

THESE EN COTUTELLE

présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL
SABATIER DE
TOULOUSE
U.F.R. P.C.A.

et

LA FACULTE DE
GENIE DE
L'UNIVERSITE DE
SHERBROOKE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

et du

GRADE DE
PHILOSOPHIAE
DOCTOR (Ph.D)*

Spécialité Génie Civil

INFLUENCE DE LA DECALCIFICATION DE MATERIAUX CIMENTAIRES SUR LES PROPRIETES DE TRANSFERT : APPLICATION AU STOCKAGE PROFOND DE DECHETS RADIOACTIFS

par

Céline PERLOT

Soutenue le 23 Septembre 2005

Composition du jury :

Mr Gérard BALLIVY	<i>Co-directeur*</i>
Mr Xavier BOURBON	<i>Examineur</i>
Mme Myriam CARCASSES	<i>Co-directrice</i>
Mr Jean-Pierre OLLIVIER	<i>Examineur</i>
Mr Patrice RIVARD	<i>Examineur*</i>
Mr Jean-Michel TORRENTI	<i>Rapporteur</i>
Mr Frédéric SKOCZYLAS	<i>Rapporteur</i>

Résumé

Les matériaux cimentaires ont été retenus afin de composer la barrière ouvragée du site français de stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde. Ce choix se justifie par les capacités physico-chimiques propres aux bétons : les hydrates de la matrice cimentaire (CSH) et le pH de sa solution interstitielle contribuent à la rétention des radionucléides ; d'autre part la compacité de ces matériaux limite le transport d'éléments.

Il convient de s'assurer de la pérennité de cette structure pendant une durée au moins égale à celle de la vie des déchets (jusqu'à 100 000 ans). Sa durabilité a été éprouvée par l'évolution des propriétés de transfert en fonction de la décalcification de matériaux cimentaires, altération traduisant le vieillissement de l'ouvrage.

Deux modes de dégradation ont ainsi été appliqués tenant compte des différentes interactions physico-chimiques induites par la formation hôte.

Le premier, de type statique, a consisté en une décalcification accélérée par le nitrate d'ammonium. Il simule l'altération de la barrière ouvragée par les eaux souterraines. La cinétique de la dégradation a été estimée par le suivi du calcium lixivié et l'avancée du front de dissolution de l'hydroxyde de calcium.

Pour évaluer l'impact de la décalcification, les échantillons ont été caractérisés à l'état sain puis dégradé, en terme de microstructure (porosité, distribution porosimétrique) et de propriétés de transfert (diffusivité, perméabilité au gaz et à l'eau).

L'influence de la nature du liant (CEM I et CEM V/A) et des granulats (calcaires et siliceux) a été observée en répétant les essais sur différentes formulations de mortiers.

A cette occasion, une importante réflexion sur la métrologie de cet essai a été menée.

Le deuxième mode de dégradation, dynamique, a été réalisé par un perméamètre environnemental. Il recrée les sollicitations subies par l'ouvrage lors de sa phase de resaturation post-fermeture (pression hydraulique imposée par la couche géologique et exothermicité des déchets).

Cet appareillage, basé sur le principe d'une cellule triaxiale, permet de fixer un gradient de pression entre 2 et 10 MPa et une température de 20 à 80°C. La variation de la perméabilité à l'eau en fonction de ces deux paramètres expérimentaux, découplés et couplés, a été mesurée et reliée aux modifications microstructurales des échantillons.

Mots clés : *décalcification, CEM I, CEM V/A, diffusivité, perméabilité au gaz, perméabilité à l'eau, porosimétrie mercure, dégradation par nitrate d'ammonium, perméamètre environnemental, gradient de pression, température, stockage nucléaire souterrain.*

Thèse préparée en cotutelle entre :

Le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 4, France

et

Le Laboratoire de Mécanique des roches et de Géologie Appliquée, Département de Génie Civil, 2500 Boulevard de l'Université, Université de Sherbrooke, J1K2J1 Sherbrooke, Québec, Canada.

Impact of cementitious materials decalcification on transfer properties: application to radioactive waste deep repository

Abstract

Cementitious materials have been selected to compose engineering barrier system (EBS) of the french radioactive waste deep repository, because of concrete physico-chemical properties: the hydrates of the cementitious matrix and the pH of the pore solution contribute to radionuclides retention; furthermore the compactness of these materials limits elements transport.

The confinement capacity of the system has to be assessed while a period at least equivalent to waste activity (up to 100.000 years). His durability was sustained by the evolution of transfer properties in accordance with cementitious materials decalcification, alteration that expresses structure long-term behavior.

Then, two degradation modes were carried out, taking into account the different physical and chemical interactions imposed by the host formation.

The first mode, a static one, was an accelerated decalcification using nitrate ammonium solution. It replicates EBS alteration dues to underground water. Degradation kinetic was estimated by the amount of calcium leached and the measurement of the calcium hydroxide dissolution front.

To evaluate the decalcification impact, samples were characterized before and after degradation in term of microstructure (porosity, pores size distribution) and of transfer properties (diffusivity, gas and water permeability).

The influence of cement nature (ordinary Portland cement, blended cement) and aggregates type (lime or siliceous) was observed: experiments were repeated on different mortars mixes. On this occasion, an essential reflection on this test metrology was led.

The second mode, a dynamical degradation, was performed with an environmental permeameter. It recreates the EBS solicitations ensured during the resaturation period, distinguished by the hydraulic pressure imposed by the geologic layer and the waste exothermicity.

This apparatus, based on triaxial cell functioning, allows to applied on samples pressure drop between 2 and 10 MPa and temperature from 20 to 80°C. Water permeability evolution relating to experimental parameters, uncoupled or coupled, was relied to mortars microstructural modifications.

Keywords: *decalcification, OPC, blended cement, diffusivity, gas permeability, water permeability, mercury intrusion porosimetry, ammonium nitrate attack, environmental permeameter, pressure drop, temperature, radioactive waste repository.*
