate d'ammonium à 3, 6 et 10 mm, l'épaisseur de lixiviation était prise comme la moyenne mesurée sur quatre côtés de chaque échantillon.



*Figure 4.1. Échantillons carbonatés puis lixiviés par le nitrate d'ammonium à 3,6 et 10 mm respectivement.*

Le temps nécessaire pour chaque étape de lixiviation était de :

- 3 jours pour une profondeur de lixiviation de 3 mm.
- 7 jours pour une profondeur de lixiviation de 6 mm.
- 10 jours pour avoir une lixiviation complète.

L'épaisseur lixiviée est égale à la moyenne mesurée sur quatre côtés de chaque échantillon selon l'indication de la dégradation.

L'évolution de lixiviation est également représentée graphiquement sur la figure 4.2. On remarque une vitesse de lixiviation quasiment linéaire avec le temps (environ 1 mm par jour). Le changement de porosité et de perméabilité du matériau au cours de la lixiviation ne semble pas avoir d'effet sur la vitesse de cette dernière. Le diamètre des échantillons (20 mm) n'est pas assez grand pour entraîner un changement remarquable de la vitesse de la lixiviation, surtout que ce processus se passe à 90°C, ce qui a un effet accélérateur.

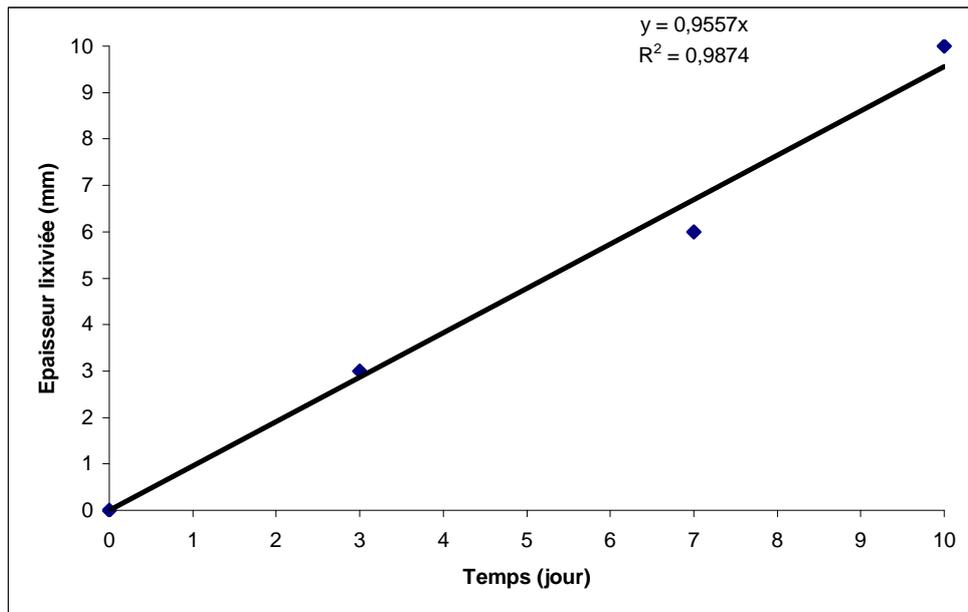


Figure 4.2. Évolution du front de lixiviation avec le temps

Notons qu'une comparaison sera effectuée lors de parler de la lixiviation des échantillons sains pour montrer l'effet de préalable carbonatation sur la vitesse de la lixiviation.

Nous allons présenter par la suite les différents essais effectués pour caractériser le matériau cimentaire pendant le processus de la lixiviation. Parallèlement à la détection de front de la lixiviation, nous avons suivi l'évolution de poids de tous les échantillons, en plus, les tests de micro-indentation et de la porosité ont été effectués pour trois échéances de lixiviation (3, 6 et 10mm). Nous allons en parler en détails par la suite.

#### 4.1.2 Évolution du poids au cours de la lixiviation

Le changement du poids des échantillons a été suivi depuis leur état initial ( $T= 90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}= 65\%$  avec  $\text{CO}_2$ ) et pendant la lixiviation dans la solution de nitrate d'ammonium à  $90^{\circ}\text{C}$  aussi. La figure 4.3 montre l'évolution du poids pendant le processus de lixiviation jusqu'au 14<sup>ième</sup> jour, après lequel, des fissures commencent à apparaître sur quelques échantillons, ces fissures sont dues probablement au retrait de décalcification qui peut provoquer des déformations différentielles entre la surface et l'intérieur de l'échantillon. Notons que ces échantillons fissurés étaient éliminés pour la suite du travail. Chaque valeur sur la courbe présente la moyenne du poids de 20 échantillons.

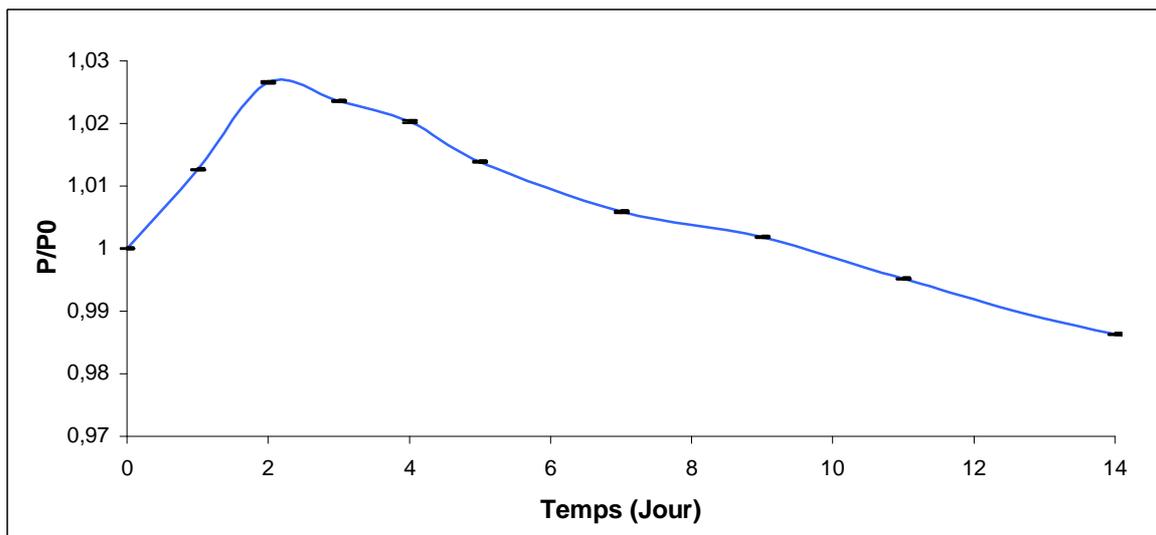


Figure 4.3. Évolution du poids par rapport au poids initial  $P_0$  des échantillons complètement carbonatés au cours de lixiviation par le nitrate d'ammonium jusqu'à l'apparition des fissures.

On remarque une augmentation de poids au début et pendant 2 jours du fait de la saturation des échantillons, puis le poids commence à baisser pour avoir au bout de 14 jours une diminution de poids d'environ 4% par rapport au poids maximale après la saturation et la carbonatation. La variation de poids pour chaque valeur sur la courbe est très faible ce qui signifie une tendance sensiblement identique pour les 20 échantillons utilisés pour suivre l'évolution de poids.

Il importe de signaler que la lixiviation était arrêtée ici pour les essais mécaniques pour éviter d'utiliser des échantillons fissurés, et pour suivre le même protocole adopté lors de carbonatation, autrement dit, le critère de mesurer le taux de dégradation dépend du front détecté lors de suivre la cinétique de cette dernière par la phénolphtaléine.

Après le prélèvement des échantillons pour les essais mécanique, nous avons laissé quelques éprouvettes dans la solution pour continuer à suivre une éventuelle baisse de poids, le test a montré que le poids ne cesse pas à baisser et qu'il ne se stabilise pas qu'au bout de 94 jours avec une diminution totale de poids d'environ 10 %. La baisse du poids est due à la perte en masse liée essentiellement à la décomposition de la calcite, on estime aussi avoir des  $C-S-H$  et de la portlandite qui n'étaient pas carbonatés, la décalcification de ces deux minéraux doit également participer à la baisse de poids.

La figure 4.4 montre l'évolution de poids des échantillons pendant 106 jours.

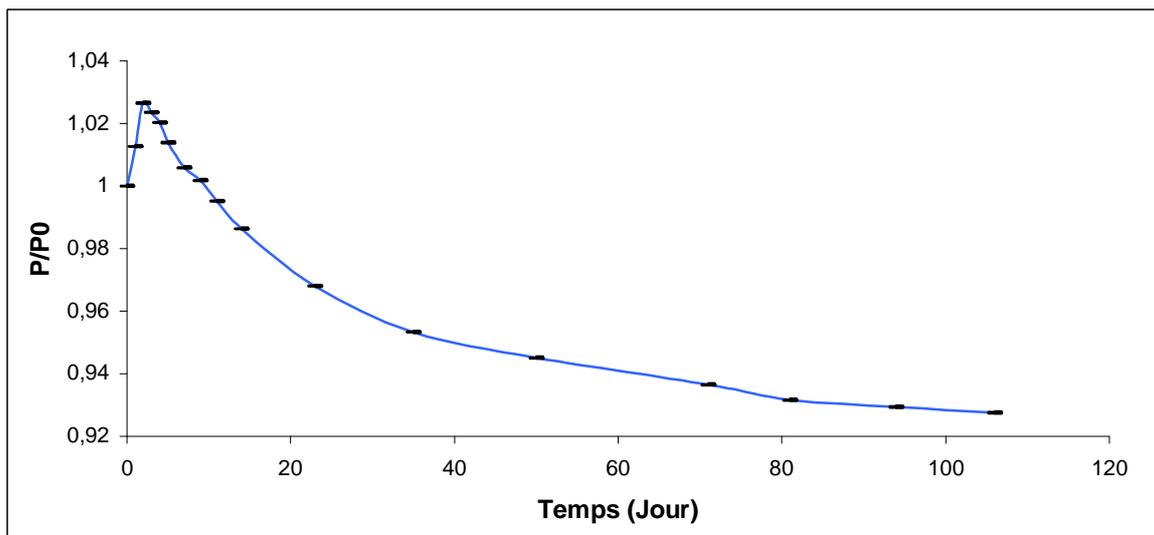


Figure 4.4. Évolution du poids par rapport au poids initiale  $P_0$  des échantillons complètement carbonatés au cours de lixiviation par le nitrate d'ammonium jusque la stabilisation de poids.

Au cours de lixiviation, autres tests ont été réalisés également sur le matériau cimentaire lixivié à 3, 6 et 10mm. Nous avons suivi l'évolution de la porosité et effectué des tests de micro-indentation pour détecter le changement de la dureté des échantillons.

#### 4.1.3 L'essai de micro-indentation

Le test de micro-indentation a été effectué sur des échantillons complètement carbonatés et puis lixiviés par le nitrate d'ammonium pour différentes échéances : 3, 6, et 10 mm de lixiviation.

Le changement de module de Young est détecté depuis la surface et vers l'intérieur en adoptant le même protocole utilisé pour les échantillons carbonatés (paragraphe 2.5).

La figure 4.5 présente les valeurs de module de Young pour les différents taux de lixiviation. Les résultats obtenus sont plutôt en concordance avec le front de lixiviation détecté, la rigidité chute clairement dans les zones lixiviées, le test montre aussi des zones partiellement lixiviées qu'on ne voit pas visuellement. Sur la courbe de « 3 mm de lixiviation », le point situé à 6 mm de la surface montre une rigidité moins élevée que celui dans le centre de l'échantillon mais aussi plus élevé que celui situé à 2mm de la surface, on remarque également sur la courbe de « 6 mm de lixiviation » que les points situés à 2 mm continue à se dégrader et garde toujours une valeur de module de Young plus faible que les points situés à 6 mm de la surface, le centre de l'échantillon semble aussi être affecté par la lixiviation, sa dureté étant plus faible par rapport à la courbe de « 3mm de lixiviation ».

Une baisse de rigidité totale d'environ 75% est obtenue à la fin du processus de lixiviation entre l'état initial (complètement carbonaté) et l'état final (complètement lixivié).

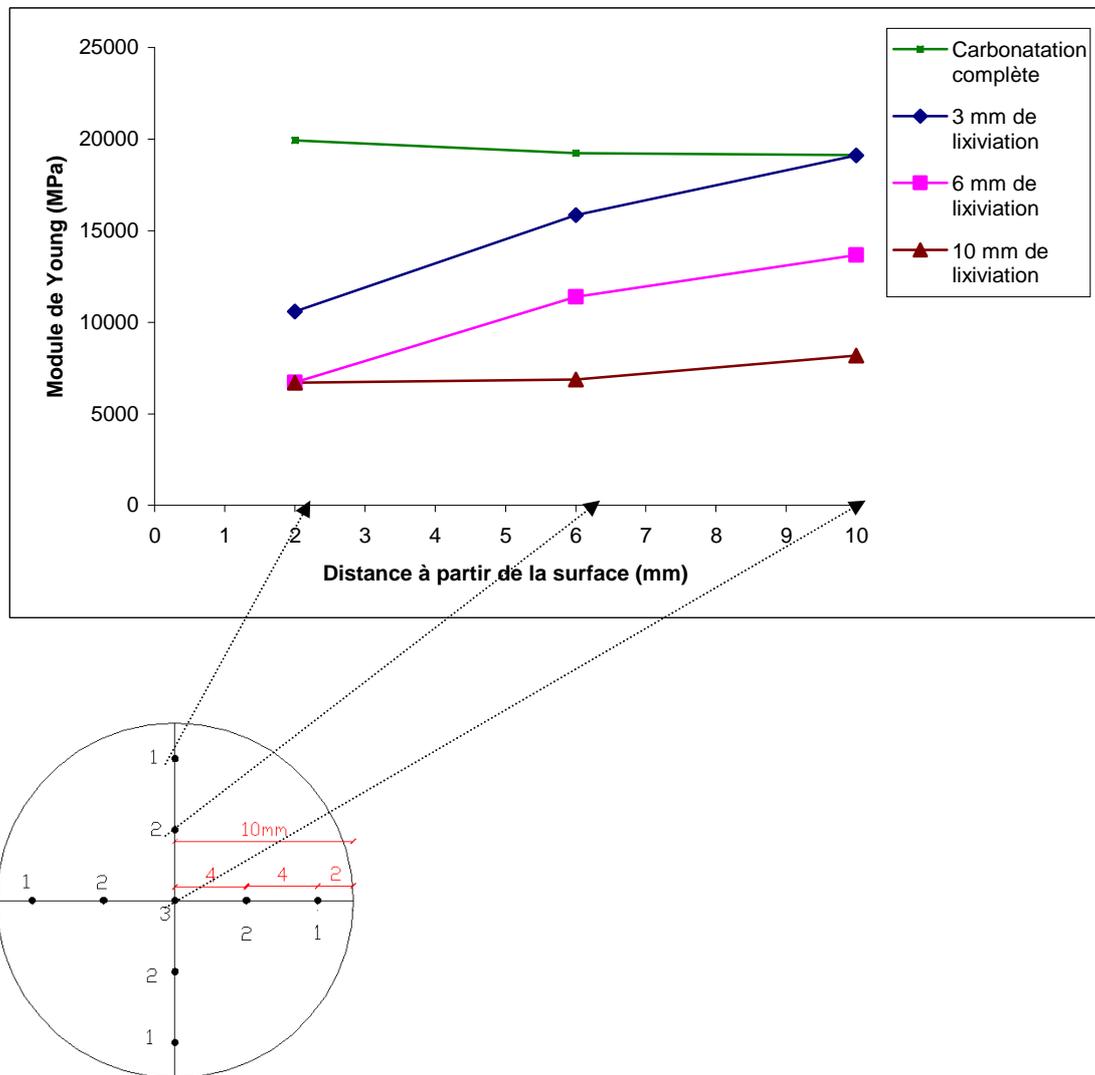


Figure 4.5. Valeurs de module de Young pour les différents points de test sur les échantillons lixiviés post-carbonatation

Constatons que la courbe pour les deux cas extrêmes (complètement carbonaté et complètement lixivié) devient presque une droite à cause de l'homogénéité de ces échantillons.

Parallèlement à la micro-indentation, nous avons mesuré également la porosité des échantillons au cours de la lixiviation, ce test s'est effectué aussi sur des échantillons lixiviés post-carbonatation à 3, 6 et 10 mm.

#### 4.1.4 Porosité

La porosité est mesurée pour des échantillons carbonatés puis lixiviés par le nitrate d'ammonium à 3, 6 et 10 mm : nous avons adopté la même méthode utilisée pour mesurer la porosité des échantillons carbonatés et qui est expliquée dans le paragraphe 2.2.1.

Les échantillons étaient donc saturés sous vide dans une cloche et puis séchés à 90°C et à 105°C.

Les résultats de porosité sont classés dans le tableau 4.1.

Etat d'échantillon	Jour	Porosité à 90 °C (%)	Porosité à 105 °C (%)
Complètement carbonaté	0	28,6	30,1
Lixivié (3 mm)	3	35,9	37,1
Lixivié (6 mm)	7	41,1	42,4
Lixivié (10 mm)	14	43,4	44,6

Tableau 4.1. Valeurs de la porosité pour les différentes épaisseurs de lixiviation par le nitrate d'ammonium

On remarque l'augmentation de porosité avec l'avancement de la dégradation ce qui est tout à fait logique à cause de la décalcification de calcite qui remplissait les pores et éventuellement la décalcification des traces de portlandite non-carbonatée. L'augmentation totale de porosité est de 50% par rapport à l'état initial des échantillons (complètement carbonatés).

Nous avons aussi relié la porosité avec le volume lixivié de l'échantillon (figure 4.6) : on remarque dans ce cas une relation non-linéaire, la pente de la courbe augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du taux de lixiviation ce qui peut signifier l'existence de zones partiellement lixiviées (détectées aussi par la micro-indentation) et qui provoque une autre augmentation de porosité.

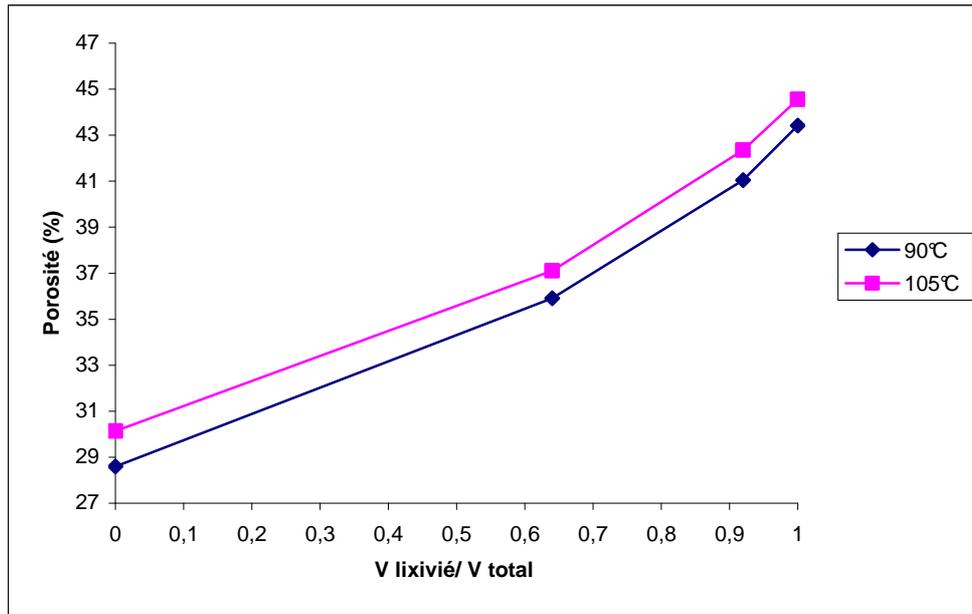


Figure 4.6. Évolution de la porosité par rapport au volume lixivié

Sur la figure 4.7, nous présentons un résumé de l'évolution de la porosité à partir d'un échantillon sain et passant par la carbonatation et puis par lixiviation.

On constate que l'augmentation de porosité due à la lixiviation est plus importante que sa diminution au cours de la carbonatation, on voit bien que la pente de la courbe de lixiviation est plus élevée que celle de la carbonatation. La tendance générale de la courbe à 90°C est proche de celle à 105°C, les fonctions des deux courbes de tendance étant sensiblement proche.

Les deux courbes à 90°C et à 105°C sont plutôt parallèles au cours de la carbonatation mais au cours de lixiviation, elles ont la tendance de s'approcher l'une vers l'autre au fur et à mesure, ceci signifie une taille de pore qui devient de plus en plus grand de sorte que l'eau sort plus facilement à 90°C.

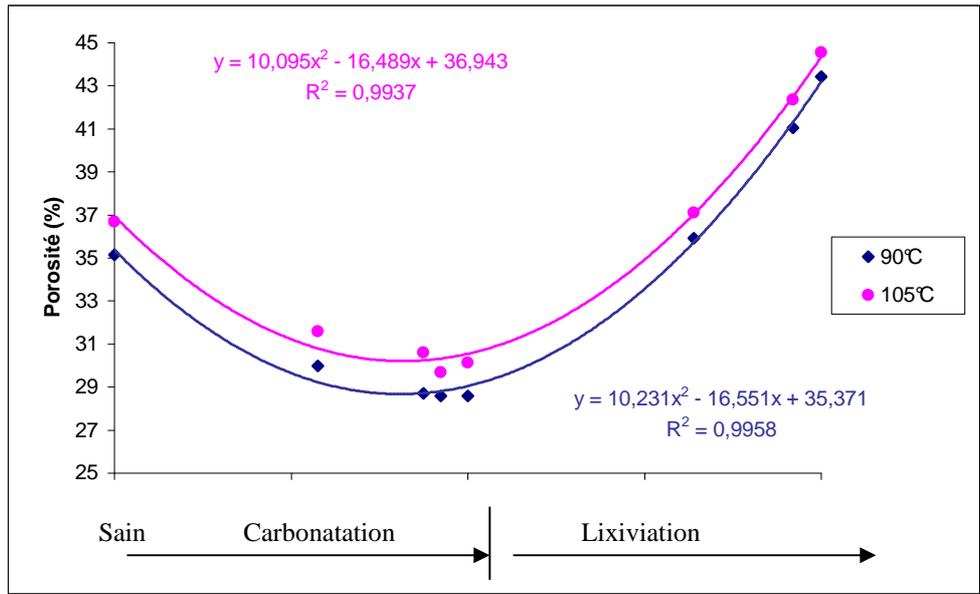


Figure 4.7. Évolution de la porosité des échantillons sains puis carbonaté et ensuite lixiviés

La suite de l'étude sur le ciment lixivié post-carbonatation sera consacrée pour la caractérisation du comportement mécanique multiaxial du ciment avec les mesures de la perméabilité pour trois échéances de lixiviation (3, 6 et 10mm).

#### 4.1.5 Mesure de la perméabilité

Nous avons suivi le même protocole adopté pour les échantillons carbonatés pour mesurer la perméabilité à l'eau, le protocole de réalisation de l'essai a été expliqué dans le paragraphe 2.4. Le test de perméabilité est effectué sur des échantillons lixiviés par le nitrate d'ammonium à 3, 6, et 10 mm et pour des pressions de confinement  $P_c = (3, 10, 20 \text{ MPa})$  et une pression interstitiel  $P_i = 2.5 \text{ MPa}$  à une température de  $90^\circ\text{C}$ .

Notons que les échantillons destinés aux essais de perméabilité et des essais mécaniques n'étaient pas protégés par un chapeau en aluminium sur les deux extrémités pour éviter un éventuel réaction entre l'aluminium et le nitrates d'ammonium, dont les conséquences sur la matériau cimentaire seront difficile à interpréter.

Les résultats obtenus sont affichés dans le tableau 4.2 avec les valeurs de perméabilité de l'état initial (complètement carbonaté).

	<b>Pc=3 MPa</b>	<b>Pc=10 MPa</b>	<b>Pc=20 MPa</b>
<b>10mm de carbonatation</b>	$K=4,9.10^{-20} \text{ m}^2$	$K=1,3.10^{-20} \text{ m}^2$	$K=8,8.10^{-21} \text{ m}^2$
<b>3mm de lixiviation</b>	$K=1,2.10^{-18} \text{ m}^2$	$K=8,5.10^{-19} \text{ m}^2$	$K=2.10^{-19} \text{ m}^2$
<b>6 mm de lixiviation</b>	$K=1,7.10^{-18} \text{ m}^2$	$K=1.10^{-18} \text{ m}^2$	$K=7,6.10^{-19} \text{ m}^2$
<b>10mm de lixiviation</b>	$K=3,3.10^{-18} \text{ m}^2$	$K=1,3.10^{-18} \text{ m}^2$	$K=9.10^{-19} \text{ m}^2$

Tableau 4.2. Valeurs de perméabilité en fonction de taux de lixiviation et de pression de confinement

On remarque le fort impact de lixiviation sur la perméabilité, l'augmentation de perméabilité peut être attribuée à l'augmentation considérable de la porosité avec la lixiviation. Les pores se ferment partiellement avec l'augmentation de pression de confinement.

Une diminution de perméabilité de deux ordres de grandeur est obtenue à la fin de processus de lixiviation.

Sur la figure 4.8, nous montrons l'évolution de la perméabilité en fonction du front de lixiviation. On constate qu'en général, la perméabilité diminue quand la pression de confinement augmente, mais on remarque que pour les fronts de 6mm et de 10mm, l'augmentation de pression de confinement au-delà de 10 MPa n'a qu'un peu d'effet, la diminution de perméabilité pour ces deux cas se passe principalement entre Pc=3 MPa et Pc=10 MPa.

La porosité très élevée des échantillons lixiviés à 6 et 10 mm (tableau 4.1) conduit à une augmentation remarquable de la compressibilité du ciment, de ce fait, les pores se ferment presque au maximum pour un confinement de 10 MPa.

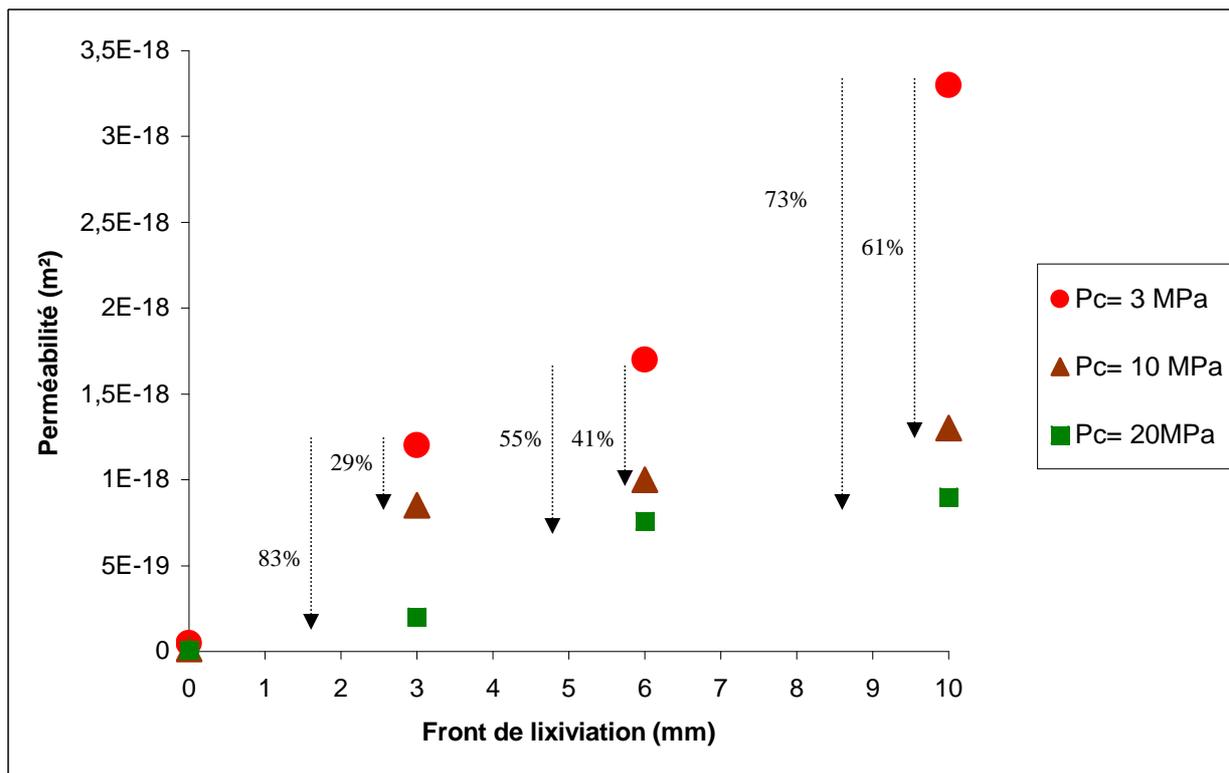


Figure 4.8. Évolution de la perméabilité en fonction de la pression de confinement et de l'état de matériau

Rappelons que les mesures de perméabilité ont été toujours effectuées juste avant de commencer les essais triaxiaux et sur les mêmes échantillons. Les résultats obtenus des essais triaxiaux pour les échantillons lixiviés à plusieurs échéances seront présentés par la suite.

#### 4.1.6 Essais triaxiaux sur des échantillons lixiviés post-carbonatation par le nitrate d'ammonium (T=90°C, Pi=2,5 Mpa)

Nous avons réalisé l'essai de compression triaxiale sur des échantillons lixiviés à différentes épaisseurs par le nitrate d'ammonium, toujours en adoptant le même protocole utilisé pour les échantillons carbonatés (paragraphe 2.3.2).

Le but de ces essais est de caractériser le comportement mécanique de notre ciment pendant le processus de lixiviation par le nitrate d'ammonium pour les échantillons qui sont déjà carbonatés et puis de faire un bilan de l'évolution de résistance mécanique en prenant en compte les essais réalisés pendant la carbonatation.

#### 4.1.6.1 Échantillons lixiviés à 3 mm

Les figures 4.9, 4.10, 4.11 et 4.12 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale du ciment carbonaté puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 3mm, à une température de 90°C, pour des pressions de confinement ( $P_c=0,3,10$  et 20 MPa) respectivement et une pression interstitielle de 2.5 MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de 46 MPa
- la résistance en compression triaxiale obtenue est de (55, 70 et 116 MPa) pour des pressions de confinement  $P_c= (3, 10$  et 20 MPa) respectivement,
- l'augmentation totale de résistance entre  $P_c=0$  MPa et  $P_c=20$  MPa est de 152%,
- un comportement post-pic adoucissant pour les trois premiers cas et devient quasiment ductile pour l'essai à  $P_c=20$  MPa,
- les déformations axiales au pic augmentent avec l'augmentation de pression de confinement ce qui signifie une augmentation de ductilité,
- une phase linéaire remarquable pour les quatre tests.

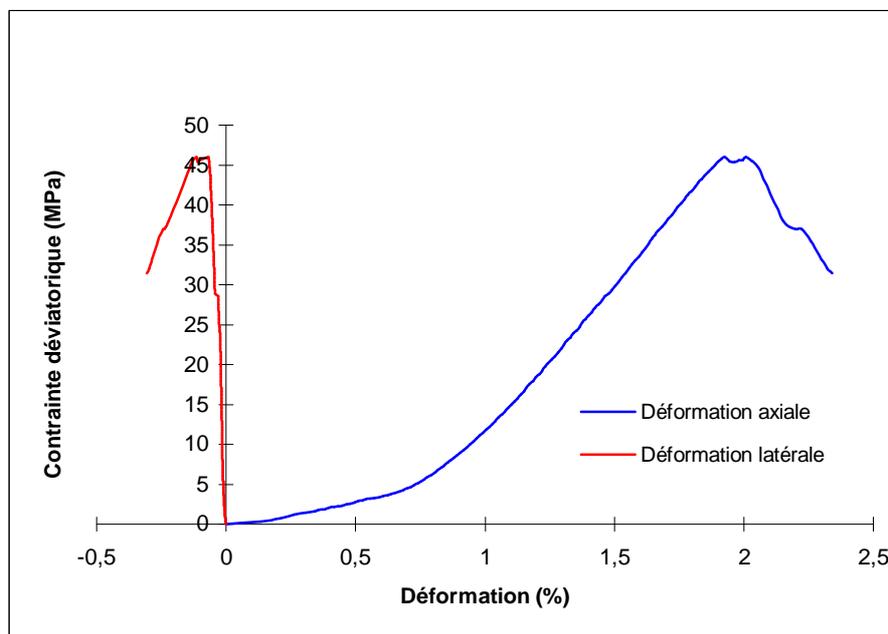


Figure 4.9. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixiviée par le nitrate d'ammonium à 3mm sous compression uniaxiale.

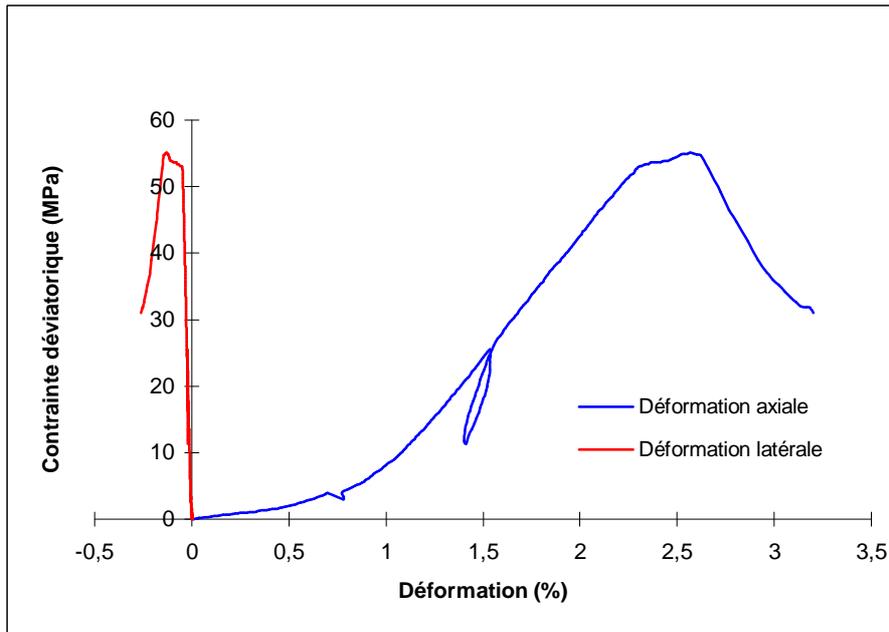


Figure 4.10. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 3mm sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

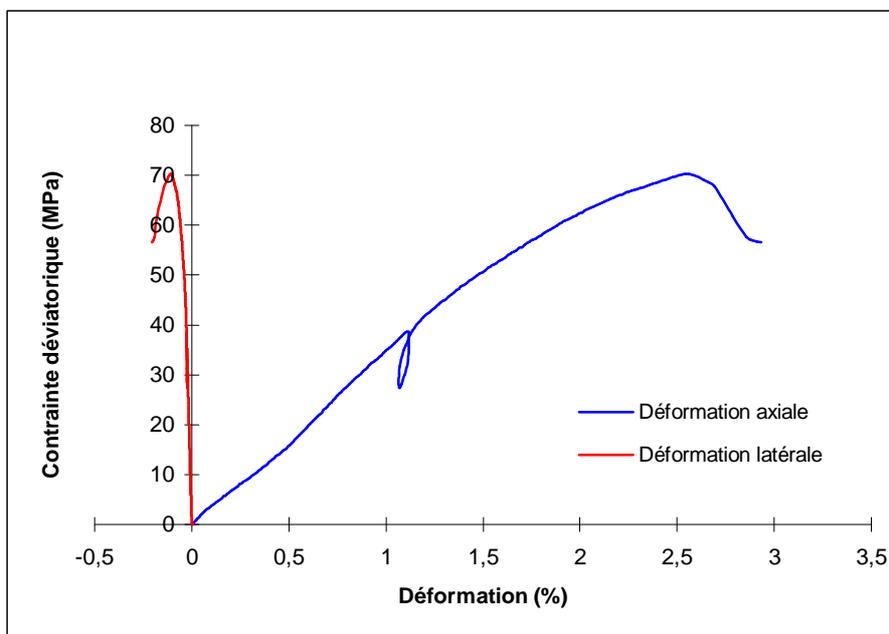


Figure 4.11. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 3mm sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

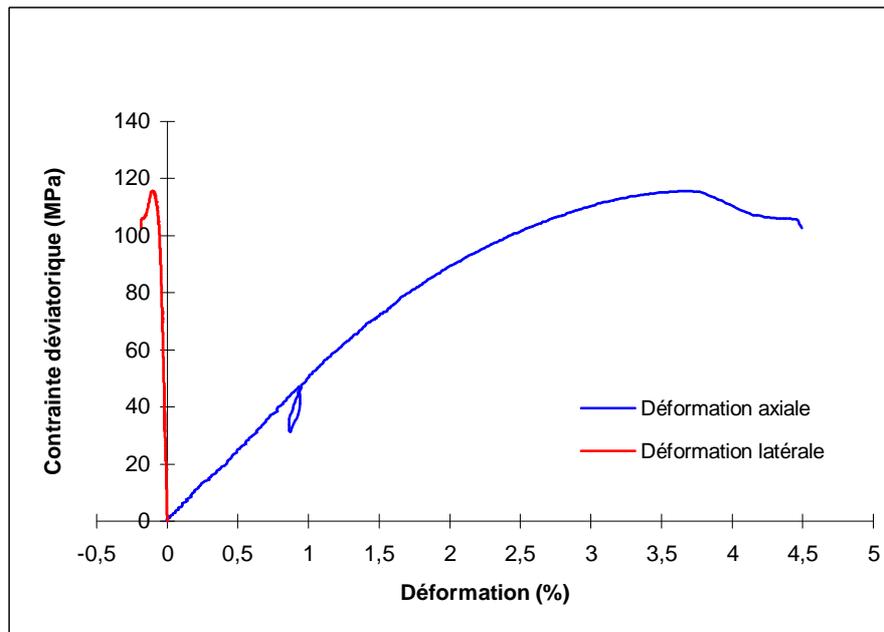


Figure 4.12. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 3mm sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

La réalisation des essais triaxiaux nous a permis également de déterminer le critère de rupture du matériau testé. La figure 4.13 montre la surface de la rupture des échantillons lixiviés à 3mm obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa).

On remarque une surface de rupture linéaire suit le modèle de Drucker-Prager. La linéarité signifie que la pression de confinement a un effet stable sur l'augmentation de la résistance au cisaillement du matériau, au moins, jusque  $20$ MPa, la valeur maximale de la pression de confinement dans notre cas.

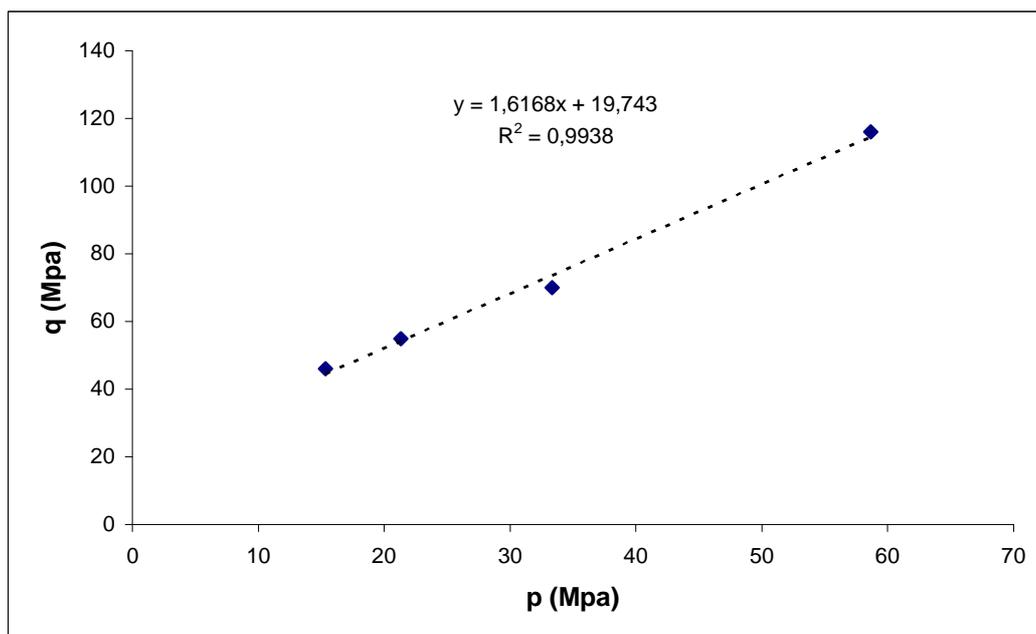


Figure 4.13. Surface de rupture des échantillons lixiviés à 3mm obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

Après avoir terminé les essais triaxiaux sur le matériau lixivié à 3mm, la même démarche a été suivie au cours de la lixiviation. Nous passons par la suite à la caractérisation mécanique des échantillons lixiviés à 6mm qui présente un deuxième cas de transition avant d'arriver à l'état homogène (complètement lixivié).

#### 4.1.6.2 Échantillons lixiviés à 6 mm

Les figures 4.14, 4.15, 4.16 et 4.17 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale du ciment carbonaté puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 6mm, à une température de  $90^\circ\text{C}$ , pour des pressions de confinement ( $P_c=0,3,10$  et  $20$  MPa) respectivement et une pression interstitielle de  $2.5$  MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de  $39$  Mpa
- la résistance en compression triaxiale obtenue est de ( $47, 64$  et  $84$  MPa) pour des pressions de confinement  $P_c= (3, 10$  et  $20$  MPa) respectivement,
- l'augmentation totale de résistance entre  $P_c=0$  MPa et  $P_c=20$  MPa est de  $115\%$ ,
- un comportement post-pic adoucissant pour les trois premiers cas et plutôt ductile pour le cas de  $P_c=20$  MPa,

- les déformations axiales au pic augmentent avec l'augmentation de pression de confinement ce qui signifie une augmentation de ductilité,
- une phase linéaire remarquable pour les quatre tests.

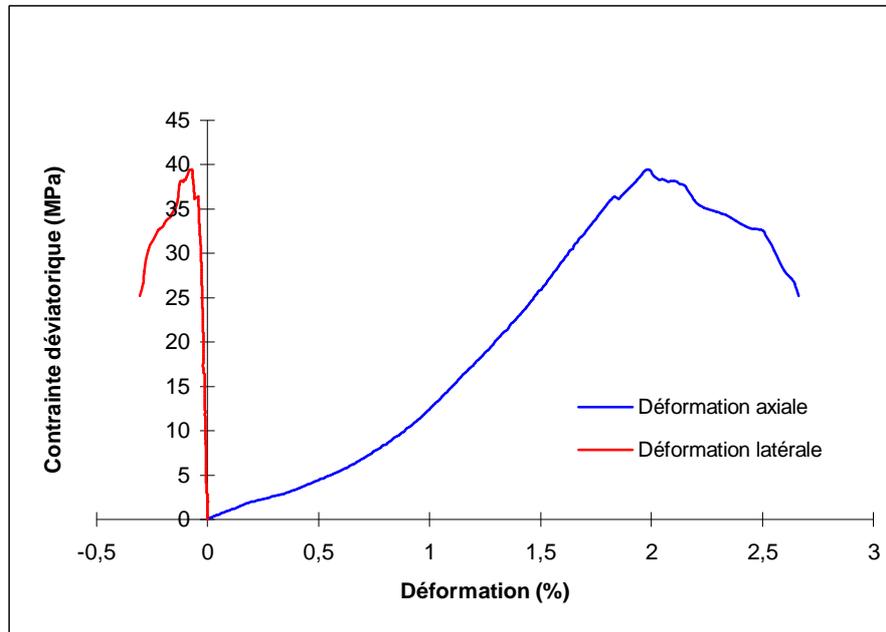


Figure 4.14. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 6mm sous compression uniaxiale ( $P_c=0$ ,  $P_i=0$ ).

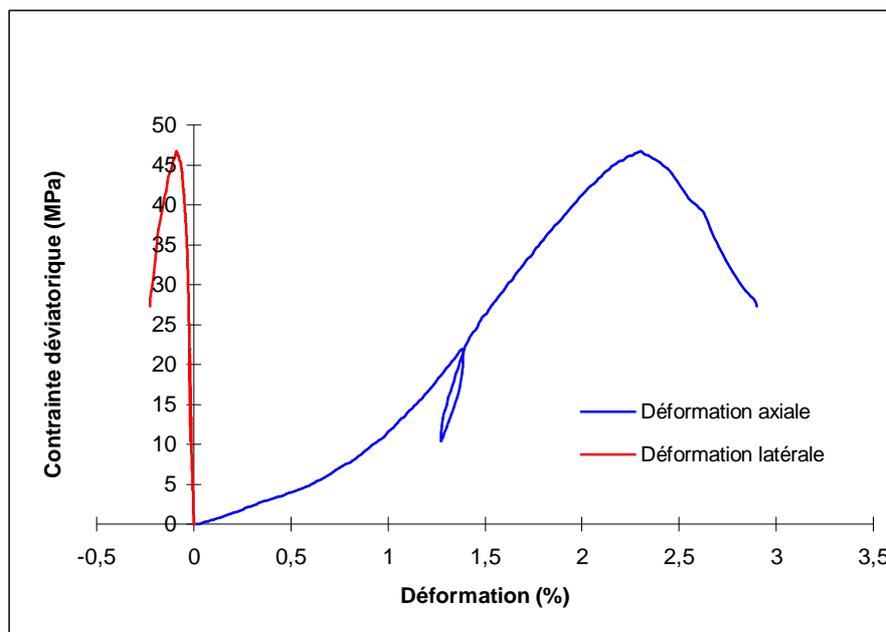


Figure 4.15. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 6mm sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

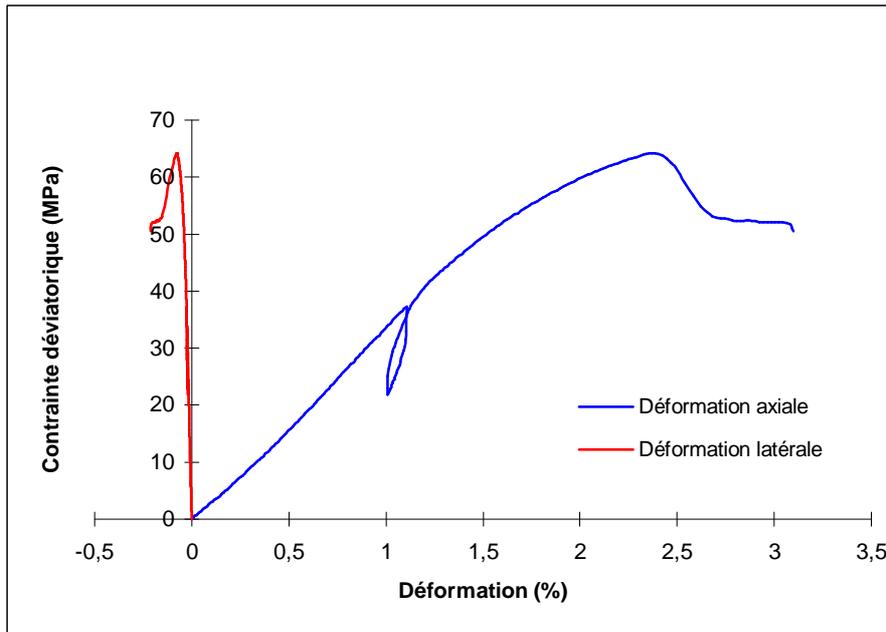


Figure 4.16. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 6mm sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

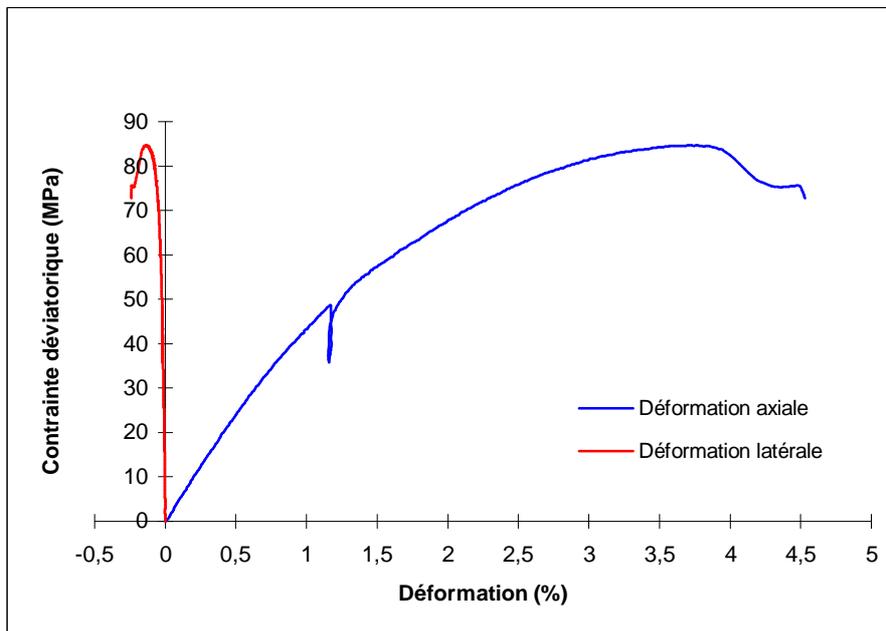


Figure 4.17. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 6mm sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

La surface de rupture est obtenue après avoir réalisé les essais triaxiaux sur les échantillons lixiviés à 6mm.

La figure 4.18 montre la surface de la rupture des échantillons lixiviés à 6mm obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa).

On constate cette fois aussi une relation linéaire à l'instar de celle que nous avons vu pour les échantillons lixiviés à 3mm avec une diminution de l'angle de frottement qui renvoie à la dégradation de la résistance mécanique.

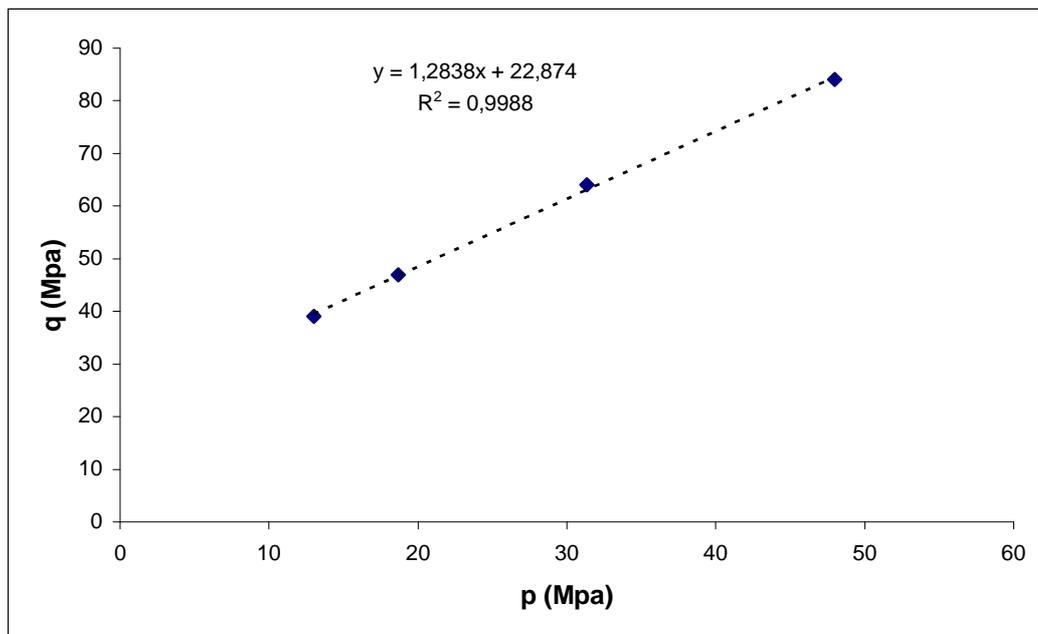


Figure 4.18. Surface de rupture des échantillons lixiviés à 6mm obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

Après avoir caractérisé les cas des matériaux partiellement lixiviés, nous passons à l'état homogène (complètement lixivié) pour boucler les essais mécaniques à court terme sur le matériau lixivié post-carbonatation en adoptant toujours la même démarche suivie ci-dessous.

#### 4.1.6.3 Échantillons lixiviés à 10 mm

Les figures 4.19, 4.20, 4.21 et 4.22 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale du ciment carbonaté puis ilixivié par le nitrate d'ammonium à 6mm, à une température de  $90^\circ\text{C}$ , pour des pressions de confinement ( $P_c=0,3,10$  et  $20$  MPa) respectivement et une pression interstitielle de 2.5 MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de 35 MPa

- la résistance en compression triaxiale obtenue est de (38, 57 et 60 MPa) pour des pressions de confinement  $P_c = (3, 10 \text{ et } 20 \text{ MPa})$  respectivement,
- l'augmentation totale de résistance entre  $P_c = 0 \text{ MPa}$  et  $P_c = 20 \text{ MPa}$  est de 71%,
- un comportement post-pic adoucissant pour les deux premiers cas, quasiment ductile pour l'essai à  $P_c = 10 \text{ MPa}$  et ductile pour le cas de  $P_c = 20 \text{ MPa}$ ,
- les déformations axiales au pic augmentent clairement avec l'augmentation de pression de confinement ce qui signifie une augmentation de ductilité,
- une phase linéaire remarquable pour les quatre tests.

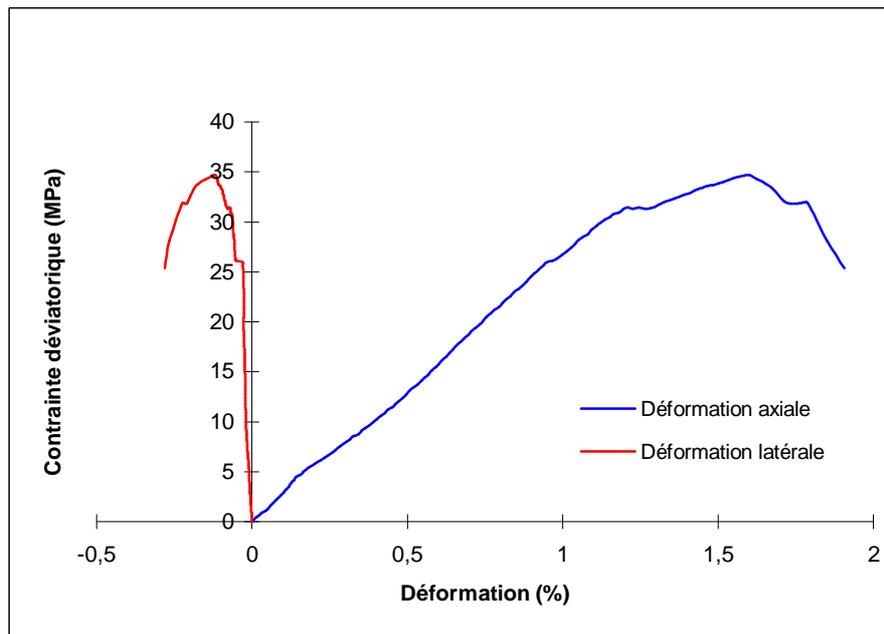


Figure 4.19. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixiviée par le nitrate d'ammonium à 10mm sous compression uniaxiale ( $P_c = 0, P_i = 0$ ).

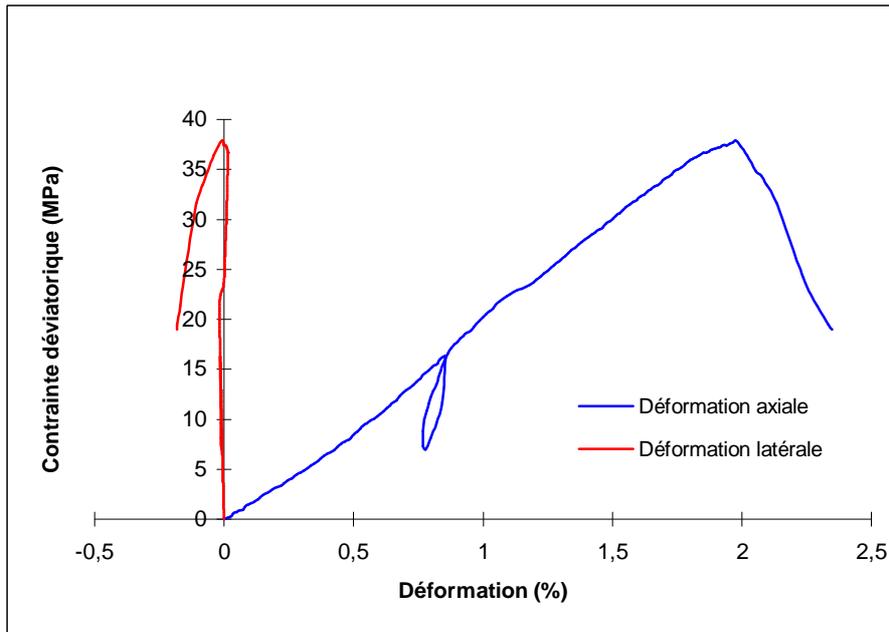


Figure 4.20. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 10mm sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

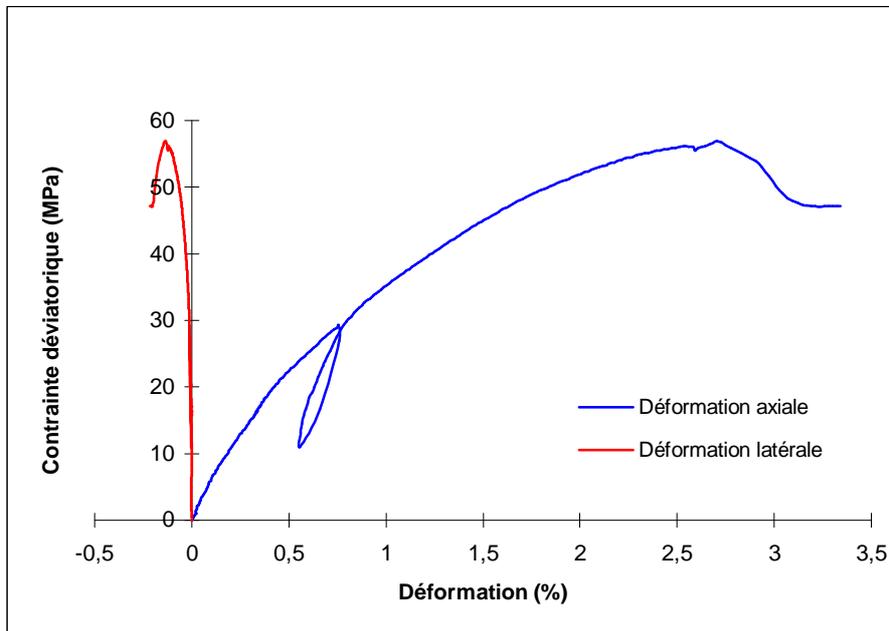


Figure 4.21. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 10mm sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

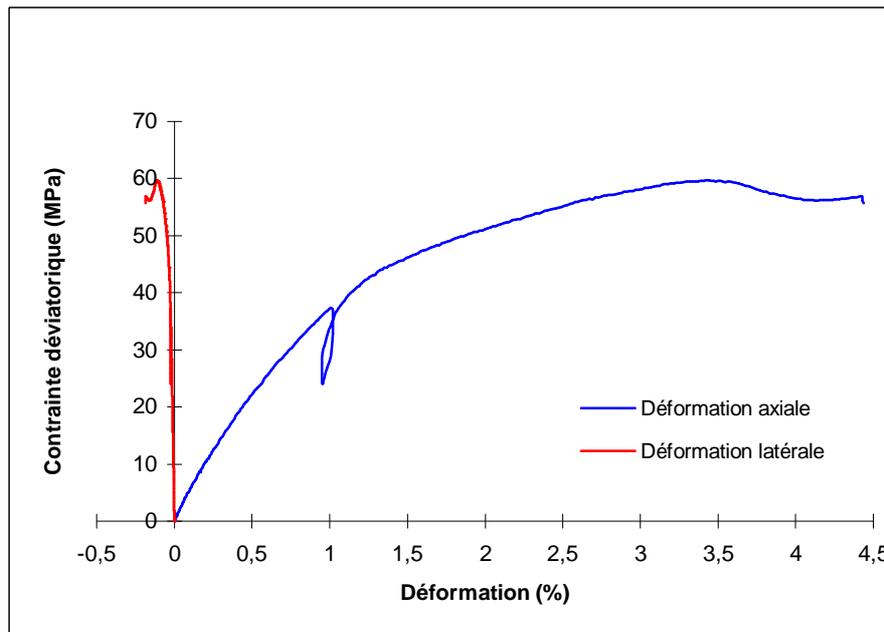


Figure 4.22. Evolution des déformations d'une éprouvette carbonatée puis lixivié par le nitrate d'ammonium à 10mm sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2,5$  MPa.

On remarque qu'avec l'augmentation de taux de lixiviation, l'effet de confinement devient de plus en plus faible, l'augmentation de résistance totale obtenue entre  $P_c=0$  MPa et  $P_c=20$  MPa était de 152%, 115% et 71% pour les taux de lixiviation 3mm, 6 mm et 10 mm respectivement. Ceci est lié essentiellement à l'augmentation de la porosité avec la lixiviation, en plus, le changement de la nature des hydrates à cause de la décalcification.

Les essais triaxiaux présentés ci-dessous nous a permis de déterminer la surface de rupture à partir de quatre points correspondent à quatre pressions de confinement.

La figure 4.23 montre la surface de la rupture des échantillons complètement lixiviés obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa).

Une relation linéaire est obtenue comme tous les cas précédents avec une diminution de l'angle de frottement et une légère augmentation augmentation de la cohésion.

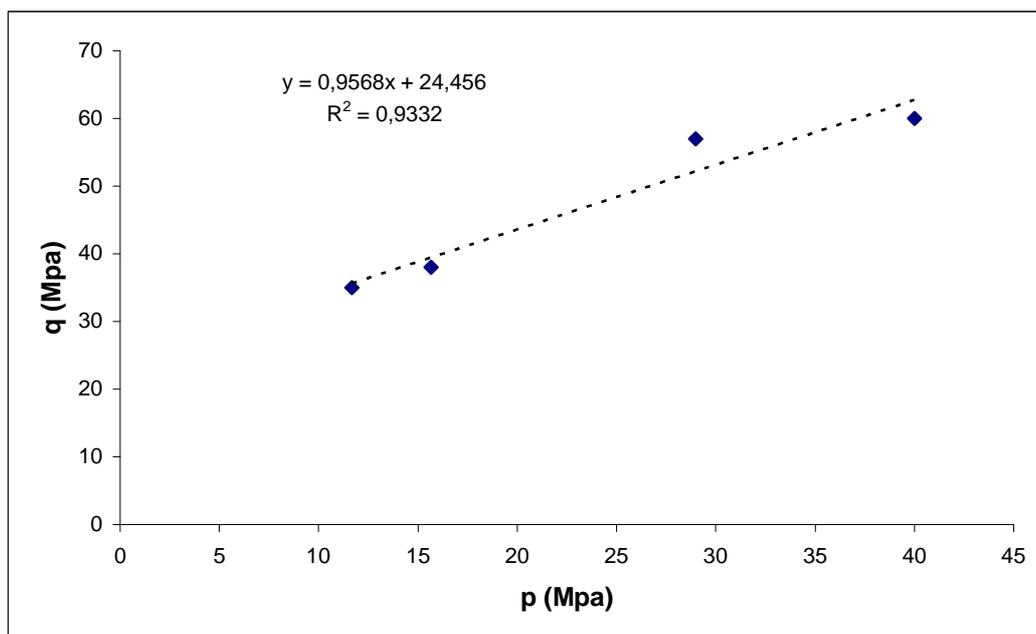


Figure 4.23. Surface de rupture des échantillons lixiviés à 10mm obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

Après avoir terminé la caractérisation mécanique à court terme des échantillons lixiviés post-carbonatation, nous ferons par la suite plusieurs comparaisons en fonction de plusieurs variant pour mettre en valeur les résultats obtenus au cours de ces essais.

#### 4.1.7 Comparaison entre les différents taux de lixiviation pour les mêmes valeurs de pression de confinement par rapport à l'état initial

Le but de faire une telle comparaison est de bien montrer l'effet de lixiviation sur le comportement mécanique du ciment étudié et qui était déjà carbonaté.

La comparaison se fait pour la même valeur de pression de confinement et pour les différentes échéances de lixiviation et toujours par rapport à l'état initial (complètement carbonaté).

Les figures 4.24, 4.25, 4.26 et 4.27 présentent des comparaisons entre des essais triaxiaux faits à (0, 3, 10 et 20 MPa) de pression de confinement pour des échantillons complètement carbonatés et lixiviés à (3, 6 et 10 mm).

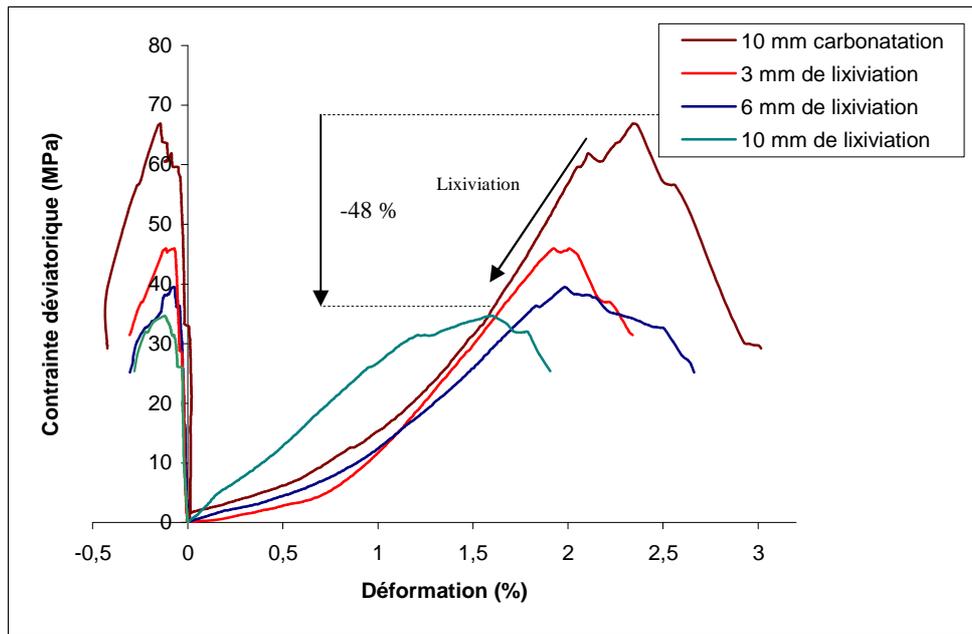


Figure 4.24. Evolution des déformations des échantillons carbonatés puis lixiviés à (3, 6 et 10 mm) sous compression uniaxiale

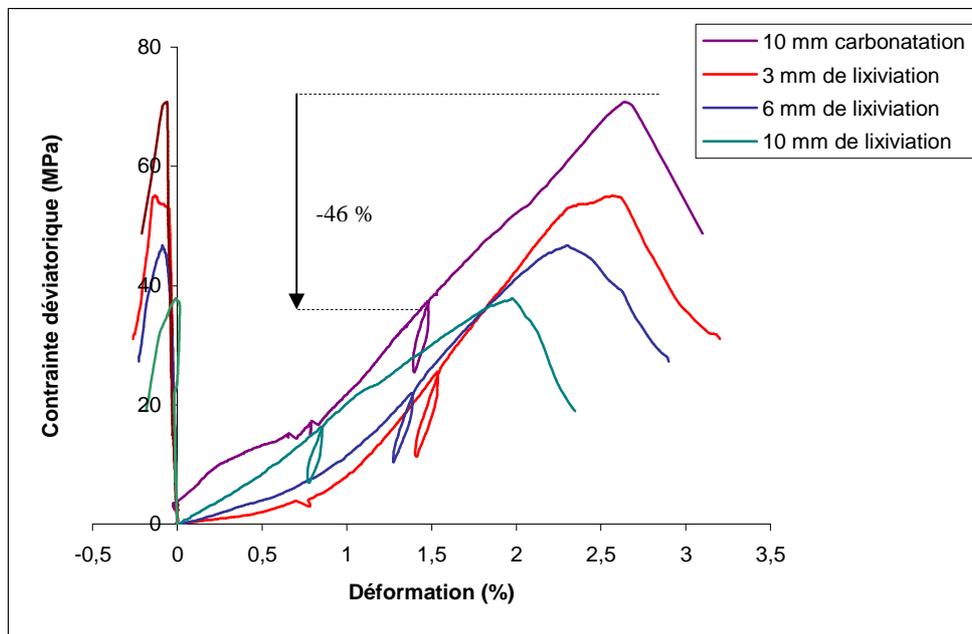


Figure 4.25. Evolution des déformations des échantillons carbonatés puis lixiviés à (3, 6 et 10 mm) sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

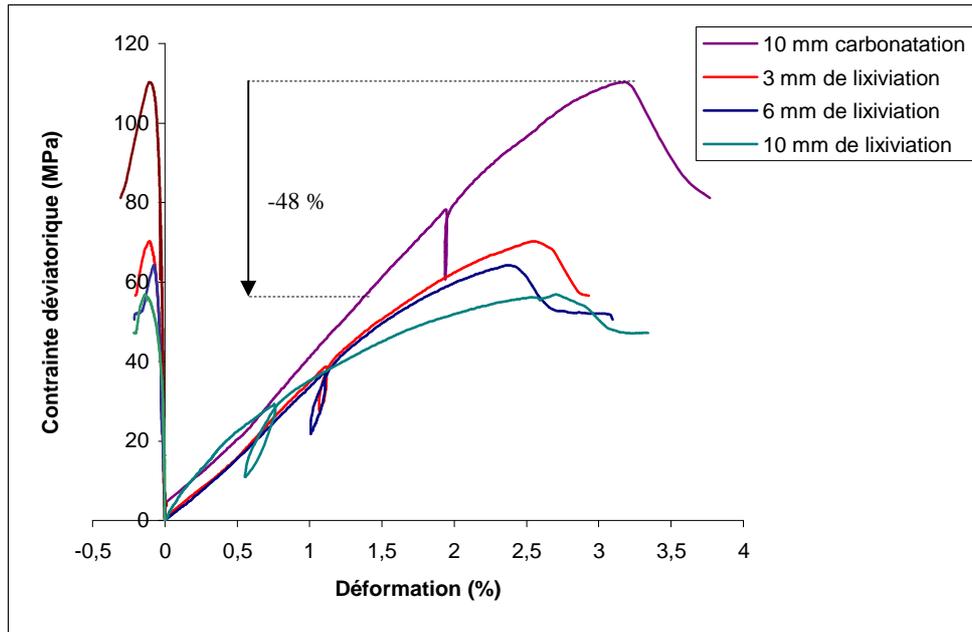


Figure 4.26. Evolution des déformations des échantillons carbonatés puis lixiviés à (3, 6 et 10 mm) sous compression triaxial à  $P_c=10$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

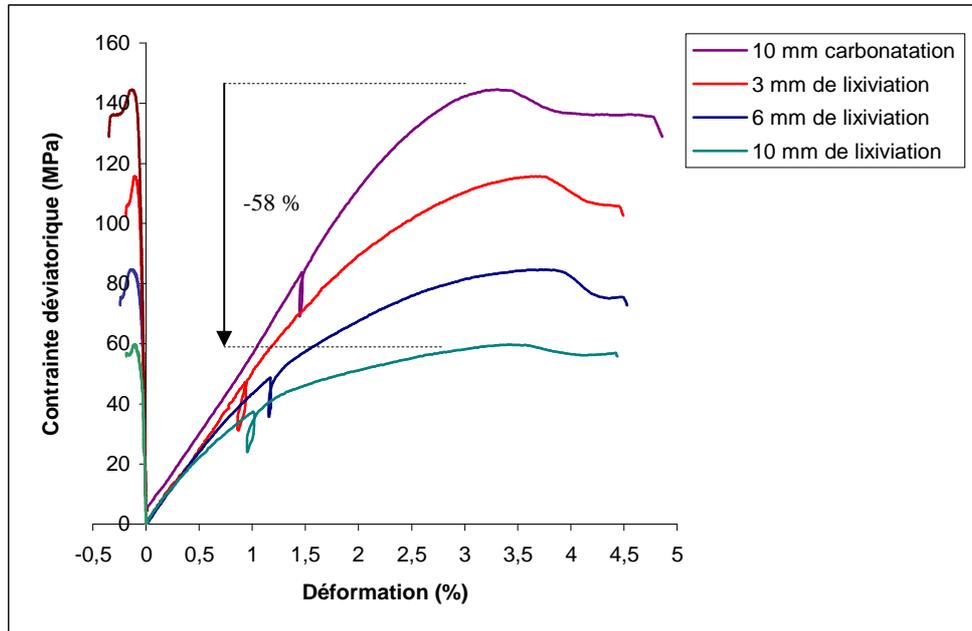
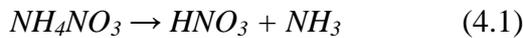


Figure 4.27. Evolution des déformations des échantillons carbonatés puis lixiviés à (3, 6 et 10 mm) sous compression triaxial à  $P_c=20$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

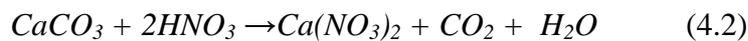
La résistance chute clairement avec la lixiviation, cette baisse est comprise entre 46% et 58% soit une moyenne de 50%.

La chute de résistance de ciment déjà carbonaté vient essentiellement de la décomposition de carbonate de calcium qui confère au matériau sa résistance mécanique et une plus grande stabilité chimique.

Le nitrate d'ammonium se dissout avec la température selon la réaction suivante :



Les carbonates de calcium réagissent avec l'acide nitrique pour former le nitrate de calcium



L'équation générale s'écrit à l'aide des ces deux dernières équations :



Les produits de cette réaction sont donc : un sel, deux gaz (l'ammoniaque et le dioxyde de carbone) et l'eau.

Le nitrate de calcium est un sel hygroscopique soluble, On le trouve souvent à l'état monohydraté,  $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$  mais avec la température (proche de 100 °C) il se transforme en forme anhydre  $Ca(NO_3)_2$  qui est un produit très stable. Nous allons voir que ce même sel se produit lors de la lixiviation des échantillons sains.

#### **4.1.8 Evolution de résistance à la rupture par rapport au volume lixivié**

Nous présentons ici les valeurs de pic obtenues pour les essais triaxiaux en fonction du volume lixivié de l'échantillon.

Le pourcentage du volume lixivié varie de 0% (complètement carbonaté) et jusque 100% (échantillon carbonaté complètement lixivié). Pour chacun de ces pourcentage, quatre valeurs de résistance à la rupture sont présentées correspondantes à quatre pressions de confinement différentes, chacune de ces valeurs était obtenu par la réalisation d'un essai triaxial.

Notons qu'un front de lixiviation de 3mm correspond au pourcentage 64% en volume et que le front de 6mm correspond au pourcentage 92% de volume lixivié d'un échantillon. Ces pourcentages sont différents de ceux calculés pour le front de carbonatation car pendant la

lixiviation, les échantillons n'étaient pas protégés par l'aluminium sur ses deux extrémités donc une même valeur de front donne plus de volume dégradé.

La figure 4.28 présente les valeurs de résistance maximales obtenues pour les différentes pressions de confinement en fonction du pourcentage de volume lixivié de l'échantillon.

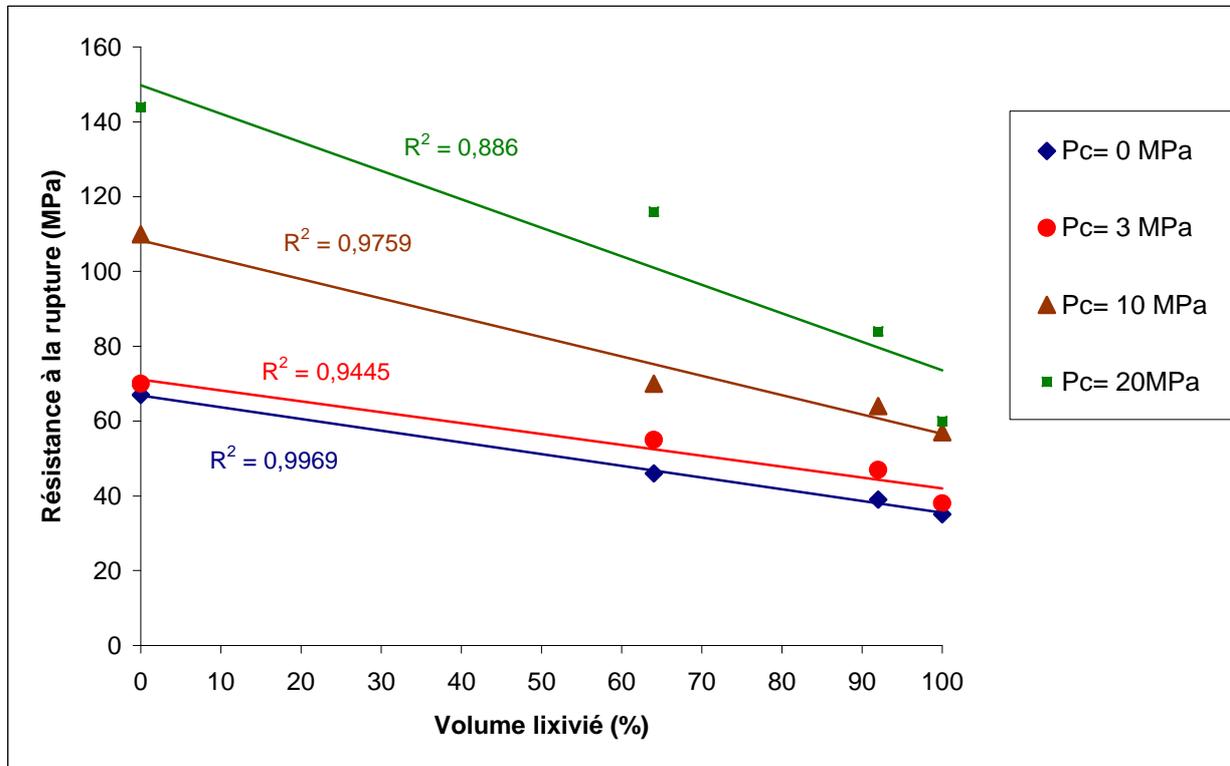


Figure 4.28. Évolution de la résistance à la rupture à 90°C pour des différentes pressions de confinement en fonction du pourcentage de volume lixivié

Pour les essais avec confinement ( $P_c \neq 0$ ), une pression interstitielle  $P_i = 2.5$  MPa est appliquée par le moyen de l'eau déminéralisée, les pressions de confinement effectives sont alors  $P_c' = (0, 0.5, 7.5$  et  $17.5$  MPa).

On peut admettre une relation quasiment linéaire entre la résistance à la rupture et le pourcentage de volume lixivié pour les quatre pressions de confinement, l'effet de la lixiviation est donc presque stable sur la résistance mécanique du ciment pour une même pression de confinement.

On remarque également que la pente des courbes augmente avec l'augmentation de pression de confinement, cela reflète une diminution de l'effet de confinement avec l'augmentation de taux de la lixiviation du fait de l'augmentation de la porosité et du changement de la nature

des hydrates à cause de la décalcification. Cette augmentation de porosité est responsable essentiellement de la chute de la résistance mécanique (figure 4.29). On remarque une relation quasiment linéaire pour les quatre pressions de confinement.

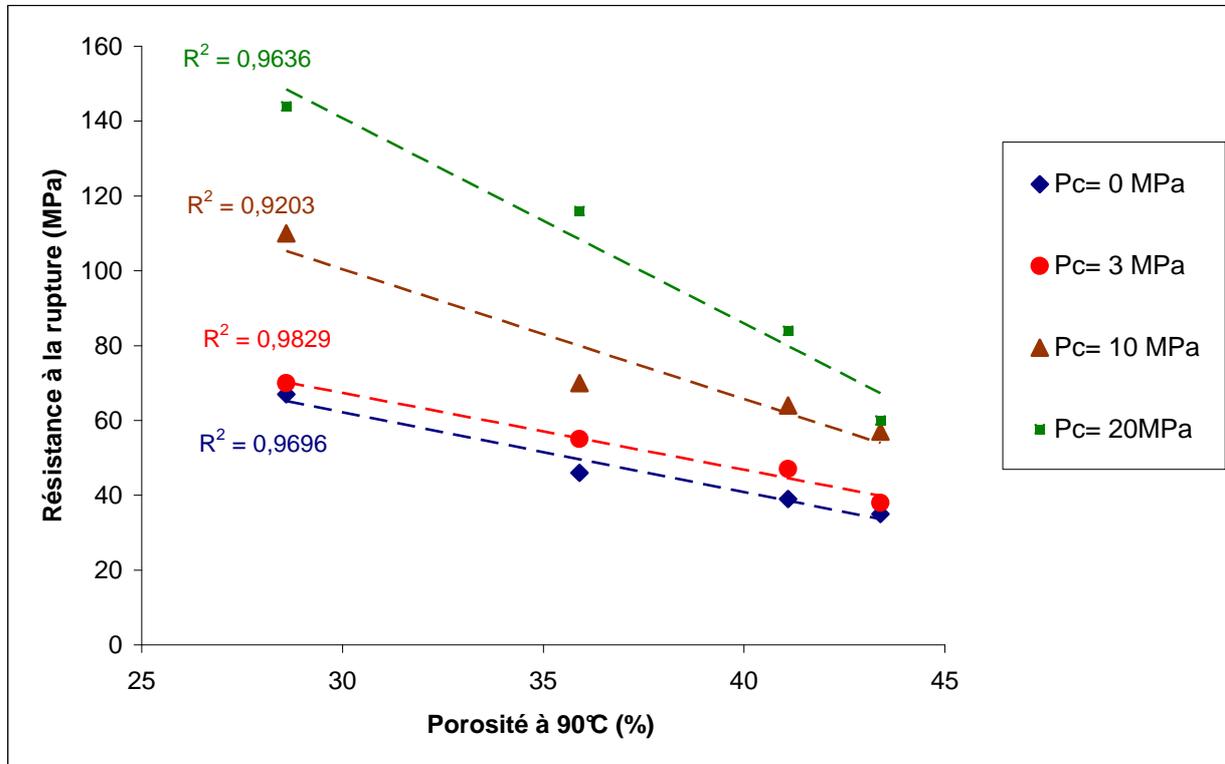


Figure 4.29. Évolution de la résistance à la rupture à 90°C pour des différentes pressions de confinement en fonction de la porosité pour des différentes échéances de lixiviation post-carbonatation

#### 4.1.9 Comparaison entre les différentes surfaces de ruptures en fonction du taux de lixiviation

Sur la figure 4.30, nous montrons une comparaison entre les surfaces de ruptures obtenues par la réalisation des essais triaxiaux pour trois échéances de lixiviation (3, 6 et 10 mm) et à partir de l'état initial (complètement carbonaté).

Une relation linéaire est obtenue pour les quatre surfaces de rupture, ce qui signifie que la pression de confinement a un effet stable sur l'augmentation de la résistance au cisaillement pour chacun des cas. Notons que ces résultats sont valables jusque 20 MPa de confinement qui présente la valeur maximale pour les essais triaxiaux effectués dans cette étude.

On remarque également une diminution de la pente des courbes, ce que se traduit par la diminution de l'angle de frottement avec la lixiviation.

L'évolution de la cohésion et de l'angle de frottement par rapport au volume carbonaté est illustrée sur les figures 4.31 et 4.32. On remarque que la cohésion change très légèrement au cours de la lixiviation pendant que l'angle de frottement diminue significativement. Cette diminution renvoie à un matériau qui devient de plus en plus faible. La stabilisation de la cohésion peut signifier que la décalcification change la composition chimique de la phase solide sans changement remarquable de sa texture : la phase solide reste plutôt continue [Ulm et al, 2002].

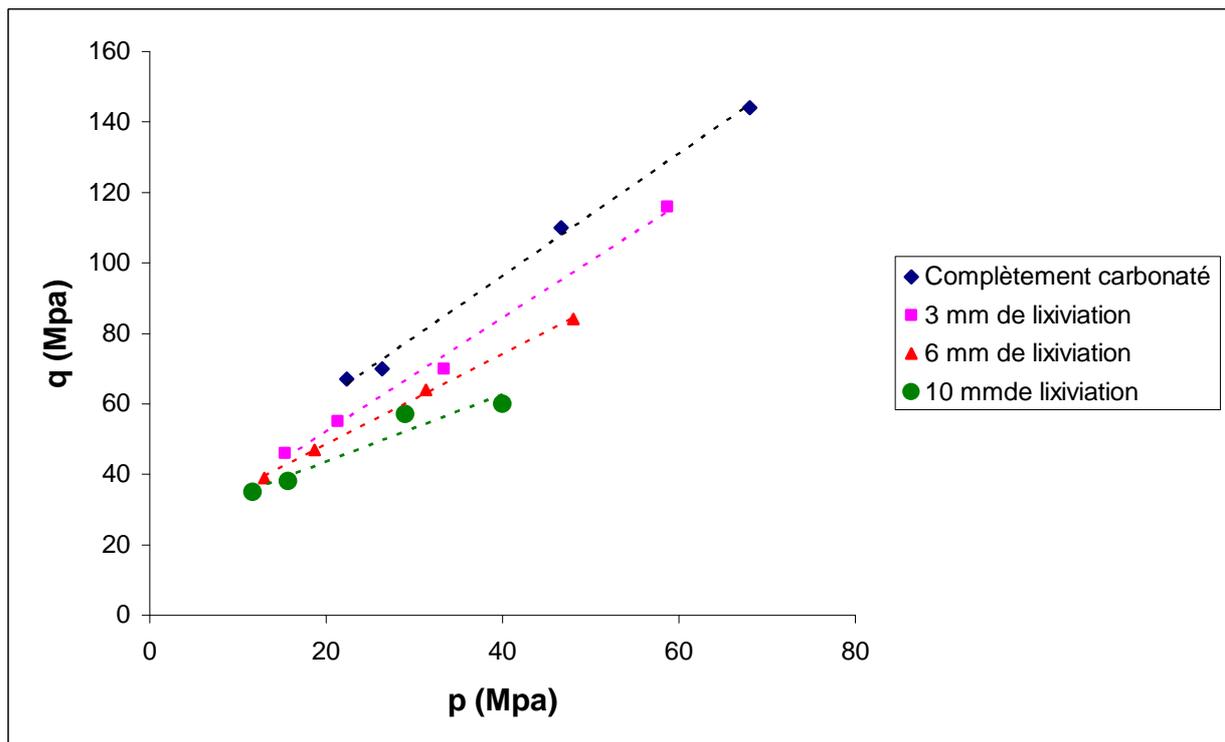


Figure 4.30. Surfaces de rupture des échantillons complètement carbonatés et lixiviés à plusieurs échéances, obtenues à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

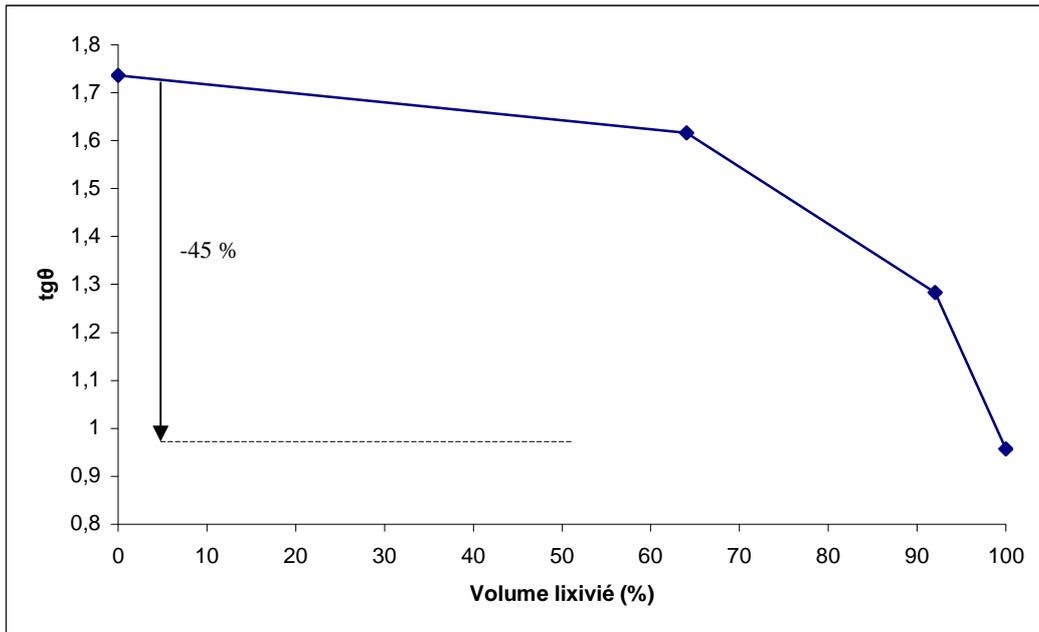


Figure 4.31. Évolution de l'angle de frottement en fonction du volume lixivié

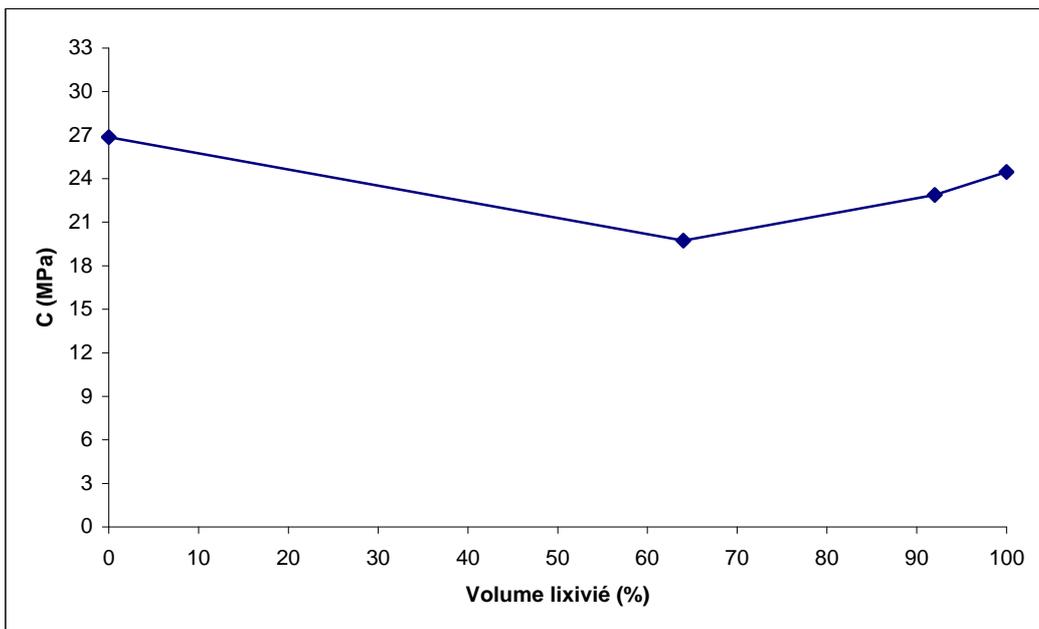


Figure 4.32. Évolution de la cohésion (C) en fonction du volume lixivié

#### 4.1.10 Evolution des paramètres élastiques

Nous avons mesuré le module de Young pour les différentes échéances de lixiviation après un cycle de charge-décharge de la même façon adopté pour la carbonatation (paragraphe 3.11)

Notons que les valeurs de coefficient de poisson ne seront pas affichées ici pour la même raison citée avant dans le paragraphe 3.11 (sensibilité très faible du collier au charge-décharge).

Les valeurs de module de Young obtenues sont affichées dans le tableau 4.3

Volume lixivié (%)	0	64	92	100	Variation
Pc= 3MPa	E=32985 MPa	E=11220 MPa	E=9751 MPa	E=8542 MPa	-70%
Pc= 10MPa	E=41448 MPa	E=21713 MPa	E=14116 MPa	E=12049 MPa	-66%
Pc= 20MPa	E=47084 MPa	E=21468 MPa	E=20444 MPa	E=16165 MPa	-57%

Tableau 4.3. Valeurs de module de Young mesurées au cours de la lixiviation pour des différentes pressions de confinement

Le taux de diminution de module de Young avec la lixiviation est sensiblement proche pour les trois pressions de confinement. La baisse de module de Young est due essentiellement à l'augmentation de la porosité à cause de la décomposition de la calcite dans les pores et éventuellement le changement de la nature des hydrates, surtout les *C-S-H* du fait de la décalcification.

Nous avons cherché également la relation entre le changement de module de Young et le taux de lixiviation. La figure 4.33 montre l'évolution de module de Young en fonction du pourcentage de volume lixivié de l'échantillon pour les différents essais triaxiaux.

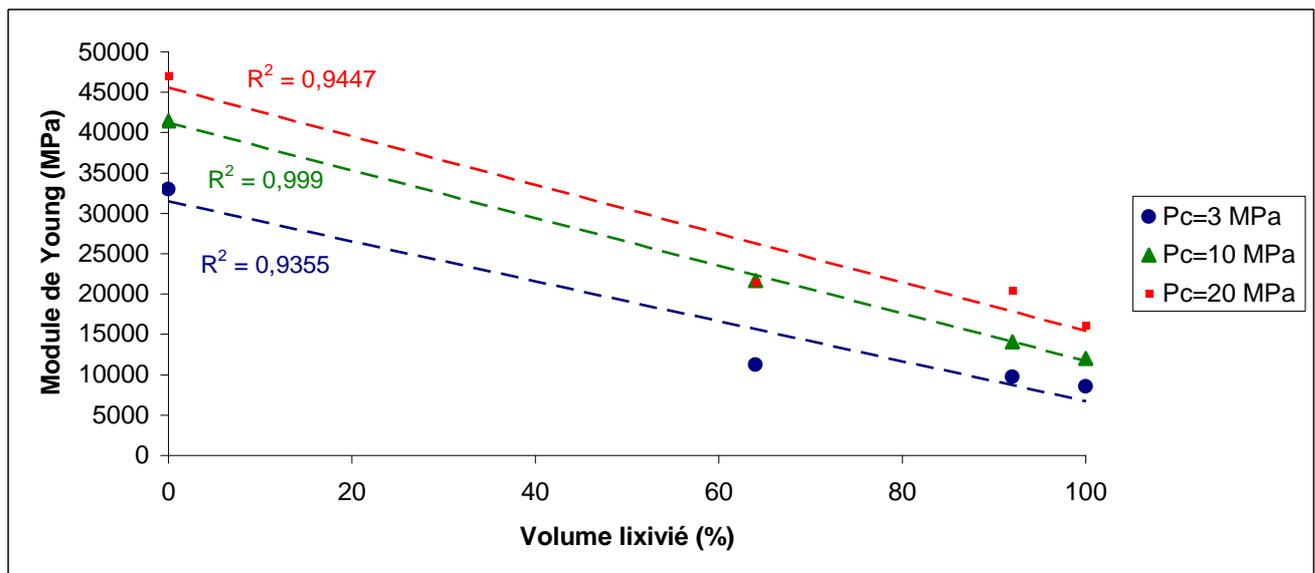


Figure 4.33. Évolution de module de Young au cours de la lixiviation pour des différentes pressions de confinement

On constate que le module de Young diminue avec la lixiviation pour les trois pressions de confinement, il suit une relation quasiment linéaire, la même tendance qu'on a vue pour la résistance à la rupture (paragraphe 4.1.8), il s'avère donc que la lixiviation a un effet stable sur la dégradation des propriétés mécaniques du ciment étudié.

L'étude de lixiviation menée ci-dessus sur le ciment carbonaté nous a montré une dégradation de propriétés du ciment étudié au niveau de la porosité, la perméabilité et de la résistance mécanique.

Pour mettre en évidence l'effet de préalable carbonatation sur la résistance à la lixiviation, il est nécessaire d'étudier l'impact de la lixiviation sur le matériau sain en ce qui concerne l'évolution de la microstructure, les propriétés de transport et le comportement mécanique, et puis, faire des comparaisons avec les résultats obtenus lors de la lixiviation du ciment carbonaté. Ceci fera l'objet de la suite de ce chapitre.

## **4.2 Lixiviation des échantillons sains**

Le but de cette étape est la caractérisation des propriétés mécaniques et de transport du ciment classe « G » en cas de lixiviation sous température, en plus, faire une comparaison avec les résultats obtenus sur la lixiviation post-carbonatation. L'effet de carbonatation sur la durabilité du ciment étudié en sera donc mieux évalué.

La lixiviation des échantillons sains a été effectuée à la même façon que pour les échantillons carbonatés selon le protocole expliqué dans le paragraphe 2.7.

Pendant le processus de lixiviation les opérations suivantes ont été suivies :

- 1- la cinétique de la dégradation.
- 2- l'évolution de poids.
- 3- le changement de rigidité par la micro-indentation.
- 4- La porosité.

Ces tests ont été suivis par des essais triaxiaux avec la perméabilité.

### **4.2.1 Cinétique de la dégradation**

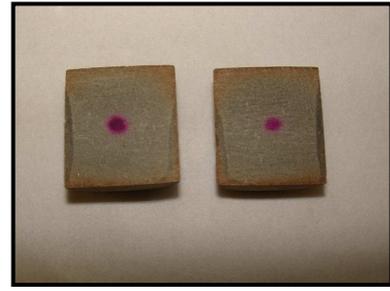
Nous avons toujours utilisé la phénolphtaléine comme indicateur pour détecter le front de dégradation. La figure 4.34 montre l'évolution de la lixiviation avec le temps, cinq jours étaient suffisants pour avoir une lixiviation complète, ce qui est une période relativement courte par rapport à celle de la lixiviation post-carbonatation (paragraphe 4.1.1).



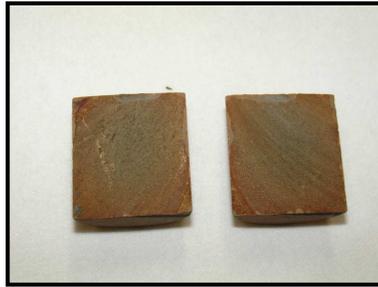
*Premier jour (4 mm)*



*Deuxième jour (5-6 mm)*



*4<sup>ème</sup> jour (9 mm)*



*5<sup>ème</sup> jour (lixiviation complète)*

*Figure 4.34. Évolution de front de lixiviation pour des échantillons sains puis lixiviés par le nitrate d'ammonium.*

Sur la figure 4.35 nous montrons graphiquement l'évolution de la lixiviation des échantillons sains par rapport à celle des échantillons préalablement carbonatés.

On constate une cinétique de lixiviation des échantillons sains plus élevée que celle du ciment carbonaté, ceci signifie que et que la portlandite est plus facile à se décomposer que la calcite.

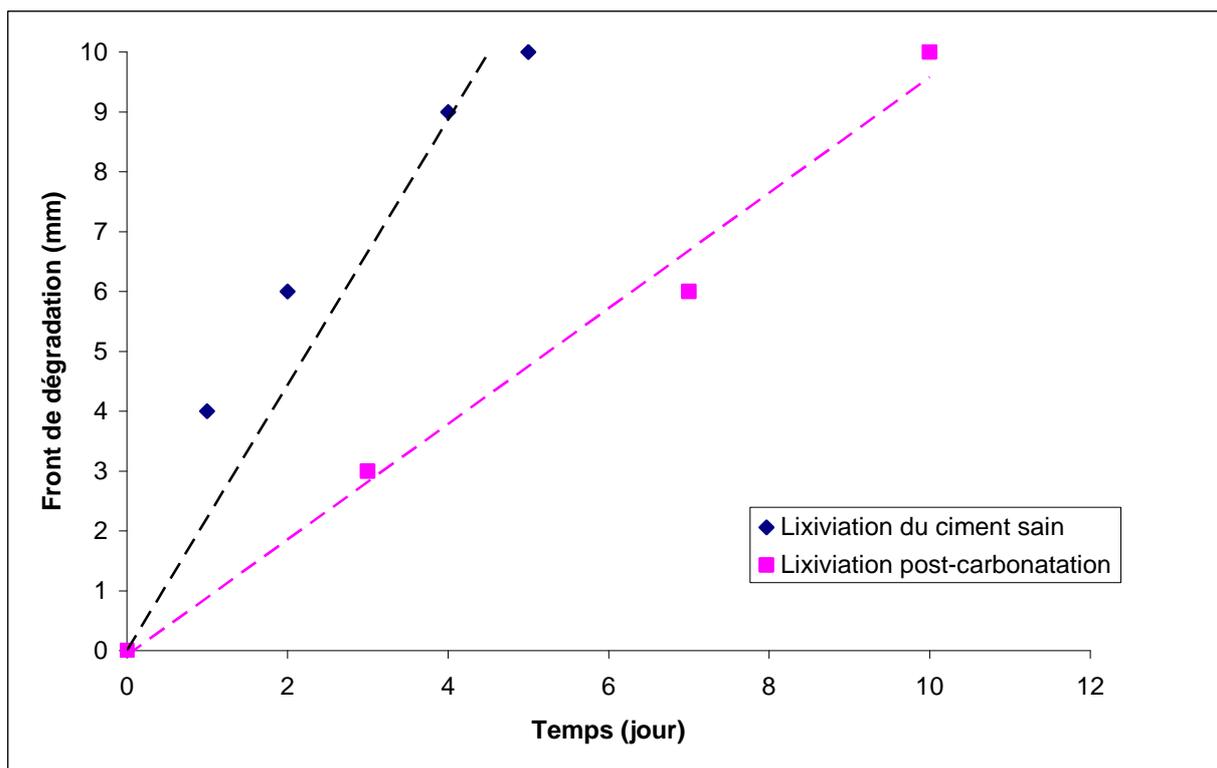
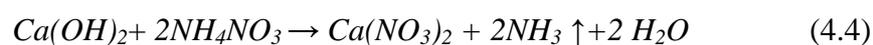


Figure 4.35. Evolution de la carbonatation, de la lixiviation post-carbonatation et de la lixiviation du ciment sain avec le temps.

La lixiviation du ciment sain provoque une baisse de  $pH$ , ceci est due à la décomposition de la portlandite qui réagit avec le nitrate d'ammonium pour former le sel de nitrate de calcium selon la réaction suivante :



Les produits de cette réaction sont alors le sel de nitrate d'ammonium, le gaz d'ammoniaque et l'eau. Nous avons trouvé ces mêmes produits lors de la lixiviation post-carbonatation (équation 4.3) pourtant la vitesse de lixiviation du ciment sain est clairement supérieure à celle pour les échantillons déjà carbonatés, disons deux fois plus rapide. Ceci prouve que la lixiviation de la portlandite est plus facile que celle des carbonates de calcium. Cela peut s'expliquer en se basant sur le produit de solubilité ( $K_s$ ) qui est un nombre sans dimension, dont la valeur dépend de la température. En général, elle croît avec la température. Plus la valeur de ce facteur est plus élevée, plus le matériau est facile à se composer.

Les valeurs de ce produit étant souvent calculées à une température ambiante, nous ne les avons pas toujours à  $90^\circ C$ , mais il pourrait être utile aussi de faire une comparaison entre les

différents produits que nous avons dans le matériau cimentaire sain et carbonaté. Le tableau 4.4 montre les valeurs de produits de solubilité (ks) pour la portlandite et pour la calcite, mesurées à 25°C .

<b>Composant</b>	<b>Produit de solubilité (ks)</b>
Ca(OH) <sub>2</sub>	6,5 <sup>E</sup> -6
CaCO <sub>3</sub> (calcite)	4,5 <sup>E</sup> -9
CaCO <sub>3</sub> (aragonite)	6 <sup>E</sup> -9

*Tableau 4.4. Valeurs de produit de solubilité mesurées à 25°C pour des différents composants de matériau cimentaire sain et carbonaté*

On constate alors que le produit de solubilité de la portlandite est de trois ordres de grandeur plus grand que celui de calcite, cela joue sans doute un rôle important dans la vitesse de dégradation lors d'une attaque chimique dans un matériau cimentaire.

Parallèlement à la détection de front de la lixiviation, nous avons suivi l'évolution de poids de tous les échantillons, en plus, les tests de micro-indentation et de la porosité ont été effectués pour le ciment sain totalement lixivié. Nous allons en parler en détails

#### **4.2.2 Évolution du poids**

Le poids des échantillons a été régulièrement mesuré pendant le processus de lixiviation. Sur la figure 4.36 nous montrons la moyenne de l'évolution de poids pour 15 échantillons par rapport à leurs poids initiale (P<sub>0</sub>) et puis nous montrons sur la figure 4.37 une comparaison avec la lixiviation post-carbonatation. La variation des valeurs mesurées pour ces 15 échantillons était tellement très faible. Les échantillons ont la tendance de gagner un peu de poids au départ (5%) du fait de la saturation (rappelons que les échantillons étaient conservés avant le test à une humidité relative de 65%) et puis le poids commence à diminuer pour avoir à la fin du processus une chute de 23% au bout de 24 jours.

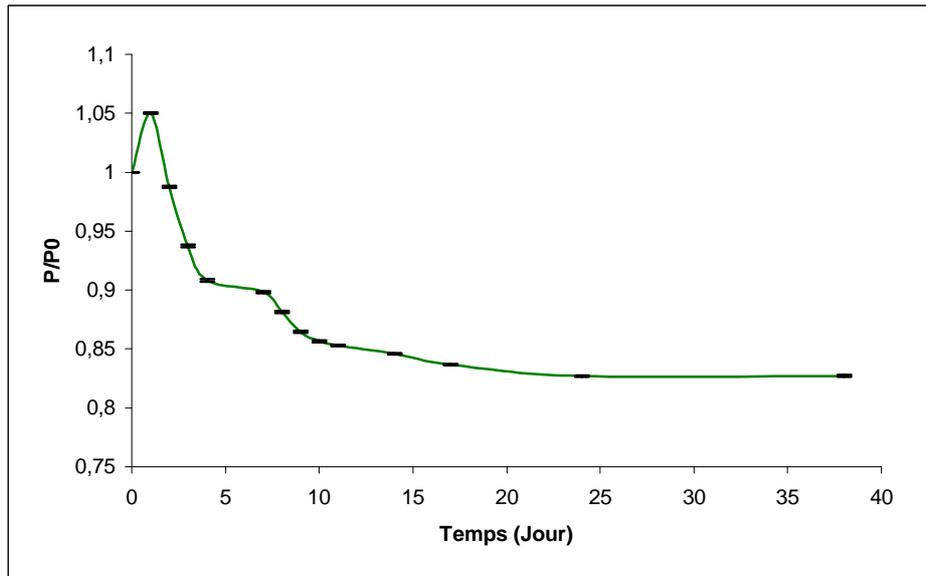


Figure 4.36. Évolution du poids par rapport au poids initial  $P_0$  des échantillons sains au cours de lixiviation par le nitrate d'ammonium jusqu'à la stabilisation de poids.

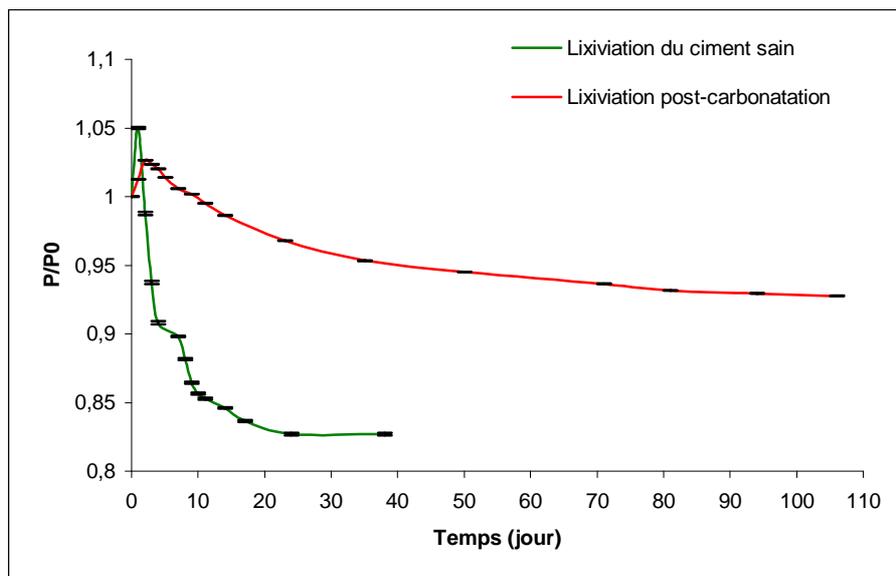


Figure 4.37. Évolution du poids par rapport au poids initial  $P_0$  au cours de lixiviation par le nitrate d'ammonium des échantillons sains et préalablement carbonatés jusqu'à la stabilisation de poids.

La perte de poids est liée essentiellement à la décomposition de la portlandite qui est un composant principal de ciment sain, ce composant n'est pas très stable lors d'un changement de  $pH$  du milieu, il se décompose pour rétablir la baisse d'alcalinité et ayant un cinétique de lixiviation plus rapide que la calcite, on remarque que la stabilisation de poids est atteinte pour les échantillons sains au bout de 24 jours, contre 94 jours pour les échantillons

préalablement carbonatés dont la baisse de poids est de l'ordre de 10% (voir aussi paragraphe 4.1.2).

#### **4.2.3 Essai de micro-indentation**

Le test de micro-indentation est appliqué également sur un échantillon sain complètement lixivié par le nitrate d'ammonium, nous avons toujours adopté le même protocole cité dans le paragraphe 2.5.

Le test montre une raideur très faible par rapport au ciment lixivié post-carbonatation, (figure 4.38). Une baisse de module de Young d'environ 80% est obtenue entre les deux cas.

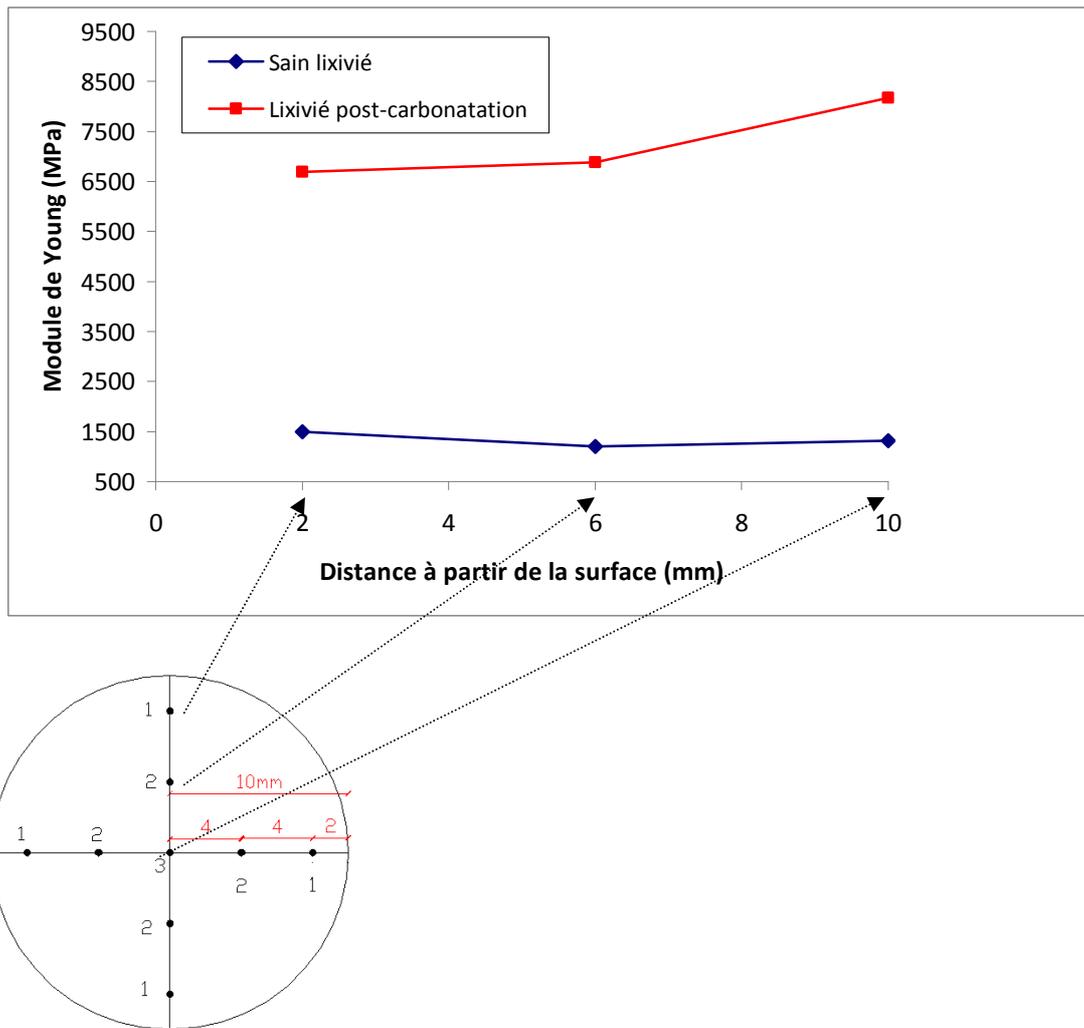


Figure 4.38. Les valeurs de module de Young selon l'essai de micro-indentation pour un échantillon sain lixivié et un autre échantillon lixivié post-carbonatation

Nous avons vu que le produit principal de la lixiviation était toujours le sel de nitrate de calcium  $Ca(NO_3)_2$  que ça soit une lixiviation de ciment sain ou d'un ciment préalablement carbonaté selon les équations 4.3 et 4.4. L'écart considérable de la valeur de module de Young entre les deux cas signifie que la calcite ne décompose que partiellement et qu'une bonne quantité reste dans le matériau cimentaire. Contrairement à la portlandite qui est facile à se décomposer lors d'une baisse de  $pH$  du milieu, la calcite et les  $C-S-H$  sont plus stables et plus longs à se décomposer. Le front de lixiviation dans le cas d'un ciment préalablement carbonaté ne présente pas alors une décomposition complète de la calcite. Nous allons vérifier cette hypothèse par la suite à la lumière des résultats de porosité, perméabilité et les essais triaxiaux.

#### 4.2.4 Porosité

Un test de porosité est effectué sur un échantillon sain totalement lixivié par le nitrate d'ammonium. Le protocole adopté pour mesurer la porosité est toujours le même pour tous types d'échantillons (paragraphe 2.2.1).

Après la saturation sous vide, la porosité des échantillons sains complètement lixiviés par le nitrate d'ammonium est mesurée à 90°C et à 105°C, l'augmentation de porosité était très remarquable par rapport aux échantillons totalement lixiviés post-carbonatation (tableau 4.5), une différence entre les deux cas de l'ordre d'environ 16% comme valeur absolue était obtenue à la fin du test pour les deux températures. Les échantillons sains lixiviés montrent clairement une porosité plus élevée que celle des échantillons lixiviés post-carbonatation.

	<b>Porosité à 90 C° (%)</b>	<b>Porosité à 105 C° (%)</b>
<b>Lixiviation complète (sain)</b>	58,9	59,8
<b>Lixiviation complète (post-carbonatation)</b>	43,4	44,6

Tableau 4.5. Valeurs de la porosité après une lixiviation complète par le nitrate d'ammonium pour deux états initiaux : sain et complètement carbonaté

Pour bien éclairer l'effet de la lixiviation sur la porosité pour les deux cas, les résultats doivent être comparés également par rapport à l'état initial de chacun des deux cas. Le tableau 4.6 montre les résultats de porosité après la lixiviation et aussi pour les deux états initiaux : échantillons sains et échantillons complètement carbonatés.

	<b>Porosité à 90 C° (%)</b>	<b>Porosité à 105 C° (%)</b>
<b>Sain</b>	35,2	36,7
<b>Complètement carbonaté</b>	28,6	30,1
<b>Variation (%)</b>	-19%	-18%
<b>Lixiviation post-carbonatation</b>	43,4	44,6
<b>Variation (%)</b>	+52%	+48%
<b>Sain lixivié</b>	58,9	59,8
<b>Variation (%)</b>	+68%	+63%

*Tableau 4.6. Variation de porosité après la lixiviation par rapport à l'état initial*

La variation de porosité montre que la lixiviation a un effet plus important sur les échantillons sains que sur les échantillons préalablement carbonatés, la différence de variation de porosité entre les deux cas était de l'ordre de 15% comme valeur absolue.

Ce résultat confirme ce que nous avons conclu précédemment, la calcite est plus longue à se décomposer que la portlandite, donc, la lixiviation a un impact moins fort sur les échantillons préalablement carbonatés au moins à court terme, car on estime qu'à long terme, la calcite continue à se décomposer, ce qui va provoquer une baisse supplémentaire de porosité.

Pour suivre la même démarche adoptée pour la carbonatation et la lixiviation post-carbonatation, la suite de l'étude de la lixiviation du ciment sain sera consacrée pour la caractérisation du comportement mécanique multiaxial avec les mesures de la perméabilité pour des échantillons sain-totalement lixiviés.

#### **4.2.5 Comportement hydraulique des matériaux sains totalement lixiviés : mesure de la perméabilité**

Le test de perméabilité a été effectué sur des échantillons sains totalement lixiviés par le nitrate d'ammonium. La perméabilité est mesurée pour trois valeurs de pression de confinement et toujours selon le protocole expliqué dans le paragraphe 2.4.

Dans le tableau 4.7, les résultats de perméabilité des échantillons sains lixiviés ont été comparés avec ceux des échantillons lixiviés post-carbonatation, chaque valeur était obtenue

par la réalisation d'un seul essai. Les échantillons sains lixiviés montrent une perméabilité d'un ordre de grandeur plus élevée que celle des échantillons lixiviés post carbonatation, ce qui est également en concordance avec les résultats de porosité et de micro-indentation.

	<b>Pc=3MPa</b>	<b>Pc=10MPa</b>	<b>Pc=20MPa</b>
<b>Lixiviation complète (sain)</b>	K= 3E-17 m <sup>2</sup>	K=1,4E-17 m <sup>2</sup>	K=3,3E-18 m <sup>2</sup>
<b>Lixiviation complète (post carbonatation)</b>	K=3,3E-18 m <sup>2</sup>	K=1,3E-18 m <sup>2</sup>	K=9E-19 m <sup>2</sup>

*Tableau 4.7. Valeurs de perméabilité mesurées à 90°C pour des échantillons sains et carbonatés totalement lixiviés en fonction de pression de confinement*

En faisant une comparaison avec l'état initial des échantillons avant la lixiviation, à l'instar de ce que nous avons fait avec la porosité, on voit cette fois que l'impact de lixiviation sur la perméabilité est plus fort sur les échantillons préalablement carbonatés que sur les échantillons sains, la variation pour les échantillons préalablement carbonatés étant de deux ordres de grandeur contre un ordre de grandeur de variation pour les échantillons sains. C'est plutôt le passage en carbonatation qui avait fortement diminué la perméabilité de matériau sain, (deux ordres de grandeurs), la lixiviation post-carbonatation a rendu à nouveau la perméabilité du matériau comparable à celle des échantillons sains.

#### **4.2.6 Essais triaxiaux sur des échantillons sain-totalement lixiviés par le nitrate d'ammonium (T=90°C, Pi=2,5 MPa)**

Nous avons réalisé des essais triaxiaux sur des échantillons sains-totalement lixiviés par le nitrate d'ammonium sous une température de 90°C et une pression interstitielle de 2.5 MPa pour les essais avec confinement. Le protocole de réalisation des essais triaxiaux est toujours le même qui a été expliqué dans le paragraphe 2.3.2.

Ce type d'essai était nécessaire pour révéler le rôle de l'état initial sur le comportement mécanique multiaxial après la lixiviation.

Les figures 4.39, 4.40, 4.41 et 4.42 présentent les comportements en compression uniaxiale et triaxiale du ciment sain totalement lixivié par le nitrate d'ammonium, à une température de

90°C, pour des pressions de confinement ( $P_c=0,3, 10$  et  $20$  MPa) respectivement et une pression interstitielle de  $2.5$  MPa pour les essais avec confinement. Le comportement mécanique obtenu présente plusieurs caractéristiques importantes :

- la résistance en compression uniaxiale obtenue est de  $2,5$  MPa,
- le comportement devient de plus en plus ductile pour les essais avec confinement ce qui rend très difficile à atteindre la vraie rupture des échantillons,
- une phase linéaire très remarquable au début de chaque essai avant que l'échantillon commence à se déformer sans augmentation importante de contrainte.

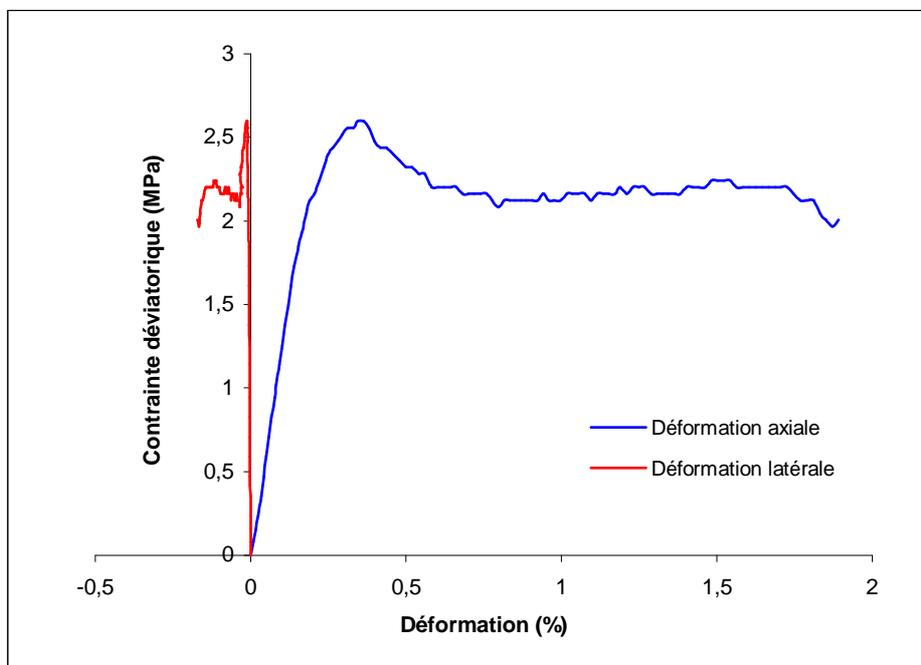


Figure 4.39. Evolution des déformations d'un échantillon sain puis totalement lixivié par le nitrate d'ammonium sous compression uniaxiale.

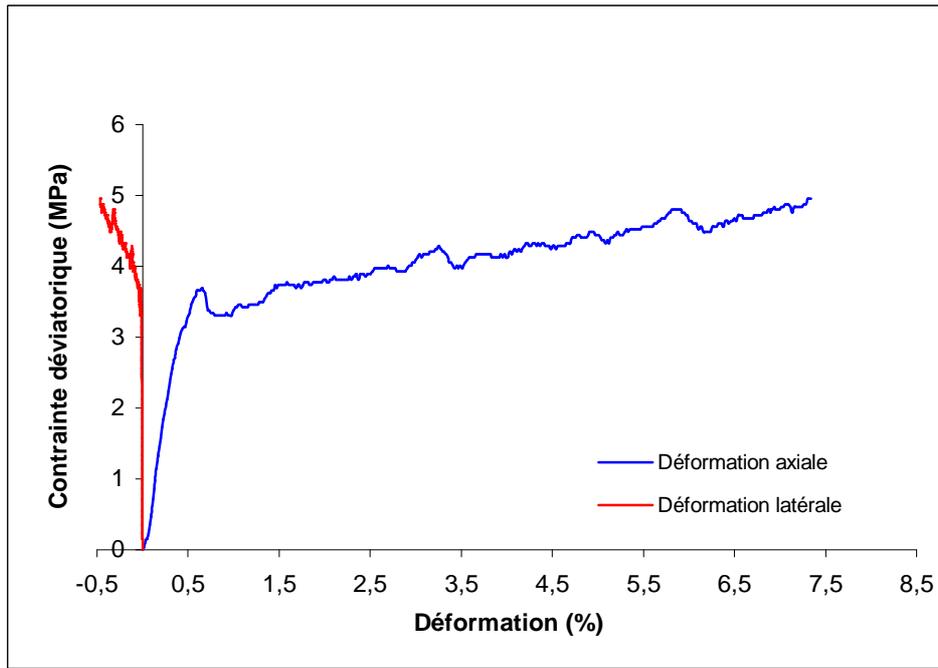


Figure 3.40. Evolution des déformations d'un échantillon sain puis totalement lixivié par le nitrate d'ammonium sous compression triaxiale à  $P_c=3$  MPa et  $P_i=2.5$  MPa.

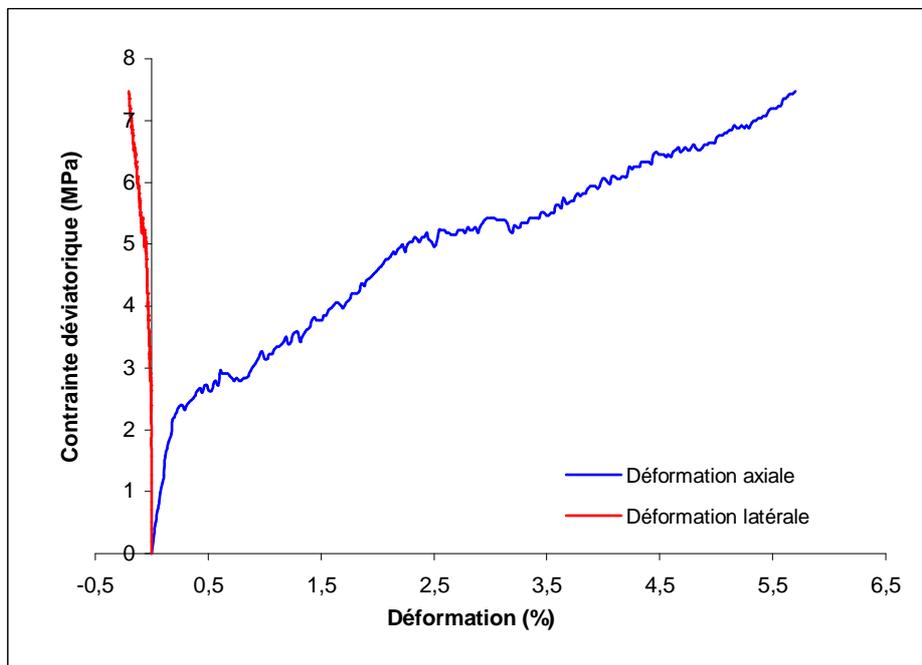


Figure 4.41. Evolution des déformations d'un échantillon sain puis totalement lixivié par le nitrate d'ammonium sous compression triaxiale à  $P_c=10$  MPa et  $P_i=2.5$  MPa.

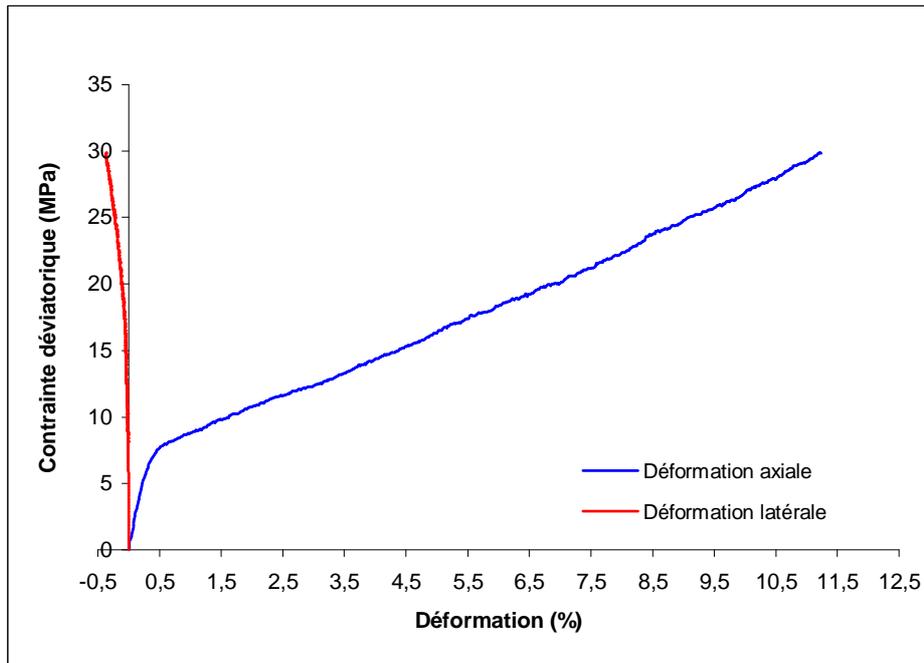


Figure 4.42. Evolution des déformations d'un échantillon sain puis totalement lixivié par le nitrate d'ammonium sous compression triaxiale à  $P_c=20$  MPa et  $P_i=2.5$  MPa.

La disparition de la portlandite a rendu le matériau très poreux et compressible, avec l'augmentation du confinement, des déformations très importantes étaient obtenues et une ductibilité croissante est constatée. La figure 4.43 montre un échantillon complètement lixivié après l'essai à 20 MPa de confinement (à droite) et un autre échantillon lixivié mais non sollicité. Des déformations axiales et latérales clairement visible sont observées entre les deux échantillons.



Figure 4.43. Déformations remarquées sur un échantillon totalement lixivié après avoir soumis à un essai triaxial à 20 MPa de confinement

La surface de la rupture est également obtenue après avoir réalisé les essais triaxiaux sur les échantillons sains-lixiviés.

La figure 4.44 montre la surface de la rupture des échantillons sain-totalement lixiviés obtenue à l'aide des quatre essais triaxiaux présentés précédemment ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa). Notons que la résistance à la rupture pour les essais à  $P_c=3, 10$  et  $20$  MPa était prise comme la valeur qui correspond à une déformation axiale égale à 5% puisque on n'arrive pas à la rupture pour ces essais à cause de la ductibilité très élevée.

On remarque dans ce cas aussi une surface de rupture quasiment linéaire comme tous les cas précédents (au moins, jusque  $20$  MPa de confinement), la cohésion et l'angle de frottement sont tellement faible par rapport au ciment lixivié post-carbonatation. Une comparaison entre les deux cas sera effectuée dans le paragraphe suivant.

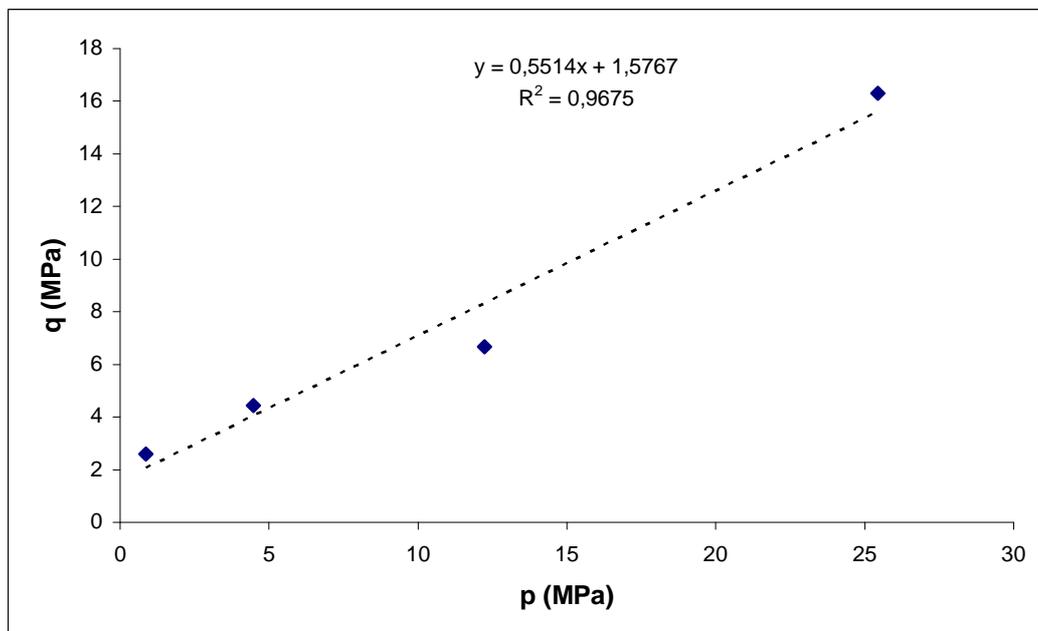


Figure 4.44. Surface de rupture des échantillons sains-lixiviés obtenue à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

Après avoir terminé la caractérisation mécanique à court terme des échantillons sains-lixiviés, nous ferons par la suite une comparaison avec le ciment lixivié post-carbonatation pour mettre en évidence l'effet de préalable carbonatation sur le comportement mécanique du ciment étudié.

#### 4.2.7 Comparaison de comportement mécanique entre des échantillons complètement liviviés post-carbonatation et des échantillons sains totalement liviviés par le nitrate d'ammonium

Cette comparaison a pour but de montrer l'impact de la carbonatation préalable sur la lixiviation, nous avons deux états initiaux avant la lixiviation : des échantillons complètement carbonatés et des échantillons sains.

Les figures 4.45, 4.46, 4.47 et 4.48 présentent des comparaisons entre des essais triaxiaux faits à (0, 3, 10 et 20 MPa) de pression de confinement pour des échantillons sains totalement liviviés et des échantillons complètement liviviés post-carbonatation par le nitrate d'ammonium.

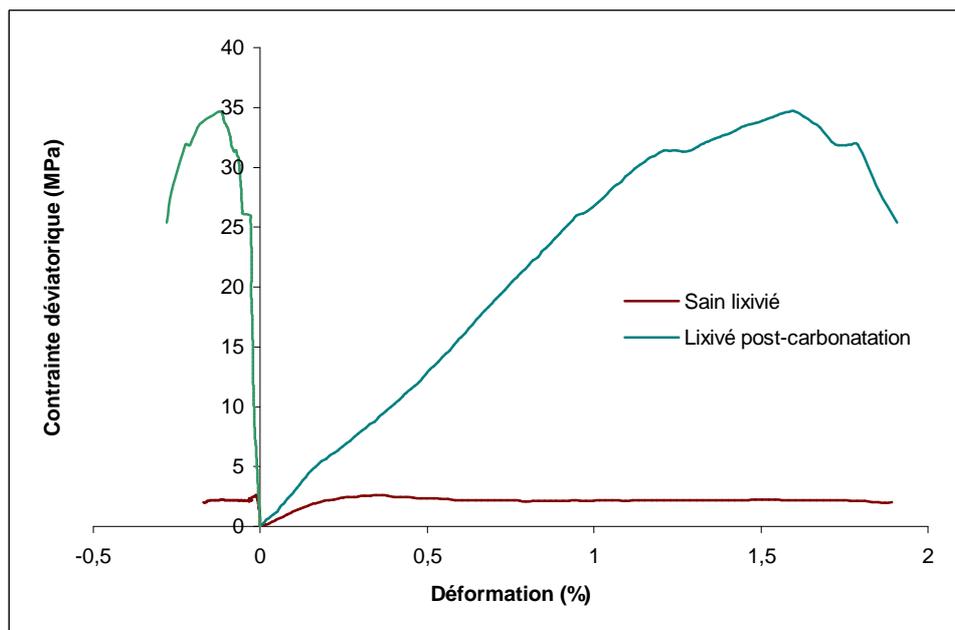


Figure 4.45. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon carbonaté puis livivié et d'un échantillon sain livivié sous compression uniaxiale

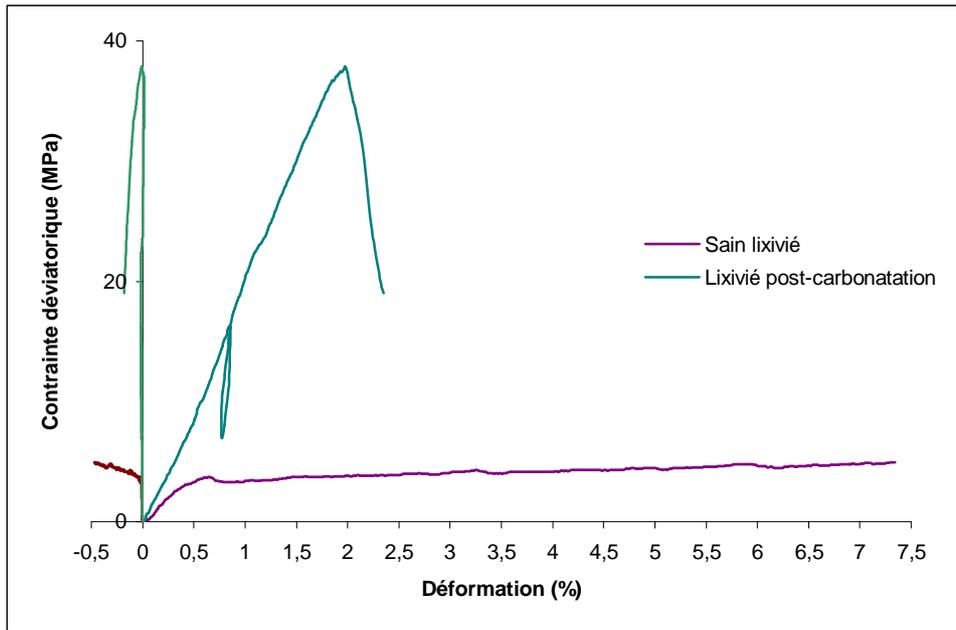


Figure 4.46. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon carbonaté puis lixiviés et d'un échantillon sain lixivié sous compression triaxial à  $P_c=3$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

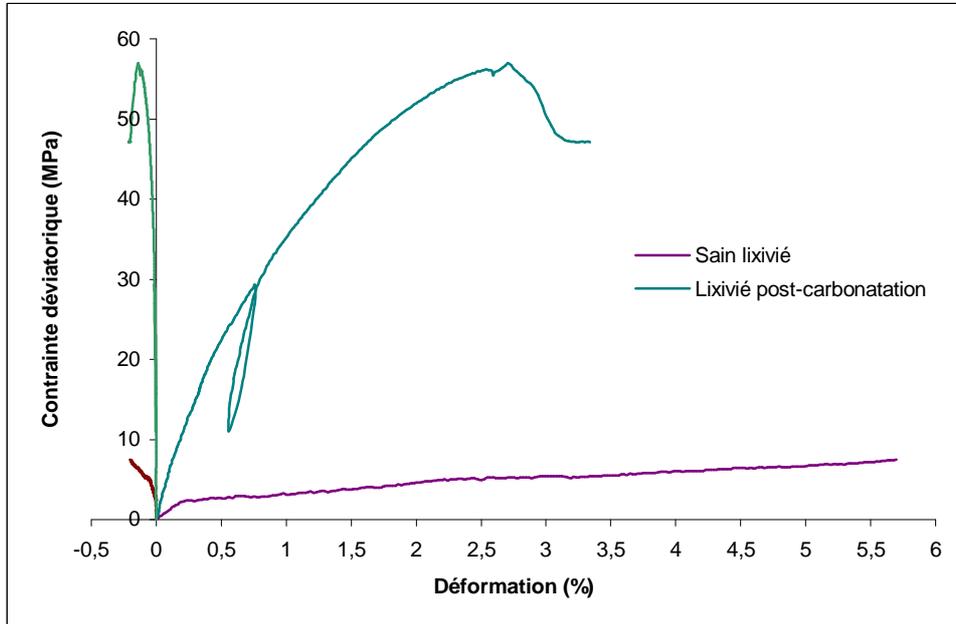


Figure 4.47. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon carbonaté puis lixiviés et d'un échantillon sain lixivié sous compression triaxial à  $P_c=10$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

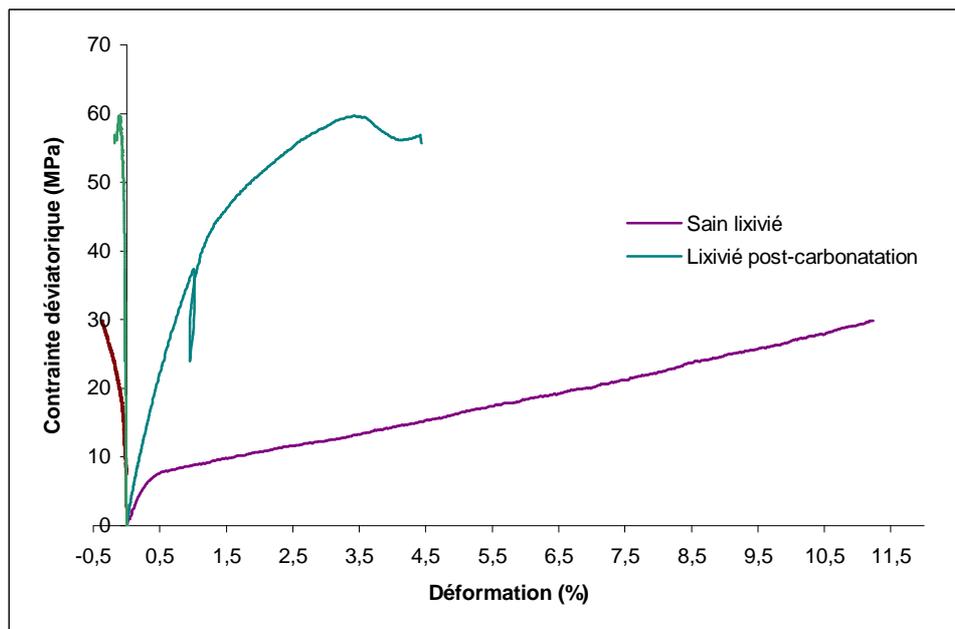


Figure 4.48. Evolution des déformations à 90°C d'un échantillon carbonaté puis lixiviés et d'un échantillon sain lixivié sous compression triaxial à  $P_c=20$  MPa et  $P_i= 2.5$  MPa

Pour les quatre valeurs de pression de confinement, les échantillons lixiviés post-carbonatation montrent des résistances beaucoup plus élevées que celles des échantillons sains lixiviés.

Les équations 4.3 et 4.4 citées précédemment montrent que dans les deux cas, le produit de la lixiviation est le sel de nitrate de calcium  $Ca(NO_3)_2$ .

Ceci indique que dans le cas de ciment lixivié post-carbonatation, le front de lixiviation n'indique qu'une lixiviation partielle de la calcite, une bonne quantité de calcite doit rester intacts en raison de la solubilité relativement faible de ce composé (voir aussi tableau 4.4). De plus, la perméabilité et la porosité très faibles de ciment carbonaté conduisent aux mêmes conclusions. Les résultats des essais mécaniques triaxiaux confirment également ceux de micro-indentation.

Sur la figure 4.49 nous montrons une comparaison entre les deux surfaces de rupture obtenues pour le ciment lixivié post-carbonatation et le ciment sain-lixivié.

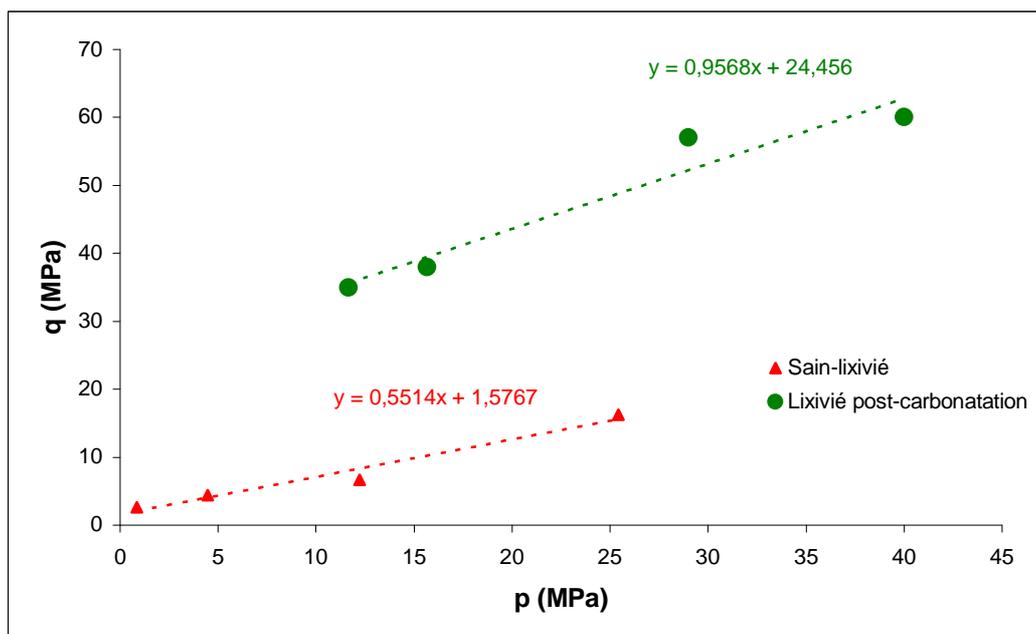


Figure 4.49. Surfaces de rupture des échantillons sains-lixiviés et lixiviés post-carbonatation, obtenues à partir de quatre essais triaxiaux ( $P_c=0, 3, 10$  et  $20$  MPa) à  $90^\circ\text{C}$

On constate une cohésion et un angle de frottement très faibles du ciment sain-lixivié par rapport à ceux du ciment lixivié post-carbonatation. Ces résultats ne sont pas étonnants, ils sont bien en accord avec la grande différence de résistance mécanique entre les deux cas présentée ci-dessus.

Les essais découplés sur le ciment sain et préalablement carbonaté nous ont montré une dégradation de résistance à la rupture après la lixiviation. Cette dégradation était surtout remarquable pour le ciment sain. Ceci nous a permis de conclure qu'a priori la carbonatation a un effet bénéfique sur le ciment contre la lixiviation. Nous allons vérifier par la suite la validité de cette hypothèse lors d'un couplage thermo-chimio-mécanique.

### 4.3 Essai couplé (fluage-température-dégradation chimique)

Nous présentons ici l'évolution des déformations à long terme obtenues au cours d'une lixiviation par le nitrate d'ammonium d'un échantillon de ciment classe « G » complètement carbonaté sous sollicitation mécanique. L'essai a été effectué à une température de  $90^\circ\text{C}$  et à une pression de confinement de  $3$  MPa, le protocole de réalisation de l'essai ressemble à celui pour les essais à court terme (paragraphe 2.3.2). La différence principale est que juste après

l'application de pression de confinement, la contrainte déviatorique de fluage est appliquée. On commence alors l'injection en continu du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  avec  $\Delta P_i=2,5$  MPa.

La contrainte déviatorique de fluage égale à 50% de la résistance au pic de l'essai triaxial à court terme effectué sur un échantillon complètement carbonaté à la même pression de confinement ( $P_c=3$ MPa,  $P_i=2.5$  MPa).

Le fluide utilisé pour appliquer la pression interstitielle est la solution de nitrate d'ammonium (6 mol/l), à pression égale à 2.5 MPa à l'amont de l'échantillon, et à la pression atmosphérique à la sortie.

Le but de cet essai était de confirmer l'effet de préalable carbonatation remarqué pour les essais découplés contre la lixiviation. Dans ce but nous effectuons un essai couplé (fluage-température-lixiviation) sur un échantillon complètement carbonaté et puis nous faisons une comparaison avec les résultats d'un essai couplé effectué sur un échantillon sain réalisé par Yurtdas [Yurtdas et al, 2006].

Les figures 4.50 et 4.51 montrent l'évolution des déformations axiales et radiales respectivement au cours d'un essai couplé effectué à une température de 90°C sur un échantillon complètement carbonaté. La contrainte déviatorique a une valeur de 35 MPa, ce qui égale à 50% de la résistance à la rupture obtenu pour un essai effectué à court terme sur un échantillon complètement carbonaté à  $P_c=3$ MPa. Cette valeur vaut quasiment la résistance à la rupture d'un échantillon lixivié post-carbonatation pour un confinement  $P_c=3$  MPa aussi. Il semble donc que ça soit logique que l'échantillon rompe à la fin de l'essai.

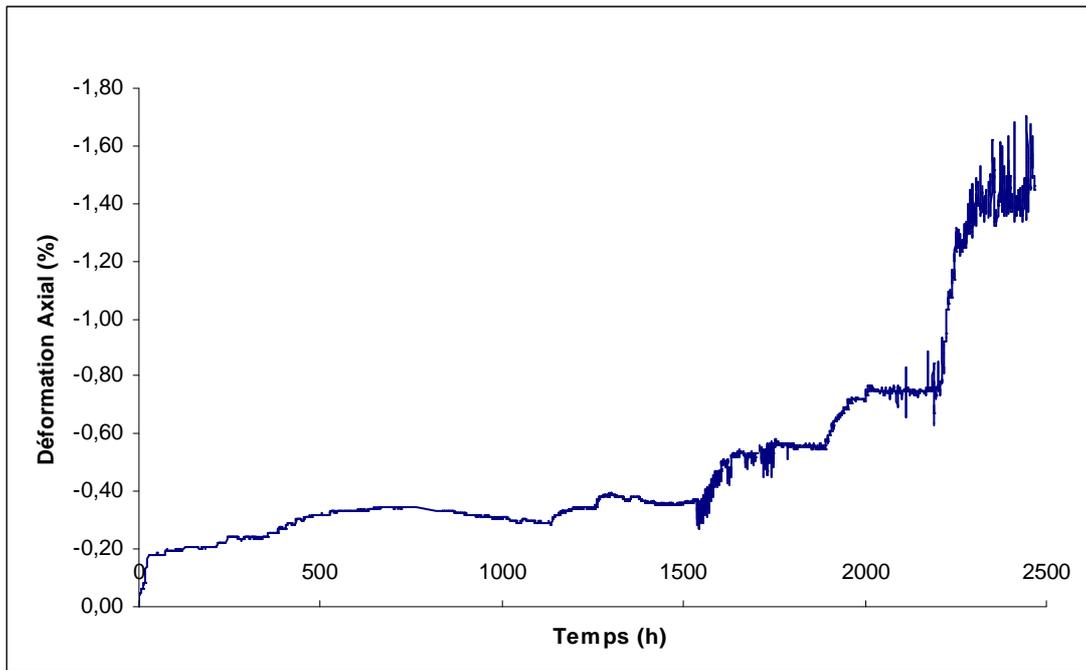


Figure 4.50. Évolution de déformation axiale avec le temps à 90°C d'une éprouvette complètement carbonatée et soumise à une contrainte de fluage de 35 MPa et à une dégradation chimique par le nitrate d'ammonium via une pression interstitielle de 2.5 MPa

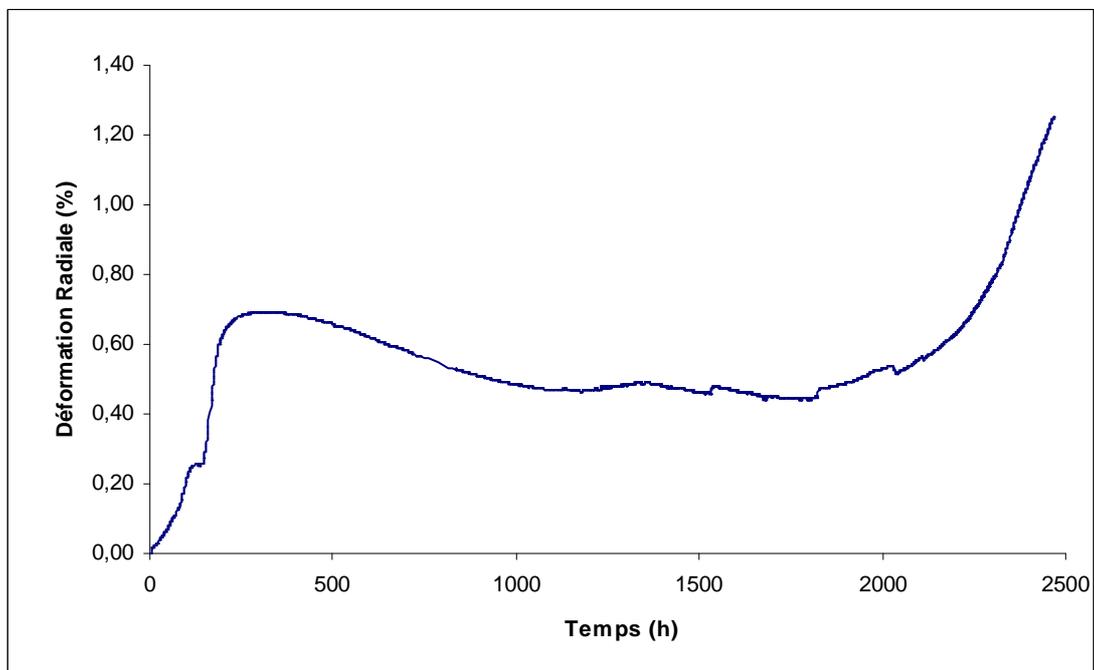


Figure 4.51. Évolution de déformation radiale avec le temps à 90°C d'une éprouvette complètement carbonatée et soumise à une contrainte de fluage de 35 MPa et à une dégradation chimique par le nitrate d'ammonium via une pression interstitielle de 2.5 MPa

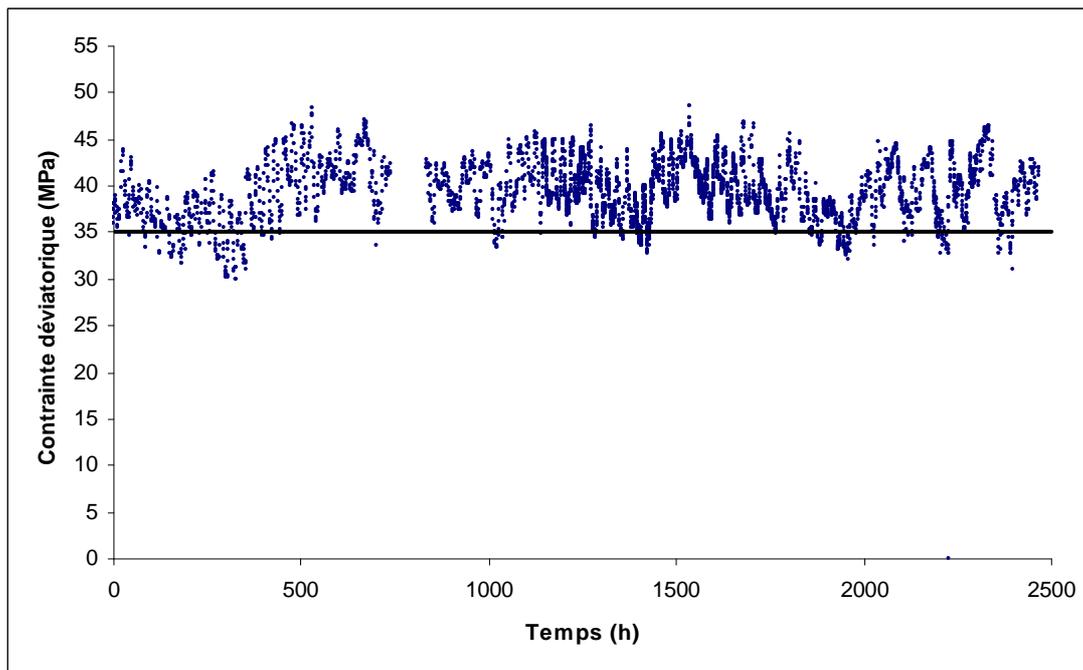


Figure 4.52. Oscillation de contrainte déviatorique au cours de l'essai couplé

On constate qu'au début la déformation axiale augmente légèrement pendant presque 1500 heures à cause de la perméabilité très faible de cet échantillon, ensuite, des augmentations suivies par des stabilisations de déformations sont remarquées jusque la rupture de l'échantillon. Ces augmentations de déformation ne correspondent pas vraiment à un changement remarquable de contrainte déviatorique (figure 4.52) mais on peut les attribuer peut-être à l'augmentation de la porosité au cours de l'essai à cause de la lixiviation, ce qui conduit au fur et à mesure à une augmentation de la compressibilité de l'échantillon. Quand cette augmentation de compressibilité devient assez pour permettre à une compaction de l'échantillon sous la contrainte constante, une saute de déformation axiale se produit, ainsi de suite jusque la rupture.

La déformation radiale augmente relativement vite au début de l'essai pendant 200 heures, puis, l'échantillon se rétracte légèrement en raison de l'augmentation de compressibilité et sous l'effet de confinement. Avant la fin de l'essai, la déformation augmente rapidement à nouveau quand la déformation axiale devient bien plus importante.

Sur la figure 4.51 on constate que la valeur de contrainte déviatorique oscille légèrement au cours de l'essai autour de la valeur initiale, ces oscillations sont liées la plupart de temps au changement de la température de la salle d'essai, autrement dit, le changement de la température des capteurs de pression qui sont situés à l'extérieur de l'étuve.

### 4.3.1 Comparaison avec un essai couplé effectué sur un échantillon sain

Nous allons faire ici une comparaison entre l'essai couplé présenté précédemment qui était effectué sur un échantillon carbonaté et un autre essai couplé qui a été effectué sur un échantillon sain dans notre laboratoire [Yurtdas et al, 2006]. Le résultat de cet essai est présenté sur la figure 4.53.

Les deux essais se déroulent à la même façon et dans les mêmes conditions au niveau température, pression de confinement, pression interstitielle et liquide lixiviant. La seule différence c'est que la contrainte déviatorique a été prise pour le deuxième essai comme 50% de la résistance au pic d'un échantillon sain.

La figure 4.54 montre l'évolution des déformations axiales pour les deux essais couplés effectués sur un échantillon complètement carbonaté et un échantillon sain.

La première chose qu'on remarque c'est la durée très longue de l'essai effectué sur un échantillon carbonaté par rapport à celle d'un échantillon sain (2470 heures contre 45 heures), soit 55 fois plus longue.

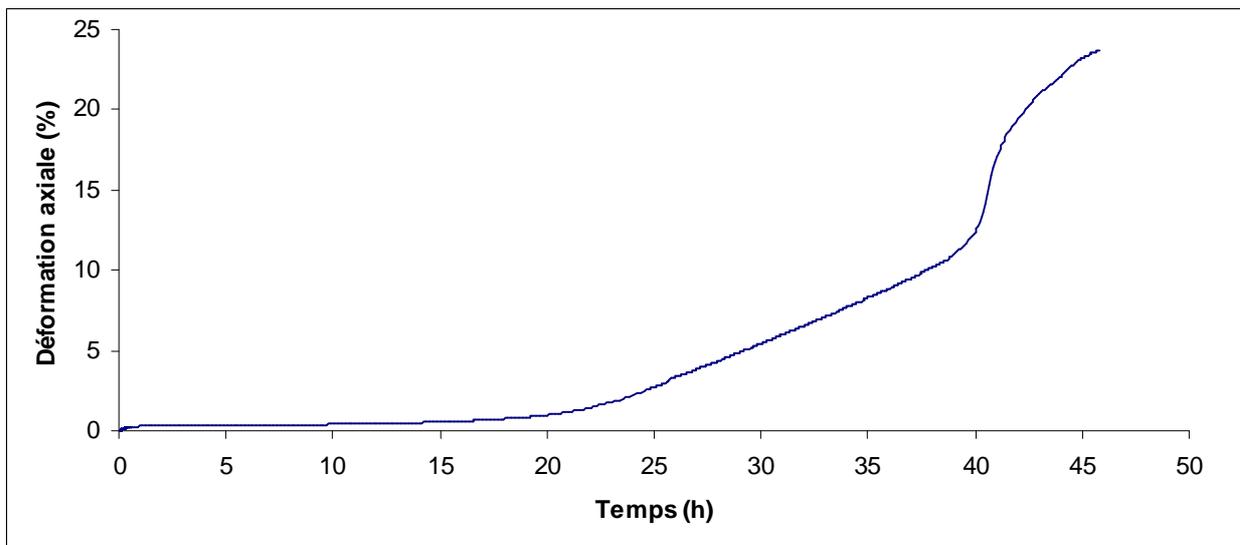


Figure 4.53. Évolution de déformation axiale avec le temps à 90°C d'une éprouvette saine soumise simultanément à une contrainte de fluage égale 50 % de la résistance à la rupture du matériau sain et à une dégradation chimique par le nitrate d'ammonium via une pression interstitielle de 2.5 MPa. [Yurtdas et al, 2006]

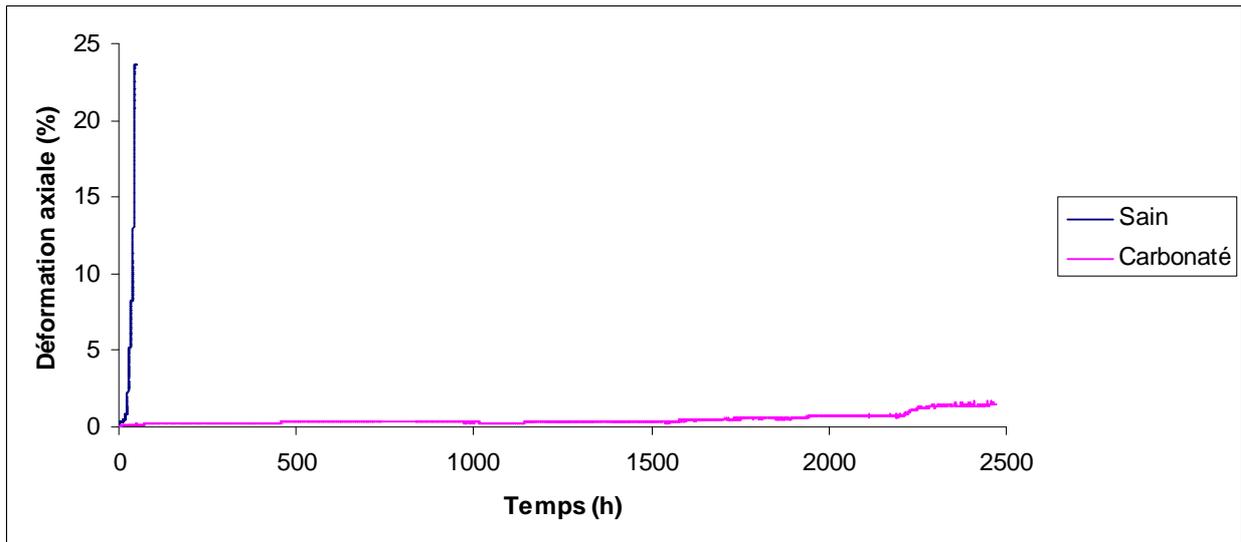


Figure 4.54. Comparaison de l'évolution de déformation axiale pour deux essais couplés effectués sur un échantillon complètement carbonaté et un échantillon sain

L'échantillon sain rompt à une déformation axiale beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon carbonaté (24% pour l'échantillon sain contre 1.5% pour l'échantillon carbonaté). Ceci montre que la lixiviation de matériau sain conduit à une porosité beaucoup plus importante que celle d'un échantillon lixivié post-carbonatation, comme la décompositions de la portlandite est plus facile que la décomposition de la calcite. Ceci donne une capacité de compaction à l'échantillon sain bien plus élevée que celle de l'échantillon carbonaté.

La différence de déformation et de la compressibilité peut être visiblement remarquée aussi sur les deux échantillons à la fin de l'essai.

La figure 4.55 montre l'état de deux échantillons, sain et carbonaté, après avoir terminé les essais couplés.

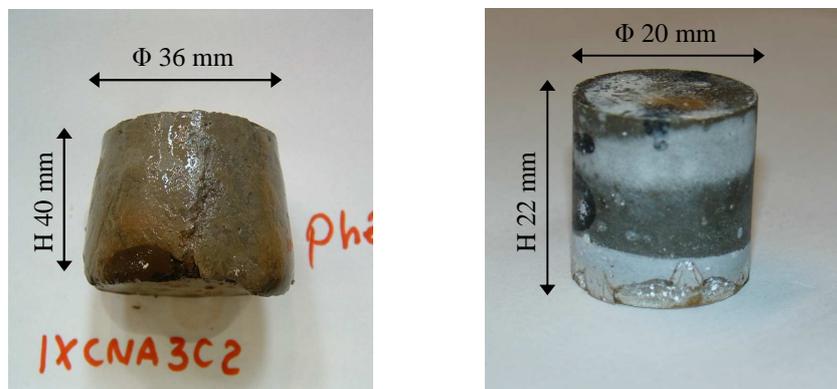


Figure 4.55. Dégradation remarquée après avoir terminé l'essai couplé sur un échantillon sain (à gauche) et sur un échantillon carbonaté (à droite)

On voit clairement que la partie basse de l'éprouvette saine se compacte plus que la partie haute qui doit être moins lixiviée. Ceci se traduit par une augmentation du diamètre du bas de l'échantillon qui prend une forme conique. Rappelons que des déformations importantes ont été également remarquées pour les essais à court terme effectués sur des échantillons lixiviés (paragraphe 4.2.6).

Par contre, l'échantillon carbonaté garde toujours sa forme cylindrique sans changement remarquable de dimension mais avec une structure fissurée, le nitrate d'ammonium a dû constituer des chemins préférentiels qui ont affaibli le matériau en créant des zones fissurées autour de ces chemins. La porosité de cet échantillon reste quand même raisonnable ce qui limite sa compacité par rapport à l'échantillon sain.

#### **4.3.2 Comparaison avec l'essai du fluage**

Nous allons essayer par la suite de comprendre le rôle de lixiviation sur la vitesse de fluage et de savoir à partir de quel moment l'influence de nitrate d'ammonium commence à apparaître sur le ciment.

La figure 4.56 présente une comparaison de l'évolution de déformation axiale entre l'essai couplé et l'essai de fluage effectués sur des échantillons complètement carbonaté à 90°C et à une contrainte déviatorique égale à 50% de la résistance au pic de l'essai triaxial à court terme effectué sur un échantillon complètement carbonaté à  $P_c=3\text{MPa}$ .

Rappelons que la pression de confinement effective pour l'essai de fluage est égale à 0.5 MPa à cause de l'application d'une pression interstitielle homogène de 2.5 MPa au long de l'échantillon dans ce cas. Par contre, dans le cas de l'essai couplé, la pression interstitielle est égale à 2.5 MPa à l'amont de l'échantillon, et à la pression atmosphérique à la sortie.

On remarque une même tendance d'évolution de déformation axiale jusque environ 1600h avec un petit décalage du fait de la différence de la pression de confinement effective entre les deux cas, on estime alors que l'influence de nitrate d'ammonium n'avait pas encore commencé, soit parce que la perméabilité de matériau est très faible, soit parce que le taux de lixiviation n'était pas encore assez pour engendrer une évolution remarquable de déformation. Ensuite, la déformation pour l'essai couplé augmente clairement sous l'effet de lixiviation croissante.

La lixiviation partielle n'a pas conduit donc à une augmentation de taux de déformation

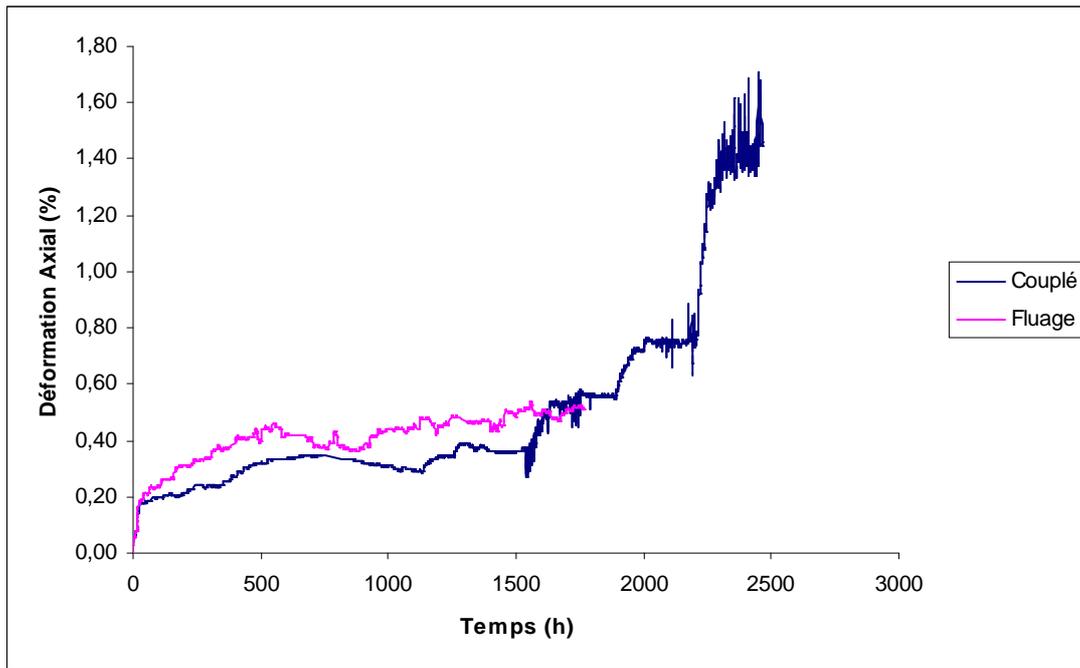


Figure 4.56. Comparaison de l'évolution de déformation axiale pour un essai de fluage et un essai couplé effectués sur des échantillons complètement carbonatés à une température de 90°C

Les résultats des essais couplés confirment les résultats obtenus des essais à court terme. La carbonatation semble ici aussi avoir un effet bénéfique sur le matériau cimentaire contre la lixiviation, au moins à court terme. Des déformations beaucoup moins élevées et une durée beaucoup plus longue avant la rupture ont été remarquées pour l'essai couplé effectué sur un échantillon carbonaté, ceci est grâce à la perméabilité très faible de ciment carbonaté et à sa résistance mécanique bien améliorée après la formation de calcite qui a aussi une solubilité relativement basse par rapport à celle de la portlandite.

## Conclusion

La lixiviation a conduit en général à une dégradation des propriétés du ciment étudié. La lixiviation des échantillons carbonatés a engendré une augmentation de porosité de 50%, une augmentation de perméabilité de deux ordres de grandeur, et le test de micro-indentation montre une baisse de module de Young d'environ 75%. En plus, les essais mécaniques triaxiaux révèlent une moyenne de perte de résistance de 50%. Ces résultats sont liés essentiellement à l'augmentation de la porosité du fait de la décomposition de la calcite formée dans les pores après la carbonatation.

La lixiviation du ciment sain montre encore une dégradation beaucoup plus importante par rapport au ciment lixivié post-carbonatation. Une porosité plus basse, une perméabilité d'un ordre de grandeurs plus faible et le test de micro-indentation montre un module de Young d'environ 80% plus bas. La résistance mécanique obtenue au moyen des essais triaxiaux est également beaucoup plus faible que celle de ciment lixivié post-carbonatation. Ceci indique que la portlandite est plus facile à se décomposer que la calcite et conduit à une augmentation de porosité plus importante.

Les essais couplés effectués sur un ciment sain et sur un ciment carbonaté révèlent que ce dernier montre des déformations beaucoup moins élevées et une durée beaucoup plus longue avant la rupture. Ceci est grâce à la perméabilité très faible du ciment carbonaté en raison de la formation de la calcite dans les pores.

En se basant donc sur les résultats de porosité, perméabilité, micro-indentation et essais mécaniques couplés et découplés, on peut conclure que la carbonatation a un effet positif et bénéfique, disons au moins à court terme, sur le ciment contre la lixiviation, il reste à savoir est-ce que cela serait toujours valable pour une lixiviation à très long terme ? Dans ce but, nous avons lancé un essai de lixiviation par le nitrate d'ammonium pour des échantillons carbonatés, cet essai se déroule à une température de 90°C, il est censé durer plusieurs mois avant de tester à nouveau les propriétés mécaniques et hydraulique de ces échantillons.



## Conclusions générales

Ce travail de thèse a été mené sur un ciment classe « G » utilisé dans le domaine pétrolier pour servir comme une gaine entre la roche et le tubage d'un puits. Le but principal de cette étude était la caractérisation expérimentale des effets du CO<sub>2</sub> et de dégradations chimiques, par fluides acides, sur le comportement mécanique multiaxial et sur les propriétés de transport d'un ciment pétrolier sous température (90°C). Cette température a été choisie pour simuler les conditions dans les puits qui vont servir comme réservoirs géologiques de CO<sub>2</sub>.

Une pâte de ciment classe « G » de rapport E/C = 0,44 et avec deux adjuvants a été confectionnée et maturée sous une température de 90°C. Les essais indicatifs sur la pâte de ciment durcie ont montré qu'une période de maturation d'un mois était suffisante pour avoir une hydratation quasiment complète, une stabilisation du retrait et des échantillons assez homogènes (selon les mesures de masse volumique).

L'effet de la pression de maturation sur les propriétés mécaniques et les propriétés de transport du ciment classe « G » a été étudié en réalisant des essais de porosité, de perméabilité et des essais triaxiaux à 90°C sur des échantillons maturés sous pression atmosphérique et des échantillons maturés sous une pression de 3000 psi (20.7 MPa). Les résultats obtenus n'ont pas montré de variations remarquables entre les deux cas en termes de porosité, perméabilité et résistance mécanique à différentes pressions de confinement. La maturation sous température pendant plus qu'un mois a masqué l'effet de la pression de maturation en aboutissant à une bonne hydratation du ciment sans se soucier de la pression sous laquelle il était maturé. Ces résultats nous ont permis de réaliser une maturation plus simple sous pression atmosphérique.

L'analyse bibliographique nous a conduit à adopter un taux d'humidité relative de 65% et un débit de CO<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup>/min pour avoir une carbonatation accélérée optimale, qui a lieu à une température de 90°C dans une enceinte climatique.

La cinétique de carbonatation détectée par la phénolphtaléine a montré qu'une période d'un mois était nécessaire pour avoir une carbonatation complète pour des échantillons (Φ20, H 22 mm), l'évolution de front de carbonatation ayant à une vitesse moyenne d'environ 0,33 mm par jour.

Un test de porosité effectué toutes les semaines pendant le processus de carbonatation montre une baisse de porosité mesurée à 90°C et à 105°C d'environ 18% obtenue à la fin de ce processus. Cette diminution de porosité est attribuée au colmatage des pores où les carbonates de calcium se forment après la dissolution de la portlandite.

Une augmentation de poids a été remarquée lors du suivi de l'évolution de ce dernier au cours de la carbonatation. Cette augmentation atteint une moyenne de 6% au bout de 30 jours. La formation de différentes formes de carbonates de calcium (Calcite, Vatérite et Aragonite) est accompagnée d'une augmentation de la phase solide puisque ces carbonates ont des volumes molaires plus élevés que celui de la portlandite. Le poids ne change presque plus au-delà de ces 30 jours. Ceci confirme également les résultats de la détection du front de carbonatation par la phénolphtaléine.

Un retrait de 3,5‰ sur des prismes  $2 \times 2 \times 16 \text{ Cm}^3$  a été mesuré à la fin du processus de carbonatation. Une partie initiale de ce retrait est liée à la dessiccation (environ 1‰) à cause du passage de l'état saturé à une humidité relative de 65%. Cette conclusion a été confirmée après avoir tracé la relation entre l'évolution de poids de ces prismes avec le retrait.

L'utilisation d'une technique de micro-indentation nous a révélé un changement remarquable de dureté dans les zones carbonatées traduit par une augmentation du module de Young, ce qui signifie une consolidation du matériau cimentaire en raison de la formation de calcite.

Le changement de dureté coïncide en général avec le front de carbonatation détecté par la phénolphtaléine. Des zones partiellement carbonatées ont été détectées par cette méthode. Elles ont alors des résistances plus élevées qu'un matériau sain mais cependant plus faibles que dans la zone totalement carbonatée.

Des essais de perméabilité à l'eau ont été effectués à plusieurs échéances de carbonatation à une température de 90°C et pour trois pressions de confinement ( $P_c = 3, 10$  et  $20 \text{ MPa}$ ). Les résultats obtenus montrent un fort impact de la carbonatation sur la perméabilité, une réduction de deux ordres de grandeur étant obtenue à la fin du processus de carbonatation pour les trois valeurs de confinement. La diminution de la perméabilité provient de la création de pores plus fins et plus déconnectés dans les éprouvettes carbonatées à cause de la formation de calcite, ce qui conduit au colmatage des pores et, de ce fait, réduit son degré de connectivité.

Pour chaque échéance de carbonatation, quatre essais triaxiaux ont été effectués à différentes pressions de confinement ( $P_c = 0, 3, 10$  et  $20 \text{ MPa}$ ). Ces essais ont eu lieu à une température de 90°C et avec une pression interstitielle de 2,5 MPa dans les cas où  $P_c \neq 0$ . Les résultats obtenus montrent une forte augmentation de la résistance mécanique avec la carbonatation, et

surtout pour les échantillons complètement carbonatés où le matériau est plus homogène. Cette augmentation de résistance change selon la pression de confinement : le gain net de résistance entre les échantillons sains et complètement carbonatés varie entre 119% et 158%, soit une moyenne de 141%. Ce pourcentage dépasse largement ce qui est cité dans la littérature à ce propos (30-50%), les résultats étant néanmoins obtenus à température ambiante [Hornain, 1976, Lea, 1970]. La température a donc eu un effet sur le taux de calcite formée, ou autrement dit, sur le taux de portlandite qui arrive à réagir avec le  $\text{CO}_2$ .

Un essai de fluage a été également mené sur un échantillon complètement carbonaté. Cet essai a eu lieu à une température de  $90^\circ\text{C}$ , sous une pression de confinement de 3 MPa. La contrainte déviatorique appliquée en continu est égale à 50% de la résistance au pic de l'essai triaxial à court terme effectué sur un échantillon complètement carbonaté à la même pression de confinement ( $P_c=3\text{MPa}$ ). Une comparaison avec un essai de fluage effectué sur un échantillon sain de même ciment et dans les mêmes conditions montre que la déformation de fluage de l'échantillon carbonaté se stabilise relativement vite sur une valeur de 0,4% contrairement à celle de l'échantillon sain qui ne cesse pas d'augmenter avec le temps avec une vitesse de fluage quasiment stable. La porosité relativement élevée du matériau sain (environ 35%) lui permet de se compacter au cours de l'essai et d'avoir des valeurs de déformation plus importantes que celles d'un échantillon carbonaté, qui se compacte moins du fait de la formation de calcite dans les pores.

A la fin du processus de carbonatation, deux essais de lixiviation par le nitrate d'ammonium (6 mol/l) ont été lancés : une lixiviation post-carbonatation sur des échantillons complètement carbonatés, et une lixiviation sur des échantillons sains.

La cinétique de lixiviation des échantillons sains était presque deux fois plus élevée que celle des échantillons préalablement carbonatés. Ceci signifie que la lixiviation de la portlandite est plus facile que celle du carbonate de calcium, la portlandite ayant un produit de solubilité ( $K_s$ ) de trois ordres de grandeur plus grand que celui de la calcite.

D'un autre côté, il semble qu'une lixiviation complète du ciment carbonaté prend beaucoup plus longtemps que ce que le front de lixiviation indique. Une stabilisation de poids n'a eu lieu dans ce cas qu'au bout de 94 jours de lixiviation.

Le test de porosité à  $90^\circ\text{C}$  et à  $105^\circ\text{C}$  sur les échantillons préalablement carbonatés montre une augmentation de cette porosité avec l'avancement de la dégradation à cause de la décalcification de la calcite et éventuellement des traces de portlandite non-carbonatée. Une augmentation totale de porosité d'environ 50% était obtenue à la fin du processus de

lixiviation par rapport à l'état initial (complètement carbonatés) des échantillons. Par contre, les échantillons sains lixiviés montrent clairement une porosité plus élevée que celle des échantillons lixiviés post-carbonatation. Une différence entre les deux cas de l'ordre d'environ 16% était obtenue à la fin du test pour les deux températures. La calcite était plus longue à se décomposer que la portlandite. La lixiviation a donc un impact moins fort sur les échantillons préalablement carbonatés, au moins à court terme.

Le test de micro-indentation a été effectué sur des échantillons complètement carbonatés au cours de la lixiviation par le nitrate d'ammonium à différentes échéances. Les résultats obtenus sont plutôt en concordance avec le front de lixiviation détecté. La rigidité chute clairement dans les zones lixiviées et de plus, le test montre des zones partiellement lixiviées. Une baisse du module de Young total d'environ 75% est obtenue à la fin du processus de lixiviation entre l'état initial (complètement carbonaté) et l'état final (complètement lixivié).

En appliquant le test de micro-indentation sur des échantillons sains totalement lixiviés, nous avons obtenu une résistance très faible par rapport au ciment lixivié post-carbonatation. Une baisse du module de Young d'environ 80% est obtenue entre les deux cas. Cela signifie que la calcite ne se décompose que partiellement et qu'une bonne quantité reste dans le matériau cimentaire. Contrairement à la portlandite qui est facile à se décomposer lors d'une baisse de  $pH$  du milieu, la calcite et les  $C-S-H$  sont plus stables et plus longs à se décomposer.

Un fort impact de lixiviation sur la perméabilité à l'eau a été remarquée lors des mesures de cette dernière à 90°C sur des échantillons lixiviés post-carbonatation à plusieurs échéances et pour trois pressions de confinement ( $P_c = 3, 10$  et  $20$  MPa). L'augmentation de perméabilité est attribuée à l'augmentation de porosité due à la décomposition de la calcite. Une diminution de perméabilité de deux ordres de grandeur est obtenue à la fin du processus de lixiviation post-carbonatation.

Les échantillons sains lixiviés montrent une perméabilité d'un ordre de grandeur encore plus élevée que celle des échantillons lixiviés post-carbonatation, ce qui est également en concordance avec les résultats de porosité et de micro-indentation.

Pour chaque échéance de lixiviation post-carbonatation, quatre essais triaxiaux ont été effectués à différentes pressions de confinement ( $P_c = 0, 3, 10$  et  $20$  MPa). Ces essais ont eu lieu à une température de 90°C et avec une pression interstitielle de 2,5 MPa dans les cas où  $P_c \neq 0$ . Les résultats obtenus montrent que la résistance chute clairement avec la lixiviation, cette baisse étant comprise entre 47% et 58% à la fin du processus de lixiviation selon la pression de confinement, soit une moyenne de 50%. La chute de résistance du ciment déjà

carbonaté vient essentiellement de la décomposition du carbonate de calcium qui confère au matériau sa résistance mécanique et une plus grande stabilité chimique.

Par contre, nous avons trouvé que pour les quatre valeurs de pression de confinement, les échantillons lixiviés post-carbonatation montrent des résistances beaucoup plus élevées que celles des échantillons sains lixiviés. Ces derniers montrent une ductibilité très élevée avec l'augmentation de la pression de confinement à cause de la disparition de la portlandite, ce qui a rendu le matériau très poreux et compressible.

L'essai couplé effectué sur un échantillon carbonaté, qui présente un essai de fluage avec dégradation chimique, montre une très longue durée avant d'arriver à la rupture par rapport au même essai effectué sur un échantillon sain. Par contre, des déformations beaucoup moins importantes ont été remarquées pour l'échantillon carbonaté. Ceci est lié à la perméabilité très faible et à la résistance mécanique nettement améliorée après la formation de calcite. Ces résultats confirment à nouveau ceux issus des essais à court terme. La carbonatation semble ici aussi avoir un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques du matériau cimentaire et sur sa résistance à la lixiviation.

A la lumière des résultats de porosité, de perméabilité, de micro-indentation et des essais mécaniques découplés et couplés, nous avons trouvé que la carbonatation a un effet positif et bénéfique au moins à court terme sur le ciment contre la lixiviation. Il apparaît que la calcite est plus stable et plus longue à se décomposer que la portlandite. Le front de lixiviation dans le cas d'un ciment préalablement carbonaté ne présente pas alors une décomposition complète de la calcite. La vérification de cette conclusion sera une perspective pour ce travail, lors de réalisation des essais de lixiviation à long terme.

## **Perspectives**

Dans le but de confirmer quelques résultats obtenus dans cette étude, des essais à long terme de carbonatation et de lixiviation sont envisagés.

Une partie des échantillons utilisés dans cette étude sont laissés sous carbonatation dans l'enceinte climatique pour détecter un éventuel changement de propriétés mécanique et de transport.

Une lixiviation par le nitrate d'ammonium est déjà lancée sur des échantillons complètement carbonatés. Cet essai est censé durer longtemps (plusieurs mois) avant de tester à nouveau les propriétés mécaniques et hydrauliques de ces échantillons.

En plus, un aspect de modélisation est envisagé de l'évolution des propriétés du ciment du puits au cours des sollicitations physico-chimiques.

## Références bibliographiques

[Adenot, 1992] Adenot. F (1992). "*Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*" Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

[Andra, 2005]. "*Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue. Matériaux cimentaires*". Dossier 2005.

[API Specification, 2000]. "*API Specification 10A/ISO 10426 1 :2000*" American Petroleum Institute.

[Arandigoyen et al, 2005] M. Arandigoyen, B. Bicer-Simsir, J.I. Alvarez, D.A. Lange (2005). "*Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes*" Applied Surface Science 252 (2006) 7562–7571.

[Atis, 2002] Cengiz Duran Atiş (2002). "*Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash*" Construction and Building Materials 17 (2003) 147–152.

[Baroghel-Bouny, 2006] V. Baroghel Bouny, P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, N. Rafai (2006). "*Autogenous deformations of cement pastes, Part II: W/C effects, micro-macro correlations, and threshold values*" Cement and Concrete Research, 36, 2006, p 123-136.

[Baroghel-Bouny, 2000] Baroghel-Bouny V., Godin J., "*Experimental study on drying shrinkage of ordinary and high-performance cementitious materials*", in Shrinkage of Concrete, Proc. of the Int. RILEM Workshop, edited by Baroghel-Bouny V. and Aïtcin P.-C., RILEM Publications PRO 17, Paris, 2000.

[Baron, 1982] Baron J., "*Les retraits de la pâte de ciment*" in Le béton hydraulique : connaissance et pratique, édité par Baron J. et Sauterey R., Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 485-501, 1982.

[Baron, 1987] Baron. J. (1987). « *Formation de la microstructure. Hydratation, prise, durcissement* ». Le béton et l'eau, Séminaire Saint-Rémy-lès-Chevreuse, 18-20 juin 1987, p. 26-45.

[Bazant et al, 1997]. Bazant Z.-P, Hauggaard A.-B, Baweja S., Ulm F.-J (1997). "*Microprestress-solidification theory for concret creep I: Aging and drying effects*" Journal of Engineering Mechanics, 123(11), p. 1188-1194. 1997.

[Benboudjema, 2002] F. Benboudjema (2002). "*Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs de centrales nucléaires*", Thèse de doctorat de l'Université de Marne La Vallée, 2002.

[Berthollet, 2003] A. Berthollet (2003). "*Contribution à la modélisation du béton vis-à-vis du vieillissement et de la durabilité : interaction des efforts de fluage et du comportement nonlinéaire du matériau*", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.

[Bogue, 1955] R.H. Bogue (1955). "*Chemistry of Portland cement*" New York, Reinhold, 1955.

[Bouny et al, 2008] Bouny. V. Baroghel, Capra. B, Laurens. S (2008). "*La durabilité des armatures et du béton d'enrobage*" in La durabilité des bétons, édité par Jean-Pierre Ollivier et Angélique Vichot. Paris, 2008, pp.303-385.

[Burlion, 2002] Burlion N., "*Technique d'essai et caractérisation expérimentale*", in Comportement mécanique du béton, édité par Pijaudier-Cabot G. et Reynouard J.-M., Paris, 2002.

[Carde, 1996] Carde. C (1996). "*Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires*" Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1996.

[Carde et al. 1996] Carde C., François R. et Torrenti J. M. (1996). "*Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: modeling the mechanical behaviour*" Cement and Concrete Res., 1996, vol 26(8), pp. 1257\_1268.

[Carde et François, 1998] Carde C., Raoul F (1998). "*Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes*" Cement & Concrete Composites 21 (1999) 181-188

[Carlos et al, 2007] Carlos A. García-González, Nadia el Grouh, Ana Hidalgo, Julio Fraile, Ana M. López-Periago, Carmen Andrade, Concepción Domingo (2007). "*New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes*" J. of Supercritical Fluids 43 (2008) 500–509.

[Chen, 2005] Jeffrey J. Chen, Jeffrey J. Thomas, Hamlin M. Jennings (2005). "*Decalcification shrinkage of cement paste*" Cement and Concrete Research 36 (2006) 801 – 809.

[Copeland et al, 1953] L.E. Copeland, R.H. Bragg (1953). "*Determination of Ca(OH)<sub>2</sub> in hardened pastes with the X-rays spectrometer*" Portl. Cem. Assoc. Rep. (Chicago, 14 may1953).

[De Schutter et al, 2004] G. De Schutter et K. Audenaert (2004). "*Evaluation of water absorption of concrete as a measure for resistance against carbonation and chloride migration*" Materials and Structures, Vol. 37, pp 591-596.

[Dickson et al, 2004]. Dickson C.L., Brew D.R.M. et Glasser F.P. (2004). "*Solubilities of CaO- SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O phases at 25°, 55° and 85°C*" Adv. Cem. Res., 16, pp 35-43.

[Dreux et Festa, 1998] G. Dreux et J. Festa (1998). "*Nouveau guide du béton et de ses constituants*" Eyrolles, Huitième édition, pp 25-42.

[Fall, 2006] M. Fall., S. S. Samb (2006). "*Influence of curing temperature on strength, deformation behaviour and pore structure of cemented paste backfill at early ages*" Construction and Building Materials (article in press).

[Feldman, 1972]. Feldman R.F (1972). "*mechanisme of creep of hydrated portland cement paste*" Cement and Concrete Research, 2(5), p.509-520, 1972.

[Feldman et Ramachandran, 1989] R.F. Feldman, V.S. Ramachandran (1989). "*Length changes in calcium hydroxide depleted portland cement pastes*", Cemento 2 (1989) 87– 96.

[Ferraris et Wittmann, 1987] Ferraris C.F. and Wittmann F.H. (1987). "*Retrait de la pâte de ciment durcie*" Chantiers, 18, 289-292.

[Goncalves et Rodrigues, 1991] Goncalves. A et Rodrigues. X (1991). "*The resistance of cements to ammonium nitrate attack*" Durability of Concrete. 2<sup>nd</sup> International Conference, Monreal, Canada, 1991.

[Granger, 1996] Granger L. (1996). "*Comportement différé du béton dans les enceintes de centrales nucléaires. Analyse et modélisation*", Thèse de doctorat de l'ENPC, avril 1996.

[Heukamp et al, 2001] Heukamp F.H., Ulm F.J. et Germaine Jonh T. (2001). "*Mechanical properties of calcium-leached cement pastes, triaxial stress states and the influence of the pores pressures*" Cement and Concrete Research 31(2001) 767- 744.

[Heukamp et al, 2003] Heukamp F.H., Ulm F.J. et Germaine Jonh T. (2003). "*Poroelastic properties of calcium-leached cement-based materials*" Cement and Concrete Research, 2003, vol 33, pp. 1155\_1173.

[Hornain, 1976] Hornain H (1976). "*Carbonatation accélérée et résistances mécaniques*" Rilen International Symposium, Carbonation of concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 5.2.

[Houk et al, 1969] I. E. Houk, O. E. Borge et D. L. Houghton (1969). "*Studies of autogenous volume chang in concrete for Dworshak Dam*", J. Amer. Concr. Inst., 66, pp. 560-8

[Houst, 1993] Yves Freddy HOUST (1993). "*Diffusion de gaz, Carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie*" Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.

[Houst et Wittmann, 1989] Houst, F.Y. et Wittmann, F.H. (1989). "*Retrait de carbonatation*", In I.A.B.S.E. Symposium, pages 255-260, Lisbonne.

[Houst et Wittmann, 2002] Yves F. Houst, Folker H. Wittmann (2002). "*Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation*" Cement and Concrete Research 32 (2002) 1923–1930.

[Huet, 1982] Huet C., Acker P., Baron J., (1982). "*Fluage et autres effets rhéologiques différés du béton*", in Le béton hydraulique : connaissance et pratique, édité par Baron J. et Sauterey R., Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 335-364.

[Ibrahim, 2008] Ibrahim N., (2008). "*Caractérisation des propriétés mécaniques des géomatériaux par technique de micro indentation*", Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1, Lille.

[Jamet, 1984] Jamet P., Millard A., Nahas G., (1984). "*Triaxial behaviour of a micro-concrete complete stress-strain for confining from 0 to 100 MPa*" Proc. of International Conference on concrete under Multiaxial Conditions, Presses de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, vol. 1, pp. 133-140.

[Johannesson et al, 2001] Bjom Johannesson, Peter Utgenannt (2001). "*Microstructural changes caused by carbonation of cement mortars*". Cement and Concrete Research 31 (2001), 925-931.

[Lea, 1970] Lea, F.M.(1970). "*The chemistry of cement and concrete*". Edward Arnold.

[Lo et al, 2007] T.Y. Lo , W.C. Tang, A. Nadeem (2007). "*Comparison of carbonation of lightweight concrete with normal weight concrete at similar strength levels*" Construction and Building Materials 22 (2008) 1648–1655.

[Matsushita et al, 2004] F. Matsushita, Y. Aono et S. Shibata (2004). "*Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material*" Cement and Concrete Research 34 (2004) 1251–1257.

[Mehta, 1980]. Mehta. P.K., Manmohan. D. (1980). "*Pore size distribution and permeability of hardened cement paste*". 7ième Congrès international de la Chimie des ciments, Paris, p. 1-11.

[Neville, 2000] Adam M.Neville (2000). "*Propriétés des bétons*" CRIB, Sherbrooke- Laval pp. 12-57, 345-358.

[Ngala et al, 1997] V.T Ngala et C.L.Page (1997). "*Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes*" Cement and Concrete Research. Vol.27, No.7, pp.995-1007, 1997

[Nguyen, 2005] Viet-Hung Nguyen (2005). "*Couplage dégradation chimique-comportement en compression du béton*" Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

[Ollivier et Torrenti, 2008] Ollivier. J.P, Torrent. J. M (2008). "*La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert*" in La durabilité des bétons, édité par Jean-Pierre Ollivier et Angélique Vichot. Paris, 2008, pp.51-133.

[Ollivier et Vichot, 2008] Jean-Pierre Ollivier et Angélique Vichot (2008). "*La durabilité des bétons*" Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, pp.320-331.

[Parrott, 1975] Parrott L.J. (1975). "*Increase in creep of hardened cement paste due to carbonation under load*" Mag. Concr. Res., 27,179- 181.

[Parrott, 1987] Parrott, L.J. (1987). "*A Review of Carbonation in Reinforced Concrete*", British Cement Association, London, United Kingdom.

[Peycelon & Mazoin, 2004] Peycelon H. et Mazoin, C. (2004). "*Comportement à long terme des bétons : influence de la température et du matériau sur la dégradation (décalcification/hydrolyse) en milieu saturé*". Rapport CEA n° NT SCCME 03-245-A.

[Powers, 1962] Powers, T.C. (1962). "*A hypothesis on carbonation shrinkage*". J.Res. Dev.labs.Portld. Cem. Ass., 4(2) : 40-50.

[Powers et al, 1954] T. C. Powers, L.E. Copeland, J.C. Hayes et H.M. Mann (1954). "*Permeability of Portland cement paste*" J.Amer.Cncr. Inst., 51, pp. 285-98 (Nov.1954).

[Powers, 1959] T. C. Powers (1959). "*Causes and control of volume chang*", L. Portl. Cem. Asso. Research and development laboratories, 1, No. 1, pp.29-39

[Powers et al, 1959] T. C. Powers, L.E. Copeland et H.M. Mann (1959). "*Capillary continuity or discontinuity in cement pastes*" J. Portl. Cem Assoc. Research and Development Laboratories, 1, No. 2, pp. 38-48 (may 1959).

[Ramachandran et al, 1981] V.S. Ramachandran, R.F.Feldman, J.J.Beaudooin (1981). "*Concrete science, treatise on current research*", pp.380-386

[Ramtani, 1990] Ramtani S. (1990). "*Contribution à la modélisation du comportement multiaxial du béton endommagé avec description du caractère unilatéral*", Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie-Curie (Paris 6), Paris.

[Rougelot, 2008] Thomas Rougelot (2008). "*Etude expérimentale multi-échelles des couplages hydriques, mécaniques et chimiques dans les matériaux cimentaires*". Thèse de doctorat, Université de Lille1.

[Roy et al, 1998] S.K. Roy, K.B. Poh, D.O. Northwood (1998). "*Durability of concrete-accelerated carbonation and weathering studies*" Building and Environment 34(1999) 597-606.

[Ruetz, 1968]. Ruetz W. (1968). "*A hypothesis for creep of hardened cement paste and the influence of simultaneous shrinkage*" Proceedings of International Conference on the Structure of Concrete, Cement and Concrete Association, p.365-387, London, 1968.

[Sauman, 1971] Z.Sauman (1971). "*Carbonization of porous concrete and its main binding components*" Cement and Concrete Research 1, p 645-662.

[Schiessl, 1976] Schiessl. P (1976). "*Zur Frage der zulässigen Rissbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons*" Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau, 255, 1976, p. 39-49.

[Sisomphon et Franke, 2007] Kritsada Sisomphon et Lutz Franke, (2007). "*Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials*" Cement and Concrete Research 37 (2007) 1647–1653.

[Song et Kwon, 2007] Ha-Won Song, Seung-Jun Kwon (2007). "*Permeability Characteristics of Carbonated Concrete Considering Capillary Pore Structure*" Cement and Concrete Research, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.03.011.

[Swenson et Sereda, 1968] Swenson, E.G. et Sereda, P.J. (1968). "*Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement*". J.appl. Chem., 18:111-117.

[Tamtsia, 2000] B. T. Tamtsia, J. J. Beaudoin (2000). "*Basic creep of hardened cement paste: A re-examination of the role of water*" Cement and Concrete Research, 30, 2000, p 1465-1475

[Taylor, 1976] H.F.W. Taylor (1976). "*Hydraulic cement pastes: Their structure and properties*" Cement and concrete Association, Slough, England, 1976. pp.14-19.

[Thiery, 2005] M. Thiery, (2005). "*Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*" Thèse de doctorat, LCPC, Paris.

[Thiery et al, 2007] M. Thiery, G. Villain , P. Dangla , G. Platret, (2007). "*Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics*" Cement and Concrete Research 37 (2007) 1047–1058.

[Thomas et al, 2004] Jeffrey J. Thomasa, Jeffrey J. Chen, Andrew J. Allen, Hamlin M. Jennings (2004). "*Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes*" Cement and Concrete Research 34 (2004) 2297–2307.

[Tognazzi, 1998] Tognazzi C. (1998). "*Couplage fissuration-dégradation chimique dans des matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*". Thèse de doctorat, INSA Toulouse.

[Troxell et al, 1958] G.E. Troxell, J.M.Raphael et R.E. Davis (1958). "*Long-time creep and shrinkage tests of plain and reinforced concrete*" proc. ASTM., 58, pp.1101-20 (1958).

[Ulm et al, 2002] Franz-Josef Ulm, Eric Lemarchand, Franz H. Heukamp (2002). "*Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales*" Engineering Fracture Mechanics 70 (2003) 871–889.

[Vénuat ,1978] Vénuat. M (1978). "*Relation entre la carbonatation du béton et les phénomènes de la corrosion des armatures du béton*" Annales de l'ITBTP, 364, 42-47.

[Verbeck et al, 1968] G.J. Verbeck, R.A. Helmuth (1968). "*Structures and physical properties of cement paste*" Proc. 5th int.sym on the chemistry of cement, Tokyo, Vol.3, pp. 1-32(1968).

[Verbeck et al, 1972] G.Verbeck, L.E.Copeland (1972). "*Some physical and chemical aspects of high-pressure steam curing*" Menzel Symposium on high-pressure steam curing, ACI-32, Detroit, Michigan, pp.1-13.

[Vydra et al, 2006] Vydra V., Olga K., Pavel D., et Petr S (2006). "*Influence of temperature on induction period and on ultimate porosity of hardening cement paste*" Construction and Building Materials 21 (2007) 1262–1266.

[Wierig, 1984] Wierig. H (1984). "*Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure*". Proc. RILEM Seminar, Hannover, 1984, p. 239-249.

[Xie et al, 2008] S.Y. Xie, J.F. Shao et N. Burlion (2008). "*Experimental study of mechanical behaviour of cement paste under compressive stress and chemical degradation*" Cement and Concrete Research 38 (2008) 1416-1423.

[Yazıcı, 2006] Yazıcı H., (2006). "*The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures*" Building and Environment 42 (2007) 2083–2089.

[Young, 2004] J. Francis Young (2004). "*Effect of temperature on the hydration of cement paste: Composition, Microstructure and Properties*" University of Illinois.U .S.A. in Concrete Science and Engineering, édité par K. Kovler, J. Marchand, S. Mindess et J. Weiss. Proceedings of the International RILEM Symposium. Evanston, IL, USA, 2004, pp.1-7.

[Yurtdas, 2003] Yurtdas. I (2003). "*Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire : Etude expérimentale sur mortiers*" Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1, Lille.

[Yurtdas et al, 2006] I. Yurtdas, S. Xie, J. Secq, N. Burlion, J.-F. Shao et M. Sibai (2006). "*Etude expérimentale du couplage entre le comportement Thermo - Hydro - Mécanique et la dégradation chimique d'une pâte de ciment pétrolier*" Laboratoire de Mécanique de Lille.