



HAL
open science

Étude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde de magnésium

Mathieu Le Rouzic

► **To cite this version:**

Mathieu Le Rouzic. Étude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde de magnésium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1082 . tel-01531837

HAL Id: tel-01531837

<https://theses.hal.science/tel-01531837>

Submitted on 2 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Mathieu Le Rouzic

École Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

*Étude des propriétés physico-chimiques et
mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde
de magnésium*

Soutenue le 10 juillet 2014 devant le jury composé de :

Denis Damidot	<i>Rapporteur</i>
Sylvie Rossignol	<i>Rapporteur</i>
Jean-Louis Gallias	<i>Examineur</i>
Jean-Michel Torrenti	<i>Examineur</i>
Thierry Chaussadent	<i>Directeur de thèse</i>
Lavinia Stefan	<i>Encadrant</i>



IFSTTAR



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Mathieu Le Rouzic

École Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

***Étude des propriétés physico-chimiques et
mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde
de magnésium***

Soutenue le 10 juillet 2014 devant le jury composé de :

Denis Damidot	<i>Rapporteur</i>
Sylvie Rossignol	<i>Rapporteur</i>
Jean-Louis Gallias	<i>Examineur</i>
Jean-Michel Torrenti	<i>Examineur</i>
Thierry Chaussadent	<i>Directeur de thèse</i>
Lavinia Stefan	<i>Encadrant</i>

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar) dans le laboratoire Comportement Physico-chimique et Durabilité des Matériaux (CPDM) du Département Matériaux et structures

Je remercie tout d'abord Thierry Chaussadent, mon directeur de thèse, pour m'avoir encadré et suivi tout au long de cette thèse ainsi que pour sa disponibilité et sa franchise.

Je remercie aussi Lavinia Stefan, mon encadrante, pour ses précieux conseils ainsi que pour toute l'aide qu'elle a pu m'apporter dans la réalisation de ce travail. Je lui suis reconnaissant pour sa sympathie ainsi que pour le temps qu'elle a accordé aux nombreuses relectures de ce mémoire.

Je remercie aussi Loic Divet, directeur de laboratoire CPDM, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir fait découvrir le domaine des ciments et des matériaux de construction durant mes études.

Le support financier de cette thèse CIFRE a été assuré par AREVA. Je tiens d'ailleurs à remercier tout le personnel d'AREVA pour leur accueil.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Sylvie Rossignol du Centre Européen de la Céramique de Limoges ainsi que Denis Damidot de l'école des Mines de Douai d'avoir accepté d'examiner mon manuscrit ainsi que pour leurs remarques. J'adresse également mes remerciements à Jean-Louis Gallias de l'Université de Cergy-Pontoise pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance de thèse ainsi qu'à Jean-Michel Torrenti pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Durant ce travail de thèse, j'ai été amené à travailler dans différentes structures et je tiens à remercier Anne Charlotte Gasser, Casimir Phipps et Damien Surray-Faure du laboratoire du Bourget ainsi que Michel Grasset de l'Iffstar de Nantes. Merci de m'avoir accueilli et permis de mener mes campagnes d'essais à terme.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu travaillé et qui m'ont aidé durant mes essais que ce soit à Paris ou à Marnes La Vallée : Gérard Platret ainsi que Franck, Bruno, Julien pour les essais de caractérisation. Charlène Castella pour les analyses au MEB et Nadia et Sandrine pour les coups de main qu'elles ont pu me donner.

J'adresse un grand merci à tout le personnel du laboratoire CPDM pour la dose bonne humeur durant ces trois années.

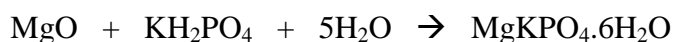
Je souhaite aussi remercier l'équipe des doctorants pour les moments de travail, et de détente (notamment la fameuse pause café). Merci donc à Arnaud, Manuela, Hajer, Noureddine, Jérémy, Mohamad, Jean, Carlotta et bien entendu à Fabien et Clément.

Enfin, une petite pensée pour ma famille, mes parents et ma sœur.

Résumé

Les ciments phosphomagnésiens sont des ciments inorganiques de la famille des ciments activés par des acides. Malgré le fait qu'ils soient connus depuis le début du XXème siècle, leur utilisation reste assez limitée dans le génie civil. Ces matériaux sont utilisés dans le cadre de réparation notamment pour des réparations routières qui nécessitent un développement rapide des résistances en compression. Plus récemment, ces ciments ont été utilisés pour des applications de stabilisation/solidification (S/S) des déchets et notamment de certains types de déchets chimiquement incompatibles avec le ciment Portland. Toutefois, les défis de mise en œuvre de ce type de ciment sont liés à la nature même de la réaction, très exothermique et très rapide.

La phase liante de ces ciments, la k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), est obtenue par un mélange de magnésie (MgO) et de dihydrophosphate de potassium (KH_2PO_4) en présence d'eau.



Les mécanismes qui régissent la prise de ce ciment sont encore mal connus et plusieurs théories, mettant en jeu ou non la formation de produits secondaires, ont été proposées.

Nos travaux de recherche ont porté sur la compréhension des mécanismes de prise des ciments phosphomagnésiens ainsi que sur l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés de ces ciments.

L'étude a montré que la formation de la k-struvite passe par une réaction de précipitation-dissolution d'un produit intermédiaire, la newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Les réactions de formation de ces deux produits sont contrôlées par le taux de sursaturation des espèces en solution et le pH du milieu réactionnel. L'étude met également en lumière la forte sensibilité de ces ciments à la quantité d'eau introduite. Avec un rapport E/C très faible comparativement à un ciment Portland (rapport E/C compris entre 0,1 et 0,25), une faible variation (0,02) entraîne la ségrégation de la pâte de ciment et une hétérogénéité à la surface du matériau.

Parmi les paramètres de formulation, le rapport molaire $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (Mg/P) est le plus important. En effet, il influe sur la quasi-totalité des propriétés du ciment : résistance en compression, temps de prise, chaleur de réaction, fluidité de la pâte... L'utilisation de faibles rapports Mg/P entraîne une mauvaise tenue à l'eau du ciment, la formation de cristaux à l'intérieur de la microstructure et visibles à la surface de l'échantillon (apparition d'une efflorescence) ainsi qu'un gonflement important de la pâte de ciment (pouvant aller jusqu'à la fissuration des échantillons). À l'issue de l'étude paramétrique, une formulation d'une pâte a pu être définie.

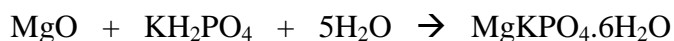
Des mesures de variations dimensionnelles, ainsi que des mesures de retrait chimique ont été effectuées, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu pour induire les phénomènes de gonflement. En support, des analyses de la microstructure (MEB, DRX, ATG) ainsi que des essais de lixiviation viennent compléter la campagne expérimentale. Ces résultats viennent confirmer l'influence d'un rapport Mg/P faible sur le gonflement et la tenue à l'eau du ciment phosphomagnésien.

Pour finir, une étude sur l'influence des divers ajouts, afin d'améliorer ses performances, a montré que les fillers inertes (sable siliceux ou cendres volantes) retardent le temps de prise et réduisent la chaleur d'hydratation.

Abstract

Magnesium phosphate cements are the most representative cements of the activated-by-acid cements family. Despite the fact that they are known since the early 20th century, their use in civil engineering is fairly limited. These materials are used for road repairs where the fast compressive strength development is an advantage. Recently they have also been used in wastes stabilization/solidification (S/S), especially with wastes incompatible with Portland cement. The challenges of the use of these cements are related to the nature of their formation reaction: fast, very exothermic, with a very short setting time (only a few minutes).

The bonding phase, k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), is obtained from magnesium oxide mixed in water with monopotassium phosphate (KH_2PO_4).



The setting mechanisms are still poorly known and various theories, involving or not secondary product formation, have been suggested.

Our researches have aimed to understand the setting mechanisms, as well as the influence of the formulation parameters on the properties of the magnesium phosphate cement.

Results show that the formation of k-struvite involved a precipitation-dissolution reaction of an intermediate product, the newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Formation reactions of these two products are controlled by the supersaturation rate and the pH of the solution. The study highlights the strong effect of water on the properties of fresh cement paste. With a low mass ratio e/c in comparison of Portland cement (ratio e/c between 0,1 and 0,25), a slight modification of the ratio (0,02) leads to a segregation and a surface heterogeneity of the cement paste.

Among the formulation parameters, the molar ratio $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (Mg/P) seems the most important parameter. Indeed, it impacts most of the properties of the magnesium phosphate cement (compressive strength, setting time, reaction heat, paste fluidity ...). Low Mg/P ratios lead to poor water resistance, to crystals formation inside the microstructure that can be seen on the surface of the sample (an efflorescence appearance), and to important swelling of the paste, leading to the cracking of the samples. After the parametric study, a magnesium phosphate cement paste has been defined.

Dimensional changes and chemical shrinkage measurement were conducted to understand the mechanisms involved in this swelling phenomenon. In support, microstructural analyses (SEM, XRD, TGA) and leaching tests complete the experimental campaign. The results confirm the influence of a low Mg/P ratio on cement swelling and water resistance.

Finally, a study on various additions to the paste has been conducted, with the purpose of improving the cement paste performances. It shows that the addition of an inert filler (siliceous sand or fly ashes) has a retarding effect and reduced the reaction heat.

Table des matières

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	- 5 -
RESUME.....	- 7 -
ABSTRACT.....	- 9 -
TABLE DES MATIERES.....	- 11 -
LISTE DES FIGURES.....	- 15 -
LISTE DES TABLEAUX.....	- 21 -
INTRODUCTION GENERALE.....	- 25 -
CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	- 31 -
I. MECANISMES REACTIONNELS ET PROPRIETES DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS.....	- 33 -
1.1 Classification des ciments phosphomagnésiens.....	- 33 -
1.2 Historique de l'invention des ciments phosphomagnésiens.....	- 34 -
1.2.1 Les ciments chimiques.....	- 34 -
1.2.2 Les ciments à liaison phosphate.....	- 35 -
1.2.3 L'apparition des ciments phosphomagnésiens.....	- 36 -
1.3 Nature des matériaux.....	- 37 -
1.3.1 La base.....	- 37 -
1.3.2 Les acides.....	- 39 -
1.3.3 L'eau de gâchage.....	- 40 -
1.3.4 Les retardateurs de prise.....	- 40 -
1.3.4.1 Les composés à base de bore.....	- 40 -
1.3.4.2 Les chélateurs.....	- 42 -
1.4 Réactions de formation des ciments phosphomagnésiens.....	- 43 -
1.4.1 Le ciment à base de phosphate monoammoniacal.....	- 43 -
1.4.2 Le ciment à base de dihydrophosphate de potassium.....	- 44 -
1.5 Structure et morphologie des hydrates observés dans les ciments phosphomagnésiens.....	- 45 -
1.5.1 La struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).....	- 45 -
1.5.2 La k-struvite ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$).....	- 48 -
1.5.3 La dittmarite ($MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$).....	- 50 -
1.5.4 La schertelite ($Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$).....	- 51 -
1.5.5 La newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$).....	- 51 -
1.5.6 Phosphorrösslerite ($MgHPO_4 \cdot 7H_2O$).....	- 52 -
1.6 Mécanismes de prise des ciments phosphomagnésiens.....	- 52 -
1.6.1 Mécanisme de prise d'un ciment phosphomagnésien par nucléation hétérogène.....	- 53 -
1.6.2 Mécanisme de prise d'un ciment phosphomagnésien par nucléation homogène.....	- 56 -
1.6.3 Mécanisme de prise d'un ciment phosphomagnésien par précipitation/dissolution.....	- 57 -
1.7 Influence de différents paramètres sur les caractéristiques du ciment phosphomagnésien ..	- 58 -
1.7.1 Influence de la calcination préalable du MgO.....	- 58 -
1.7.2 Influence du rapport massique eau sur ciment (E/C).....	- 61 -
1.7.2.1 Influence du rapport E/C sur la prise :.....	- 61 -
1.7.2.2 Influence du rapport E/C sur la température.....	- 62 -
1.7.2.3 Influence du rapport E/C sur la résistance en compression.....	- 63 -

I.7.3	Influence du rapport molaire magnésium sur phosphate (Mg/P)	- 64 -
I.7.3.1	Influence de rapport Mg/P sur le temps de prise.....	- 65 -
I.7.3.2	Influence du rapport Mg/P sur la chaleur d'hydratation.....	- 66 -
I.7.3.3	Influence du rapport Mg/P sur la résistance en compression.....	- 66 -
I.7.3.4	Influence du rapport Mg/P sur la microstructure	- 68 -
I.7.4	Influence des retardateurs de prise.....	- 69 -
I.7.4.1	Influence des retardateurs sur le temps de prise.....	- 69 -
I.7.4.2	Influence du borax sur la chaleur d'hydratation	- 70 -
I.7.4.3	Influence du borax sur les résistances en compression	- 71 -
I.7.5	Influence de l'addition de fillers	- 72 -
I.7.5.1	Introduction de divers fillers	- 72 -
I.7.5.2	Introduction de sable	- 74 -
I.7.5.3	Introduction de cendres volantes	- 77 -
I.7.5.3.1	Influence des cendres volantes sur la prise.....	- 77 -
I.7.5.3.2	Influence des cendres volantes sur la chaleur d'hydratation	- 79 -
I.7.5.3.3	Influence des cendres volantes sur la résistance en compression	- 80 -
II.	UTILISATION DES CEMENTS PHOSPHOMAGNÉSIENS DANS LE DOMAINE DE LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS	- 81 -
II.1	<i>La stabilisation/solidification (S/S) de déchets : intérêt du ciment phosphomagnésien</i>	- 81 -
II.1.1	Définition de la stabilisation/solidification des déchets	- 81 -
II.1.2	Exemple de déchets métalliques réactifs non compatible avec le ciment Portland (aluminium métal) - 82 -	
II.1.2.1	Les déchets métalliques au sein du ciment Portland	- 82 -
II.1.2.2	Les déchets alumineux au sein du ciment phosphomagnésien.....	- 83 -
II.2	<i>Intérêt des ciments phosphomagnésiens pour la S/S de déchets.....</i>	- 84 -
II.2.1	Problème de stabilisation des métaux lourds avec le ciment Portland	- 84 -
II.2.2	Intérêt des ciments phosphomagnésiens pour la S/S des métaux lourds	- 85 -
II.2.3	Solidification de déchets divers	- 86 -
II.2.4	Stabilisation/solidification du mercure.....	- 87 -
III.	CONCLUSIONS	- 88 -
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 90 -
CHAPITRE II.	MATERIAUX ET TECHNIQUES	- 101 -
I.	MATERIAUX	- 103 -
I.1	<i>Matériaux de pureté analytique</i>	- 103 -
I.1.1	L'oxyde de magnésium	- 103 -
I.1.2	Le dihydrogénophosphate de potassium.....	- 104 -
I.1.3	Le di-sodium tétraborate décahydrate.....	- 104 -
I.2	<i>Matériaux industriels.....</i>	- 104 -
I.2.1	Magnésies « commerciales ».....	- 105 -
I.2.2	Sable siliceux.....	- 106 -
I.2.3	Cendres volantes	- 107 -
I.2.4	Les latex	- 107 -
II.	METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	- 108 -
II.1	<i>Granulométrie laser.....</i>	- 109 -
II.2	<i>Surface spécifique BET.....</i>	- 109 -
II.3	<i>Préparation des pâtes de ciment et des mortiers.....</i>	- 110 -
II.4	<i>Mesure du temps de prise</i>	- 111 -
II.5	<i>Propriétés thermiques (calorimétrie Langavant).....</i>	- 111 -
II.6	<i>Porosité à l'eau.....</i>	- 113 -
II.7	<i>Mesures des déformations</i>	- 114 -
II.7.1	Mesures des déformations linéiques (endogène et de dessiccation).....	- 114 -
II.7.2	Mesures des déformations volumiques endogènes	- 114 -

II.7.3	Mesures gravimétriques de la contraction Le Chatelier	- 115 -
II.8	Essais mécaniques	- 115 -
II.9	Microscopie électronique à balayage MEB.....	- 116 -
II.10	Diffraction des rayons X.....	- 117 -
II.11	Analyses thermiques.....	- 118 -
II.12	Spectrométrie d'émission atomique à source plasma.....	- 119 -
III.	CONCLUSIONS	- 120 -
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 122 -
CHAPITRE III. ANALYSE DES MECANISMES REACTIONNELS DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS- 125 -		
I.	MAITRISE DE LA REACTIVITE DE L'OXYDE DE MAGNESIUM.....	- 127 -
II.	CHOIX DE LA MAGNESIE COMMERCIALE.....	- 133 -
III.	INFLUENCE DU PH SUR LA PRECIPITATION DE LA K-STRUVITE	- 133 -
III.1	Suivi de la réaction entre MgO et KH ₂ PO ₄	- 134 -
III.2	Calcul des sursaturations de la newberyite et de la k-struvite	- 135 -
III.3	Précipitation des composés phosphomagnésiens à pH maîtrisé	- 137 -
IV.	COMPORTEMENT D'UNE PATE DE CIMENT PHOSPHOMAGNESIEN	- 143 -
V.	CONCLUSIONS	- 147 -
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 149 -
CHAPITRE IV. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR LES PROPRIETES DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS..... - 153 -		
I.	INFLUENCE DE L'EAU SUR LES PROPRIETES DES PATES DE CIMENT	- 156 -
I.1	Influence du rapport E/C sur l'ouvrabilité	- 156 -
I.2	Influence du rapport E/C sur le temps de prise	- 159 -
I.3	Ségrégation.....	- 161 -
I.4	Influence du rapport E/C sur la chaleur dégagée.....	- 163 -
I.5	Influence du rapport E/C sur la microstructure.....	- 166 -
I.6	Influence du rapport E/C sur la composition minéralogique.....	- 168 -
I.7	Conclusion sur l'influence du rapport E/C	- 169 -
II.	INFLUENCE DU RAPPORT MAGNESIUM SUR PHOSPHATE SUR LES PROPRIETES DES PATES DE CIMENT	- 170 -
II.1	Influence du rapport Mg/P sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment	- 170 -
II.2	Influence du rapport Mg/P sur le temps de prise	- 172 -
II.3	Influence du rapport Mg/P sur la chaleur dégagée.....	- 173 -
II.4	Influence du rapport Mg/P sur la porosité ouverte	- 180 -
II.5	Influence du rapport Mg/P sur les résistances en compression	- 181 -
II.6	L'influence du rapport Mg/P sur la microstructure	- 183 -
II.7	Conclusion sur l'influence du rapport Mg/P	- 185 -
III.	INFLUENCE DU RETARDATEUR DE PRISE	- 186 -
III.1	Influence du retardateur de prise sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment	- 186 -
III.2	Influence de la quantité de borax sur le temps de prise	- 187 -
III.3	Influence du retardateur de prise sur la chaleur d'hydratation.....	- 188 -
III.4	Influence du retardateur de prise sur la porosité ouverte	- 191 -
III.5	Influence du borax sur les résistances en compression	- 191 -
III.6	Influence du borax sur la microstructure.....	- 192 -
III.7	Conclusion sur l'influence du borax	- 193 -
IV.	CONCLUSIONS	- 194 -
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 195 -

CHAPITRE V. ANALYSES DE CERTAINES PROPRIETES DES PATES DE CIMENT PHOSPHOMAGNESIEN.....	- 199 -
.....	
I. PLANS D'EXPERIENCES BOX-BEHNKEN	- 201 -
I.1 Généralités sur les plans Box-Behnken	- 201 -
I.2 Analyse des résultats	- 203 -
I.2.1 Temps de prise initial.....	- 203 -
I.2.2 Résistance en compression.....	- 205 -
I.3 Conclusion sur les plans Box-Behnken	- 206 -
II. MESURE DES DEFORMATIONS DE LA PATE DE CIMENT PHOSPHOMAGNESIEN	- 206 -
II.1 Mesures de retrait chimique.....	- 207 -
II.2 Influence des conditions d'essais sur les valeurs des déformations endogènes	- 209 -
II.3 Influence du rapport Mg/P sur les déformations endogène et de dessiccation	- 213 -
II.4 Influence du retardateur sur les déformations endogène et de dessiccation.....	- 214 -
II.5 Conclusions sur le retrait	- 215 -
III. LIXIVIATION DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS	- 216 -
III.1 Lixiviation sur monolithe.....	- 216 -
III.2 Lixiviation sur échantillons concassés.....	- 220 -
III.3 Conclusions sur la lixiviation	- 221 -
IV. CONCLUSIONS	- 222 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 223 -
CHAPITRE VI. INFLUENCE DES ADDITIONS SUR LES PROPRIETES DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS.	- 227 -
.....	
I. INFLUENCE DE POLYMERES REDISPERSABLES SUR LE TEMPS DE PRISE DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS	- 229 -
I.1 Influence du latex sur le temps de prise des ciments Portland	- 229 -
I.2 Influence du latex sur le temps de prise des ciments phosphomagnésiens	- 232 -
II. INFLUENCE DE L'ADDITION DE SABLE SUR LES PROPRIETES DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS	- 234 -
II.1 Influence de la compacité virtuelle du mortier sur la résistance en compression	- 234 -
II.2 Influence du rapport S/C sur le temps de prise	- 238 -
II.3 Influence du sable sur l'ouvrabilité	- 239 -
II.4 Influence du rapport S/C sur la chaleur dégagée.....	- 240 -
II.5 Conclusions sur l'influence de l'addition de sable.....	- 241 -
III. INFLUENCE DE L'ADDITION DE CENDRES VOLANTES SUR LES PROPRIETES DES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS.....	- 241 -
III.1 Influence des cendres volantes sur les résistances en compression	- 243 -
III.1.1 Influence de la compacité sur les résistances en compression.....	- 244 -
III.1.2 Influence de l'effet « chimique » sur les résistances en compression.....	- 245 -
III.1.2.1 Mise en évidence de l'effet chimique des cendres volantes.....	- 245 -
III.1.2.2 Evolution des résistances en compression.....	- 247 -
III.2 Influence de l'addition de cendres volantes sur le temps de prise.....	- 248 -
III.3 Influence de l'addition de cendres volantes sur la chaleur dégagée	- 250 -
III.4 Conclusion sur l'influence des cendres volantes	- 252 -
IV. CONCLUSIONS	- 252 -
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	- 254 -
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	- 257 -
ANNEXES	- 261 -

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Classification des ciments phosphomagnésiens selon Solorzano [1]	- 34 -
Figure I-2 : pH des ciments au phosphate de zinc selon [10].....	- 36 -
Figure I-3 : Covalence des ions en fonction des défauts de structure de MgO [25]	- 38 -
Figure I-4 : Mise en évidence de l'existence de la lünebergite [39].....	- 41 -
Figure I-5 : pH en fonction du pourcentage de borax présent dans (a) le mélange phosphate + borax + eau et (b) la pâte de ciment phosphomagnésien [44].....	- 41 -
Figure I-6 : Courbes de chaleur du ciment Portland pour différent ajout d'acide citrique [46].....	- 42 -
Figure I-7 : Schéma de formation de la struvite et de ses sous produits [47].....	- 43 -
Figure I-8 : Unités structurales de la struvite [54]	- 45 -
Figure I-9 : (a) Images MEB des cristaux de struvite sans retardateur de prise et (b) avec retardateur de prise [47]	- 46 -
Figure I-10 : Les divers mécanismes de transformation possible de la struvite [48]	- 47 -
Figure I-11 : Courbe ATG (a), courbe ATD (b) et profil DSC (c) de cristaux de struvite [54].....	- 47 -
Figure I-12 : (a) Structure d'un cristal de k-struvite, projeté le long de l'axe [010] et montrant les liaisons hydrogène [51]; (b) Image MEB de cristaux de k-struvite [40]	- 49 -
Figure I-13 : Morphologie de la k-struvite [51].....	- 49 -
Figure I-14 : Diagramme ATG/ATD et profil DSC de cristaux de k-struvite [60]	- 49 -
Figure I-15 : Image MEB des cristaux de dittmarite [47].....	- 50 -
Figure I-16 : Courbe ATG/ATD de la décomposition thermique de la newberyite [66]	- 52 -
Figure I-17 : Dissolution du MgO et développement des cristaux de struvite [68].....	- 55 -
Figure I-18 : Diagramme de prédominance des espèces phosphate en fonction du pH.....	- 55 -
Figure I-19 : Evolution du pH au cours de la prise du ciment phosphomagnésien [68].....	- 56 -
Figure I-20 : Formation de la K-struvite [3]	- 57 -
Figure I-21 : Schéma du frittage avec (a) établissement des ponts entre les grains, (b) densification et réduction de la porosité et (c) coalescence des grains (selon Champion [73]).....	- 59 -
Figure I-22 : Microstructure de deux céramiques de deux hydroxyapatite l'une dopée en calcium (a) et l'autre pure (b) après un frittage à 1250°C pendant 30 minutes [73].....	- 59 -
Figure I-23 : Suivi du pH de la dissolution de MgO calciné et non calciné dans une solution de H ₃ PO ₄ [3].....	- 60 -
Figure I-24 : Variation du temps de prise en fonction de la surface spécifique de la magnésie [82]	- 61 -
Figure I-25 : Rapport massique E/C sur le temps de prise d'un ciment phosphomagnésien [81].....	- 62 -
Figure I-26 : Variation de la température en fonction du temps pour des ciments phosphomagnésiens réalisés avec divers rapport massique E/C [83] (rapport Mg/P = 1)	- 62 -
Figure I-27 : Temps de prise du ciment phosphomagnésien en fonction de la température de l'eau de gâchage [26]	- 63 -
Figure I-28 : Densité (a) et résistance en compression (b) d'un ciment phosphomagnésien pour différents rapports E/C [84].....	- 64 -
Figure I-29 : Flux de chaleur dégagé pour des pâtes de ciment en fonction du rapport Mg/P (rapport E/C = 3,3) [89].....	- 66 -
Figure I-30 : Développement des résistances en compression en fonction du rapport molaire Mg/P de la pâte de ciment [40]	- 67 -
Figure I-31 : Mise en évidence d'un rapport massique optimal en termes de résistance en compression d'après (a)Wang et al. [84]) et (b) Qiao et al. [86].....	- 67 -

Figure I-32 : Image MEB des cristaux de k-struvite dans le ciment de rapport molaire Mg/P = 2 [40]....	- 68 -
Figure I-33 : Image MEB des cristaux de k-struvite dans le ciment de rapport Mg/P = 5 [40].....	- 68 -
Figure I-34 : Image MEB des cristaux de k-struvite dans le ciment de rapport Mg/P = 10 [40].....	- 69 -
Figure I-35 : Evolution du temps de prise en fonction de la quantité d'acide borique (a) et de borax (b)	- 69 -
Figure I-36 : Influence du rapport borax sur MgO sur la fluidité [44].....	- 70 -
Figure I-37 : Température des pâtes de ciment en fonction du temps jusqu'à 3 heures (a) ; détail entre 0 et 40 min (b) [44].....	- 71 -
Figure I-38 : Résistance en compression en fonction de la quantité de borax ajouté (selon Qian et Yang [44]).....	- 72 -
Figure I-39 : Influence des fillers sur le temps de prise en fonction de la hauteur de l'échantillon [26]...	- 73 -
Figure I-40 : Résistance en compression des mortiers en fonction du rapport massique sable sur liant par (a) Ding et Li [42] et (b) Paceagiu et Georgescu [93]	- 74 -
Figure I-41 : Evolution de la résistance en compression pour différentes finesses de sable [93] (Mg/P = 1, E/C = 0,13, S/C = 1 et 4% borax).....	- 75 -
Figure I-42 : Résistance en compression pour des mortiers en fonction de la granulométrie de du sable utilisé d'après Sugranez et al. [95] (E/C = 1,2)	- 75 -
Figure I-43 : Effets des cendres volantes sur les propriétés de la pâte fraîche [100] (rapport E/C maintenu à 0,18)	- 78 -
Figure I-44 : Influence du taux de substitution du ciment par les cendres volantes sur le temps de prise [87]	- 78 -
Figure I-45 : Influence des cendres volantes sur la température des mortiers [99]	- 79 -
Figure I-46 : Evolution des résistances en compression en fonction du taux de substitutions par des cendres volantes [99].....	- 81 -
Figure I-47 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 25°C [108].....	- 82 -
Figure I-48 : Siporex [®]	- 83 -
Figure I-49 : Evolution de la solubilité des certains métaux lourds en fonction du pH.....	- 86 -
Figure II-1 : Photographie d'un échantillon de KH ₂ PO ₄	- 104 -
Figure II-2 : Granulométrie du sable CV32	- 106 -
Figure II-3 : Analyses chimiques et granulométrie des cendres volantes de classe F.....	- 107 -
Figure II-4 : Analyseur de surface Micromeritics (adsorption/désorption d'azote).....	- 109 -
Figure II-5 : Malaxeur Proviteq utilisé pour l'étude.....	- 110 -
Figure II-6 : Appareil Vicatronic pour la mesure de prise Vicat et un échantillon en cours d'essai.	- 111 -
Figure II-7 : Calorimètre Langavant.....	- 111 -
Figure II-8 : Système pour la mesure de la porosité à l'eau (séchage de l'échantillon et balance pour pesée hydrostatique).....	- 113 -
Figure II-9 : Montage pour les mesures de retrait volumique endogène (d'après [10]).....	- 115 -
Figure II-10 : Presse à mortier	- 116 -
Figure II-11 : Essais de flexion et de compression	- 116 -
Figure II-12 : Microscope électronique à balayage	- 117 -
Figure II-13 : Vue d'ensemble des installations de diffraction des rayons X.....	- 118 -
Figure II-14 : Vue d'ensemble de la STA 409 E de Netzsch	- 119 -
Figure II-15 : Appareil ICP-AES ULTIMA 2000.....	- 120 -
Figure III-1 : Essai de prise avec une magnésie pure non traitée (Rapport molaire MgO/KH ₂ PO ₄ = 1, rapport massique E/C = 0,20).....	- 127 -
Figure III-2 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur du MgO non calciné (a), calciné à 1000°C pendant 3h et 24h (b), calciné 1200°C pendant 3h et 24h (c) et à 1500°C pendant 3h et 24h (d).....	- 129 -
Figure III-3 : Pâte de ciment phosphomagnésien formée avec de la magnésie calciné à 1500°C pendant 24 heures (MgO/KH ₂ PO ₄ = 1 et E/C = 0,20).....	- 130 -
Figure III-4 : Clichés MEB du MgO non calciné (A), calciné à 1000°C pendant 24 heures (B) et calciné à 1500°C pendant 24 heures (C).....	- 131 -

Figure III-5 : Diagramme DRX du MgO non calciné (A), calciné à 1000°C pendant 24 heures (B), calciné à 1500°C pendant 24 heures (C).....	- 132 -
Figure III-6 : Photographies du titrateur automatique Titroline Alpha Plus (A) et de la sonde de mesure de conductivité (B)	- 134 -
Figure III-7 : Suivi du pH et de la conductivité dans une solution $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{MgO}$	- 135 -
Figure III-8 : Diagrammes DRX des précipités obtenus aux pH 5, 6, 7 et 8.....	- 138 -
Figure III-9 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH 5	- 139 -
Figure III-10 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH 6	- 140 -
Figure III-11 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH 7	- 140 -
Figure III-12 : Analyse thermogravimétrique réalisée sur le précipité formé à pH 8.....	- 141 -
Figure III-13 : Chaleur d'hydratation et évolution de la conductivité du ciment Portland (d'après Vernet et Cadoret [24])	- 144 -
Figure III-14 : Chaleur de réaction et suivi de la conductivité d'un ciment phosphomagnésien	- 145 -
Figure III-15 : Diagrammes de DRX de la pâte de ciment à 2 heures et à 26 heures.....	- 147 -
Figure IV-1 : Relation entre le taux de cisaillement et la contrainte pour différents types de fluides [2]	- 157 -
Figure IV-2 : Contrainte seuil en fonction du rapport massique E/C	- 158 -
Figure IV-3 : Influence du rapport E/C sur le temps de prise	- 160 -
Figure IV-4 : Comparaison des profils de prise des échantillons réalisés avec des rapports E/C de 0,20 et 0,22	- 160 -
Figure IV-5 : Photographie d'un échantillon réalisé avec un E/C = 0,25. (Au-dessous du trait rouge la zone ségrégée riche en MgO, au-dessus la zone pauvre en MgO)	- 161 -
Figure IV-6 : Découpe d'une éprouvette de ciment et numérotation de chacune des tranches (a), exemple d'un échantillon obtenu à 28 jours (b) et courbe de l'évolution de la densité en fonction de la position de chacun des morceaux dans l'éprouvette (c)	- 162 -
Figure IV-7 : Chaleur cumulée pour différents rapports massiques E/C (a), agrandissement de la courbe entre 0 et 10 heures (b).....	- 163 -
Figure IV-8 : Degré d'hydratation des pâtes de ciment Portland pour différent rapport e/c [7].....	- 164 -
Figure IV-9 : Flux de chaleur dégagée pour les ciments réalisés avec différents rapports massiques E/C (entre 0 et 6 heures).....	- 165 -
Figure IV-10 : Flux de chaleur dégagée par le ciment réalisé avec un rapport massique E/C = 0,15	- 166 -
Figure IV-11 : Observation au MEB de l'échantillon avec un rapport E/C = 0,15 (grossissement 80x, Mg/P = 1, échéance 28 jours) et analyse EDAX du gros grain (croix rouge)	- 167 -
Figure IV-12 : Zoom de la zone délimitée par le carré rouge sur la Figure IV-11 (grossissement 1800x) et analyse EDAX réalisée sur les cristaux (croix rouge)	- 167 -
Figure IV-13 : Observations au microscope à balayage électronique des échantillons avec un rapport E/C = 0,20 grossissement 80x et 1600x (Mg/P = 1, échéance 28 jours)	- 167 -
Figure IV-14 : Observations au microscope à balayage électronique des échantillons avec un rapport E/C = 0,25 (phase inférieure) grossissement 80x et 2000x (Mg/P = 1, échéance 28 jours)	- 167 -
Figure IV-15 : Diagramme de diffraction des rayons x d'une pâte de ciment réalisée avec E/C = 0,15 (échéance 28 jours).	- 168 -
Figure IV-16 : Thermogramme de la pâte de ciment réalisée avec E/C = 0,15 (échéance 28 jours).....	- 169 -
Figure IV-17 : Contrainte seuil de la pâte de ciment en fonction du rapport molaire Mg/P	- 172 -
Figure IV-18 : Influence du rapport Mg/P sur le temps de prise.....	- 172 -
Figure IV-19: Comparaison des profils de prise pour les échantillons avec des rapports molaires Mg/P = 1, 3, 5 et 10	- 173 -
Figure IV-20 : Chaleur cumulée en fonction du rapport molaire Mg/P	- 174 -
Figure IV-21 : Flux exothermiques pour les ciments réalisés avec différents rapports molaires Mg/P..	- 175 -
Figure IV-22 : Courbe de chaleur entre 2 et 28 heures pour une pâte de ciment réalisée avec un rapport molaire Mg/P = 3	- 176 -

Figure IV-23 : Photographie d'un échantillon réalisé avec un rapport Mg/P = 3	- 177 -
Figure IV-24 : Photographie d'un échantillon réalisé avec un rapport Mg/P = 10	- 177 -
Figure IV-25 : Efflorescence à la surface de l'échantillon réalisé avec un rapport Mg/P = 3.....	- 178 -
Figure IV-26 : Diagramme de DRX des cristaux d'efflorescence récupérés à la surface du ciment phosphomagnésien	- 179 -
Figure IV-27 : Suivi des résistances en compression en fonction du rapport Mg/P.....	- 181 -
Figure IV-28 : Image MEB du décollement d'un grain de KH_2PO_4 pour un échantillon réalisé avec Mg/P = 1.	- 182 -
Figure IV-29 : Images MEB du ciment avec un rapport molaire Mg/P = 3, cristaux en forme d'aiguilles (droite) et en forme de plaquettes allongées (gauche) (échéance 90 jours).....	- 183 -
Figure IV-30 : Image MEB de l'échantillon Mg/P = 5 et analyse EDAX d'un cristal de forme hexagonale (croix rouge) (échéance 90 jours).....	- 183 -
Figure IV-31 : Image MEB de l'échantillon Mg/P = 10 et analyse EDAX d'un amas cristallin (croix rouge)	- 184 -
Figure IV-32 : Image MEB d'une zone amorphe dans le ciment phosphomagnésien réalisé avec le rapport molaire Mg/P = 3	- 185 -
Figure IV-33 : Contrainte seuil des pâtes de ciment en fonction du rapport massique borax sur ciment	- 187 -
Figure IV-34 : Influence du borax sur le temps de prise d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport massique E/C = 0,20 et un rapport molaire Mg/P = 5.....	- 188 -
Figure IV-35 : Chaleur cumulée pour les différentes quantités de borax (E/C = 0,20 ; Mg/P = 5)	- 189 -
Figure IV-36 : Flux de chaleur dégagée pour les pâtes réalisées avec différents rapports massiques borax sur ciment.....	- 190 -
Figure IV-37 : Diagramme de DRX d'une pâte de ciment réalisée avec un rapport borax/C = 5% (échéance 28 jours)	- 191 -
Figure IV-38 : Influence du borax sur les résistances en compression (E/C = 0,20 ; Mg/P = 5)	- 192 -
Figure V-1 : Domaine d'un facteur [1].....	- 201 -
Figure V-2 : Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux [1].....	- 202 -
Figure V-3 : Surface de réponse associée à un domaine d'étude [1].....	- 202 -
Figure V-4 : Plan Box-Behnken pour trois facteurs [1]	- 202 -
Figure V-5 : Graphique de Pareto d'après le plan Box-Behnken sur le temps de prise final.....	- 204 -
Figure V-6 : Graphique de Pareto d'après le plan Box-Behnken sur les résistances en compression	- 205 -
Figure V-7 : Comparaison du retrait de dessiccation entre un ciment Portland et différentes pâtes de ciments phosphomagnésiens [3].....	- 207 -
Figure V-8 : Dispositif de mesure du retrait chimique d'après Stefan [6].....	- 208 -
Figure V-9 : Suivi du retrait chimique des pâtes ciments phosphomagnésiens (a) et de ciments Portland (b) pendant 24 heures	- 209 -
Figure V-10 : Suivi du retrait chimique des pâtes ciments phosphomagnésiens (a) et de ciments Portland (b).....	- 209 -
Figure V-11 : Mesures de retrait endogène sur les échantillons Mg/P = 3.....	- 210 -
Figure V-12 : Retrait volumique d'un échantillon de ciment Mg/P = 3	- 210 -
Figure V-13 : Enrobés cimentaires (a) dans des moules et (b) dans un colis de déchets [8]	- 211 -
Figure V-14 : Photographies de CEM I contenant des résines de Na^+ sous forme de billes après le démoulage réalisé à 7 jours (a) et à 14 jours (b) [10]	- 212 -
Figure V-15 : Suivi des déformations en condition de dessiccation d'une pâte de ciment phosphomagnésien avec Mg/P = 3	- 212 -
Figure V-16 : Mesures des déformations endogènes sur les pâtes de ciment réalisées avec un rapport Mg/P = 5 et Mg/P = 10.....	- 214 -
Figure V-17 : Mesures des déformations de dessiccation sur les pâtes de ciment réalisées avec un rapport Mg/P = 5 et Mg/P = 10.....	- 214 -

Figure V-18 : Comparaison de l'évolution des résistances en compression entre une pâte contenant 3% borax et une pâte n'en contenant pas (rapport Mg/P = 5, E/C = 0,20).....	- 215 -
Figure V-19 : Evolution de la concentration de K_2O dans la solution pour différents rapports Mg/P	- 218 -
Figure V-20 : Evolution de la concentration de PO_4 dans la solution pour différents rapports Mg/P	- 218 -
Figure V-21 : Evolution de la concentration de MgO dans la solution pour différents rapports Mg/P ..	- 218 -
Figure V-22 : Evolution de la concentration de K_2O dans la solution pour différents rapports de borax-	219 -
Figure V-23 : Evolution de la concentration de PO_4 dans la solution pour différents rapports de borax-	219 -
Figure V-24 : Evolution de la concentration de MgO dans la solution pour différents rapports de borax.....	- 219 -
Figure V-25 : Relargage des éléments Mg, K et P exprimé en oxyde par rapport à la masse de ciment en fonction (a) du rapport molaire Mg/P (sans borax) et (b) de la quantité de borax introduite (rapport Mg/P = 5) ; essais réalisés sur des ciments âgés de 90 jours	- 221 -
Figure VI-1 : Schéma de la filmification d'après Goto [5], avec évaporation de l'eau (A), compacité maximale (B), déformation du latex (C) et formation d'un film continu (D)	- 230 -
Figure VI-2 : Retard de prise du ciment Portland en fonction de la quantité de latex adsorbée (d'après Goto [5]).....	- 231 -
Figure VI-3 : Quantité de latex adsorbé à la surface des grains de ciment Portland en fonction de la quantité de latex (d'après Goto [5]).....	- 231 -
Figure VI-4 : Quantité de latex adsorbé à la surface des grains de MgO en fonction de la quantité de latex (d'après Goto [5]).....	- 232 -
Figure VI-5 : Temps de prise en fonction de la quantité de latex introduite dans la pâte pour le latex EVA (a) et pour le latex SA (b).....	- 233 -
Figure VI-6 : Evolution au cours du temps des résistances en compression des mortiers réalisés avec différents rapports S/C	- 234 -
Figure VI-7 : Distribution granulométrique du MgO (DBM 90) et du sable (CV32)	- 235 -
Figure VI-8 : Evolution de la compacité virtuelle en fonction de la proportion de sable dans le mélange sable + MgO	- 236 -
Figure VI-9 : Analyses ATD/ATG des mortiers réalisés avec un rapport massique S/C = 0,5 (a), S/C = 1 (b) et S/C = 1,5 (c)	- 237 -
Figure VI-10 : Temps de prise en fonction du rapport S/C.....	- 238 -
Figure VI-11 : Chaleur cumulée rapportée à la masse de mortier.....	- 240 -
Figure VI-12 : Chaleur cumulée dégagée rapportée à la masse de ciment	- 241 -
Figure VI-13 : Effets des cendres volantes sur la résistance en compression à 28 jours (selon Ding et Li [12])	- 243 -
Figure VI-14 : Distribution granulométrique des cendres volantes et du MgO [12].....	- 244 -
Figure VI-15 : Distribution granulométrique pour le MgO (DBM90) et les cendres volantes.....	- 245 -
Figure VI-16 : Evolution de la porosité en fonction de la substitution du ciment par les cendres volantes.....	- 245 -
Figure VI-17 : Images MEB d'une cendre volante prise dans un gel (a) et du gel formé à l'interface entre une cendre volante et le ciment (b).....	- 246 -
Figure VI-18 : Analyse élémentaire par EDX du gel amorphe formé autour des cendres volantes	- 246 -
Figure VI-19 : Résistance en compression en fonction du taux de substitution du ciment phosphomagnésien par les cendres volantes.....	- 247 -
Figure VI-20 : Schéma d'une cendre volante dans le ciment phosphomagnésien dans le cas de Ding et Li (a), dans notre cas (b)	- 248 -
Figure VI-21 : Temps de prise en fonction du taux de remplacement par les cendres volantes (rapport E/C = 0,2 et Mg/P = 5, 3% de borax).....	- 249 -
Figure VI-22 : Chaleur cumulée en fonction du temps pour différents taux de substitution du ciment par des cendres volantes (exprimé en fonction de la masse de liant)	- 250 -

Figure VI-23 : Chaleur cumulée en fonction du temps pour les différents taux de du ciment par les cendres volantes (exprimé en fonction de la masse de ciment) - 251 -

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Ciments phosphomagnésiens obtenus par réaction sur MgO de différents dérivés d'acide phosphorique	- 39 -
Tableau I-2 : Noms et formules de composés phosphomagnésiens.....	- 45 -
Tableau I-3 : Morphologie des cristaux en fonction des conditions de sursaturation et de pH de la solution (d'après Abbona et al [55])	- 46 -
Tableau I-4 : Influence de la température de calcination sur les propriétés physiques du MgO (d'après Sasaki et Moriyama [75])	- 60 -
Tableau I-5 : Temps de réactivité à l'acide citrique des différentes classes de magnésie [80].....	- 61 -
Tableau I-6 : Temps de prise en fonction du rapport Mg/P (selon Chau et al.[40])	- 65 -
Tableau I-7 : Temps de prise en fonction de rapport Mg/P (selon Yang et Wu [87])	- 65 -
Tableau I-8 : Formulation des différentes pâtes de ciment [44]	- 70 -
Tableau I-9 : Résistance en compression d'un ciment phosphomagnésien en fonction du rapport borax sur ciment (d'après [87])	- 71 -
Tableau I-10 : Quantités d'eau et filler utilisés [26]	- 73 -
Tableau I-11 : Caractéristiques du MgO et des sables utilisés par Paceagiu et Georgescu [93]	- 75 -
Tableau I-12 : Densité et porosité des mortiers [95]	- 76 -
Tableau I-13 : Résistance en compression de mortiers réalisés avec différents types de sable (avec E/C = 0,17 et S/C = 1 ; granulométrie comprise entre 0,1 – 1 mm)	- 76 -
Tableau I-14 : Influence du rapport S/C sur le temps de prise de ciment phosphomagnésien [86]	- 77 -
Tableau I-15 : Densité du sable et des ciments	- 77 -
Tableau I-16 : Temps de prise des ciments phosphomagnésien en fonction du rapport E/C et du taux de substitution du ciment par des cendres volantes [101].....	- 79 -
Tableau I-17 : Comparaison de la composition chimique et de la taille des particules des cendres volantes.....	- 80 -
Tableau I-18 : Composition d'un béton cellulaire (selon [110]).....	- 83 -
Tableau I-19 : Dégagement gazeux lié à la corrosion de l'aluminium au sein de différents ciments [112]	- 84 -
Tableau I-20 : Solubilité des composées à base de métaux lourds [3]	- 85 -
Tableau I-21 : Solubilité du sulfure de mercure et des phosphates de mercure [117]	- 87 -
Tableau II-1 : Composition chimique du MgO.....	- 103 -
Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques des magnésies commerciales.....	- 105 -
Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques du sable CV32.....	- 106 -
Tableau II-4 : Caractéristiques chimiques des latex (données fournies par le fabricant).....	- 108 -
Tableau III-1 : Evolution de la surface spécifique du MgO en fonction de la température et du temps de calcination.....	- 128 -
Tableau III-2 : Caractéristiques du MgO initial et de la pâte de ciment formée par ajout de KH_2PO_4 ...	- 130 -
Tableau III-3 : Caractéristiques des pâtes de ciment en fonction de la magnésie commerciale utilisée -	- 133 -
Tableau III-4 : Compositions des précipités en fonction du pH de la solution	- 142 -
Tableau III-5 : Nature des phases solides en fonction du pH : aspect thermodynamique et expérimentation	- 142 -
Tableau III-6 : Prise d'un ciment phosphomagnésien.....	- 146 -
Tableau IV-1 : Différences de comportement entre le ciment portland et le ciment phosphomagnésien	- 155 -
Tableau IV-2 : Caractéristiques d'étalement de la pâte en fonction du rapport massique E/C	- 159 -

Tableau IV-3 : Comparaison des masses volumiques des ciments et des granulats	- 163 -
Tableau IV-4 : Chaleur cumulée dégagée au bout de 4 heures et de 48 heures en fonction du rapport E/C...	- 163 -
Tableau IV-5 : Influence du rapport molaire Mg/P sur la contrainte seuil de la pâte	- 171 -
Tableau IV-6 : Pentes des profils de prise de la Figure IV-19.....	- 173 -
Tableau IV-7 : Chaleur cumulée après 4 heures et 48 heures en fonction du rapport Mg/P ainsi que la température maximale atteinte par les pâtes de ciment.....	- 174 -
Tableau IV-8 : Flux exothermiques pour le premier pic en fonction du rapport Mg/P.....	- 174 -
Tableau IV-9 : Fractions volumiques des solides en fonction du rapport Mg/P = 10	- 176 -
Tableau IV-10 : Quantité de réactifs et quantité de KH_2PO_4 non dissout théoriquement présent en fin de réaction	- 178 -
Tableau IV-11 : Produits formés pour chacun des diagrammes DRX (donné en annexe IV-5).....	- 179 -
Tableau IV-12 : Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente en fonction du rapport Mg/P.....	- 180 -
Tableau IV-13 : Résultats de l'analyse chimique de l'eau ayant servi à l'essai de porosité ouverte sur l'échantillon avec un rapport Mg/P de 3.....	- 180 -
Tableau IV-14 : Résistance en compression à 28 jours en fonction du rapport molaire Mg/P.....	- 181 -
Tableau IV-15 : Consommation théorique du KH_2PO_4 pour les rapports Mg/P = 5 et 10.....	- 182 -
Tableau IV-16 : Influence du rapport massique borax sur ciment sur la contrainte seuil des pâtes de ciment	- 186 -
Tableau IV-17 : Temps de prise initial et final en fonction de la quantité de borax.....	- 187 -
Tableau IV-18 : Chaleur cumulée au bout de 4 heures et 48 heures.....	- 188 -
Tableau IV-19 : Flux de chaleur dégagée lors du premier pic de chaleur en fonction de la quantité de borax introduite dans la pâte.....	- 189 -
Tableau IV-20 : Influence du borax sur la porosité de l'échantillon (mesuré à 28 jours)	- 191 -
Tableau IV-21 : Résistance en compression, taille des cristaux et informations sur la microstructure des ciments en fonction de leur rapport massique borax sur ciment et de leur âge (rapport Mg/P = 5 et E/C = 0,20)...	- 193 -
Tableau V-1 : Niveau bas et haut des facteurs du plan Box-Behnken	- 203 -
Tableau V-2 : Valeurs estimées des facteurs à l'optimum du temps de prise initial	- 204 -
Tableau V-3 : Valeurs estimées des facteurs à l'optimum de résistance en compression.....	- 206 -
Tableau V-4 : Temps de prise en fonction des formulations [3].....	- 207 -
Tableau V-5 : Formulation des pâtes de ciment testées	- 216 -
Tableau V-6 : Relargage à 24 heures des éléments P, K et Mg à l'issue des essais sur monolithe pour différents rapports Mg/P	- 217 -
Tableau V-7 : Relargage à 24 heures des éléments P, K et Mg à l'issue des essais sur monolithe pour différents rapports de borax	- 217 -
Tableau V-8 : Relargage des éléments P, K, Mg et Ca (respectivement exprimé en PO_4 , K_2O , MgO et CaO) à l'issue des essais de lixiviations sur échantillons concassés	- 220 -
Tableau V-9 : Pourcentage massique de MgO dans le ciment non hydraté en fonction du rapport Mg/P.....	- 222 -
Tableau VI-1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de magnésium utilisé pour l'adsorption de latex.....	- 232 -
Tableau VI-2 : Proportion volumique de sable et compacité virtuelle du mélange en fonction des rapports massiques sable sur ciment.....	- 236 -
Tableau VI-3 : Calcul de la quantité de k-struvite présente dans le ciment pour les mortiers réalisés avec différents rapports S/C (échéance 28 jours).....	- 238 -
Tableau VI-4 : Temps de prise initial et final en fonction du rapport massique S/C.....	- 239 -
Tableau VI-5 : Caractéristiques d'étalement du mortier en fonction du rapport massique S/C.....	- 239 -
Tableau VI-6 : Chaleur cumulée dégagée au bout de 135h par le ciment.....	- 241 -

<i>Tableau VI-7 : Récapitulatif des rapports de substitutions optimaux, en termes de résistance en compression, rapportés dans la littérature.....</i>	<i>- 242 -</i>
<i>Tableau VI-8 : Formulation des ciments phosphomagnésiens pour différents taux de substitution des cendres volantes (pour 100 grammes de ciment).....</i>	<i>- 243 -</i>
<i>Tableau VI-9 : Comparaison des diamètres remarquables pour le MgO et les cendres volantes.....</i>	<i>- 244 -</i>
<i>Tableau VI-10 : Temps de prise initial pour différents taux de substitutions par des cendres volantes.....</i>	<i>- 249 -</i>
<i>Tableau VI-11 : Chaleur cumulée dégagée à 80 heures rapportées à la masse de liant.....</i>	<i>- 250 -</i>
<i>Tableau VI-12 : Pertes de masse liées à la k-struvite pour différents taux de substitutions par les cendres volantes.....</i>	<i>- 251 -</i>
<i>Tableau VI-13 : Phases cristallines détectées sur les diagrammes de DRX des pâtes de ciment à 28 jours (- : absence, Tr : traces, + : présence, ++ : phase secondaire, +++ : phase principale).....</i>	<i>- 252 -</i>

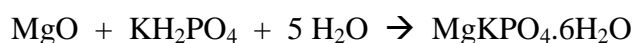
Introduction Générale

Les ciments phosphomagnésiens possèdent d'excellentes propriétés, telles que leur prise rapide, l'évolution de leurs propriétés mécaniques au jeune âge, leur résistance à l'abrasion, leurs faibles retraits endogènes et de dessiccation ... Grâce à ces qualités, ce type de ciment a été utilisé en tant que matériau de réparation, notamment dans le domaine routier où le rapide développement des résistances en compression, la bonne adhérence avec le béton et la stabilité dimensionnelle sont des qualités indéniables pour une remise en service rapide et pour la durabilité de l'ouvrage. Ces dernières années, les recherches sur les ciments phosphomagnésiens se sont développées compte tenu de leurs applications potentielles dans des domaines variés comme la production de composites fibrés pour renforcer les structures en béton, le renforcement des puits de forages, le traitement des déchets toxiques, ...

Les ciments phosphomagnésiens sont à mi-chemin entre les ciments et les céramiques et font partie de la famille des ciments chimiquement liés, aussi appelés ciments acide-base. Ce type de ciment fait prise après une réaction mettant en jeu un oxyde de magnésium et un phosphate acide. Le matériau ainsi formé possède de très fortes propriétés liantes.

Cependant, l'utilisation de ce type de matériau a été limitée dans le domaine de génie civil car, malgré des propriétés intéressantes, il a été jugé difficilement compatible pour des applications à plus grande échelle et mettant en jeu la mise en œuvre de grands volumes. En effet, sa prise peut être instantanée lorsque les conditions initiales de la réaction ne sont pas bien maîtrisées. De plus, la réaction s'avère fortement exothermique, ce qui rend difficile son utilisation in situ.

Récemment, un ciment à base de phosphate de potassium et d'oxyde de magnésium pour la stabilisation/solidification des déchets radioactifs, a été développé. La phase liante de ce ciment est la k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :



Ce type de ciment phosphomagnésien présente un intérêt pour la stabilisation/solidification, une méthode industrielle de traitement des déchets. Cette méthode consiste à mélanger un ciment ou un autre liant avec les déchets à traiter afin d'obtenir la prise de l'ensemble. C'est un procédé bien connu et maîtrisé au niveau industriel qui permet de trouver des solutions économiques et fiables pour la gestion des déchets dangereux. La stabilisation/solidification comporte deux aspects :

- la stabilisation qui conduit la matrice cimentaire à réduire le potentiel dangereux des déchets en les convertissant en une forme moins soluble, moins mobile ou moins toxique ;

-
- la solidification qui consiste en la formation d'un monolithe encapsulant les déchets, réduisant ainsi la surface de contact entre ces déchets et l'environnement.

Dans les enrobés cimentaires à base de ciments phosphomagnésiens, les déchets interagissent avec les phosphates pour précipiter sous forme de phosphates insolubles. Ils assurent ainsi la non dispersion des produits dangereux, même en conditions agressives telles que la lixiviation. L'intérêt grandissant pour l'utilisation des ciments phosphomagnésiens dans le traitement des déchets vient aussi du fait que certains déchets sont chimiquement incompatibles avec la cimentation classique à base de ciment portland. Cette incompatibilité peut venir : d'une incompatibilité entre le pH très basique du ciment portland et celui acide de certains déchets, d'une incompatibilité chimique pouvant retarder ou même empêcher la prise ou à cause de problèmes de durabilité liés la formation de produits expansifs qui peuvent mener à la fissuration de l'enrobage. Autant de problèmes qui peuvent être évités par l'utilisation des ciments alternatifs à la place d'un ciment portland.

Le mécanisme de prise des ciments phosphomagnésiens n'est pas parfaitement connu. Plusieurs théories ont été proposées quant aux mécanismes qui régissent la formation de la k-struvite ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$). Dans certains cas, la k-struvite est présentée comme se formant directement à la surface du MgO lors d'une nucléation homogène ou hétérogène. Dans d'autres cas, sa formation fait intervenir deux produits intermédiaires. De plus, il existe dans la littérature un certain nombre de désaccords concernant les paramètres susceptibles d'influer sur le temps de prise et la résistance en compression, comme notamment le rapport magnésium sur phosphate (Mg/P).

L'objectif du présent travail est d'étudier le comportement des ciments phosphomagnésiens afin de mieux appréhender les mécanismes de formation et de consolidation de ces matériaux. Lors de l'application industrielle de ce type de matériau, il est important de comprendre quels sont les paramètres qui agissent sur la prise et le maintien de l'ouvrabilité au jeune âge, sur le développement des résistances, sur la forte exothermie de la réaction, sur la stabilité dimensionnelle ainsi que sur la durabilité du matériau. Toutes les propriétés macroscopiques sont régies par les réactions se passant au niveau microscopique, et une étude de la microstructure s'avère indispensable pour la compréhension des phénomènes complexes de formation de cette matrice cimentaire.

Aussi, afin de mieux comprendre les mécanismes de prise du ciment phosphomagnésien, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de précipitation de la k-struvite en solution de façon à étudier en détail les composés responsables de la prise (mécanismes de formation des cristaux de k-struvite, existence de sous produits, ...). L'influence du pH sur la précipitation de la k-struvite a été notamment étudiée pour permettre de mieux déterminer les phénomènes ayant lieu au sein de la pâte de ciment durant la dissolution du MgO.

Nous avons ensuite étudié l'évolution des propriétés de la pâte de ciment ainsi que l'impact des différents paramètres (rapport massique E/C, rapport molaire Mg/P et retardateur de prise) sur les propriétés macroscopiques (temps de prise, dégagement de chaleur, résistance

en compression, variations dimensionnelles, lixiviation ...) et microscopiques (microstructure, composition chimique et minéralogique) du matériau. Les objectifs de cette étude sont de comprendre les mécanismes régissant l'évolution des caractéristiques des ciments phosphomagnésiens.

Enfin, nous avons étudié l'influence des additions (latex, sable et cendres volantes) qui visent à réduire la chaleur dégagée et d'augmenter le temps de prise.

Les résultats de ces études sont rassemblés dans ce manuscrit structuré en six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique et rassemble l'état de l'art des connaissances sur les mécanismes de prise des phosphomagnésiens et sur l'influence de différents paramètres sur leurs propriétés. Ce chapitre présente également l'intérêt de l'utilisation des ciments phosphomagnésiens pour la stabilisation/solidification de déchets incompatibles avec le ciment Portland.

Le chapitre II présente les matériaux utilisés dans le cadre de nos recherches ainsi que leurs caractéristiques. Ce chapitre présente également les techniques analytiques et expérimentales mises en œuvre pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des réactifs et analyser les phases minéralogiques des ciments phosphomagnésiens, pour étudier les mécanismes de prise et les caractéristiques mécaniques des matériaux.

Le chapitre III est consacré au choix d'une magnésie commerciale ainsi qu'à l'étude du traitement thermique à appliquer à la magnésie afin de réduire sa réactivité. À partir de la magnésie obtenue selon le procédé défini précédemment, des suivis des réactions en solution sont présentés et analysés afin de comprendre les mécanismes et l'influence des paramètres régissant la formation de la k-struvite, notamment l'influence du pH et de la sursaturation des réactifs.

Le chapitre IV porte sur l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés des pâtes de ciment phosphomagnésien. Les propriétés des pâtes de ciment étudiées sont aussi bien macroscopiques (temps de prise vicat, résistance en compression, rhéologie, chaleur de réaction, ...) que microscopiques (microstructure, composition minéralogique, ...). Il s'agit de comprendre l'influence des paramètres de formulation sur la pâte afin d'être capable de déterminer une formulation d'une pâte de ciment phosphomagnésien.

Le chapitre V présente les plans d'expériences réalisés afin de déterminer la corrélation potentielle entre les différents paramètres de formulation. Les études des variations dimensionnelles des pâtes de ciment et de lixiviations des éléments constitutifs des ciments phosphomagnésiens sont également présentées.

Le chapitre VI analyse le rôle des différentes additions pour améliorer les caractéristiques de la pâte de ciment. L'objectif est de comprendre l'influence de ces additions sur les

propriétés des ciments phosphomagnésiens et notamment leur influence sur les résistances en compression, l'augmentation du temps de prise et la diminution de la chaleur de réaction.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée aux conclusions générales de notre étude complétées par des perspectives.

Chapitre I.
Étude bibliographique

Dans cette étude bibliographique nous allons dans un premier temps décrire les réactifs pouvant mener à la formation d'un ciment phosphomagnésien ensuite nous nous intéresserons, dans un second temps, aux produits formés et aux mécanismes régissant la prise des ciments phosphomagnésiens. L'influence des différents paramètres de formulations (calcination de l'oxyde de magnésium (MgO), le type et la concentration en retardateur de prise et en filler, etc ...) sur les mécanismes réactionnels sera également décrite. Enfin, nous nous intéresserons à l'utilisation de ces ciments dans le cadre de la stabilisation/solidification (S/S) de déchets.

I. Mécanismes réactionnels et propriétés des ciments phosphomagnésiens

I.1 Classification des ciments phosphomagnésiens

Les ciments phosphomagnésiens sont des ciments de type acide-base mettant en jeu la réaction d'un phosphate et de l'oxyde de magnésium (Figure I-1). Cette famille de ciment se situe entre les céramiques et les ciments. Ce sont les deux principales classes de solides inorganiques. Les céramiques sont produites par la compaction de poudres et leur fusion à très haute température tandis que les ciments durcissent à température ambiante. De plus, les particules sont liées, dans le cas d'un ciment, par les forces de Van Der Waals tandis que, dans le cas des céramiques, il s'agit de liaisons ioniques ou covalentes. Les liaisons ioniques ou covalentes sont plus fortes que les liaisons de Van Der Waals ce qui explique les résistances mécaniques plus élevées des céramiques [1] (résistances en compression de l'ordre de $10^3 - 10^4$ MPa tandis que les ciments possèdent des résistances en compression de l'ordre de $10^1 - 10^2$ MPa [2]).

Les ciments acide-base sont à l'intersection entre les ciments et les céramiques, ce sont des matériaux fortement cristallins formés à température ambiante. Ils sont formés par la réaction chimique d'un composé acide et d'un composé alcalin qui se neutralisent chacun rapidement pour former une pâte de pH neutre qui fait prise rapidement. Ce type de matériaux est aussi appelé Céramique (ou Ciment) chimiquement lié : CBC (Chemically Bonded Ceramics (Cement)) en anglais ([1], [3]).

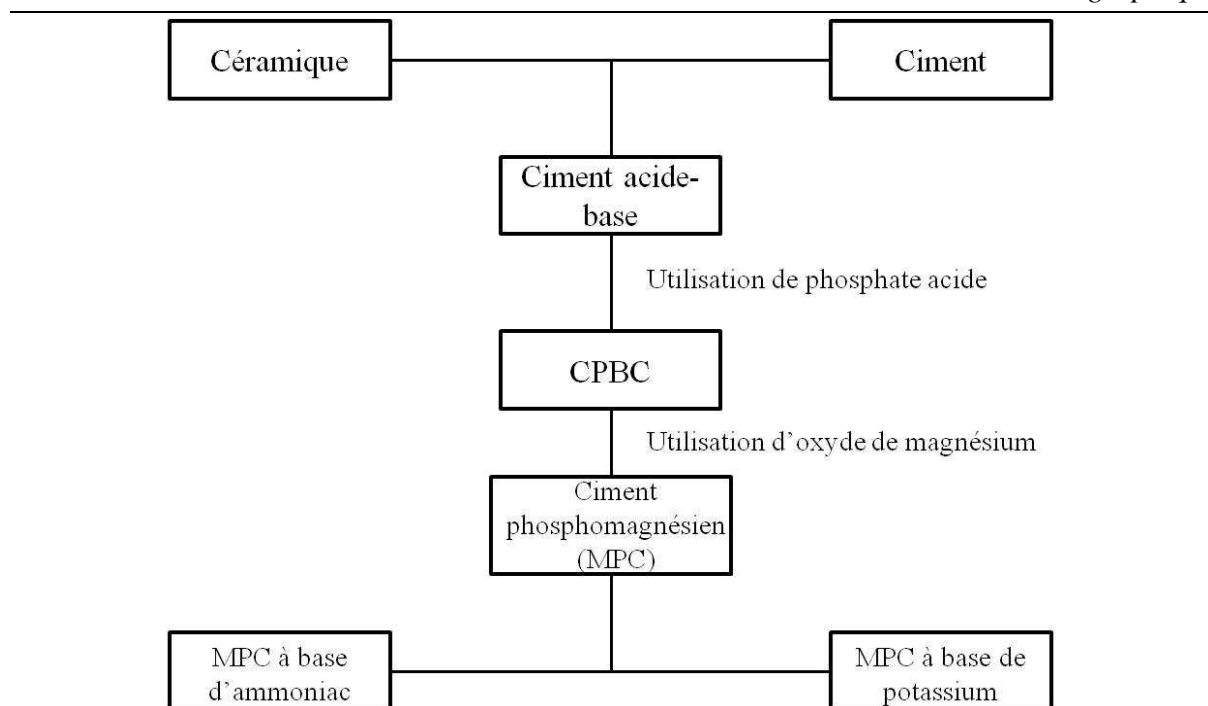


Figure I-1 : Classification des ciments phosphomagnésiens selon Solorzano [1]

Lorsque des phosphates sont utilisés pour former des ciments des CBCs, ils portent alors le nom de Chemically Bonded Phosphate Ceramics (ou CBPC)

I.2 Historique de l'invention des ciments phosphomagnésiens

I.2.1 Les ciments chimiques

Les ciments phosphomagnésiens sont des ciments inorganiques faisant partie de la famille des ciments activés par des acides. Ces ciments sont proches par leur composition des ciments Sorel, qui ont été développés en 1867 par Stanislas Sorel [4].

Les ciments Sorel sont des liants cimentaires à base de magnésie (MgO) et d'une solution de chlorure ou de sulfate de magnésium ($MgCl_2$ ou $MgSO_4$) formant un oxychlorure ou un oxysulfate de magnésium [5]. Ces ciments présentent plusieurs avantages [6], tels que :

- un développement rapide des propriétés mécaniques ;
- une bonne résistance au feu ;
- une faible conductivité thermique ;
- une bonne résistance à l'abrasion ;
- une très bonne résistance aux alcalins et aux huiles.

Ce type de ciment a été utilisé sous le nom de Terrazolith entre 1920 et 1950 pour la formation de planchers sans joints. La compagnie du Métropolitain de Paris a muni toutes ses voitures de Terrazolith, ce revêtement fut aussi employé pour tous les matériels roulant de la SNCF, des PTT, ... [6].

Cependant, ces ciments présentent un inconvénient majeur pour leur utilisation dans le génie civil, ils sont instables dans l'eau, notamment à cause de la nature des produits de réactions tels que la bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et les oxychlorures de magnésium ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) très solubles [7]. Ils possèdent par ailleurs une faible tenue aux cycles de gel-dégel [8].

I.2.2 Les ciments à liaison phosphate

En 1879, parallèlement à l'apparition des ciments Sorel, les phosphates font leur apparition dans les ciments dentaires avec un mélange à base de silice, d'alumine et d'une solution d'acide phosphorique contenant des cations (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} et Al^{3+}) [9 – 11].

Les ciments à base de phosphate résultent d'une réaction acide-base, entre un composé phosphate acide et un oxyde alcalin peu soluble. Le phosphate acide fourni lors de sa dissolution des anions phosphates et fait diminuer le pH de la solution. Cette diminution de pH va augmenter la solubilité du composé alcalin qui va légèrement se dissoudre et conduire à la formation d'un composé phosphaté neutre.

Les matériaux durcis obtenus entrent dans la catégorie des CBPCs (Chemically Bonded Phosphate Cement). Parmi les CBPCs les plus intéressants, on répertorie les ciments à base de phosphate de magnésium, de phosphate de zinc ou de phosphate de calcium [8] qui sont principalement utilisés pour des applications dentaires [9 – 11]. L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) est l'une des phases les plus connues des phosphates de calcium compte tenu de ses propriétés mécaniques intéressantes pour l'industrie biomédicale.

Les ciments au phosphate de zinc, utilisés comme ciments dentaires d'obturation, sont issus de la réaction entre l'acide phosphorique (H_3PO_4) liquide et l'oxyde de zinc (ZnO) en poudre qui forme divers produits hydratée [10].

La réaction de prise se déroule en trois étapes :



Le temps de prise est compris entre 2 minutes 30 et 8 minutes 30 selon la taille des grains de ZnO .

Le pH est acide au début de la réaction et tend vers un pH neutre avec l'avancement de la réaction (Figure I-2).

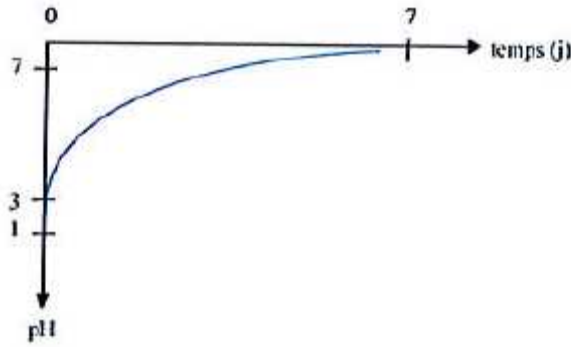


Figure I-2 : pH des ciments au phosphate de zinc selon [10]

Il est parfois ajouté entre 1,5 et 10% d'oxyde de magnésium (MgO) à la place du ZnO, le phosphate de magnésium ainsi formé contribuant à améliorer la résistance en compression de ces ciments [10].

I.2.3 L'apparition des ciments phosphomagnésiens

En faisant réagir l'oxyde de magnésium avec des phosphates solubles, on obtient une matrice ayant une très bonne résistance aux cycles d'humidification-séchage et aux cycles de gel-dégel. Par la suite, les phosphates de potassium et d'ammonium se sont révélés favoriser un développement rapide des résistances mécaniques [8].

Le terme de ciment phosphomagnésien a été défini en 1988 par Abdelrazig et al. [12] afin de simplifier la nomenclature. Il fait référence à une structure composée d'oxydes de magnésium n'ayant pas réagi, bloqués par des phosphates de magnésium hydratés.

Le premier ciment phosphomagnésien, obtenu par mélange d'un liquide phosphaté, d'une poudre de magnésie et d'un filler calcaire, a été développé aux États-Unis entre 1945 et 1947 pour réaliser des bétons projetés [11]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que ce type de ciment fut utilisé aux États-Unis comme matériau de réparation rapide des ouvrages en béton [13]. Le ciment phosphomagnésien est principalement utilisé pour des réparations de routes, de pistes d'aéroport et pour d'autres applications pour lesquelles, compte tenu des coûts conséquents d'un arrêt de l'activité, le développement très rapide des résistances mécaniques est très intéressant. Les performances des ciments phosphomagnésiens pour des réparations rapides sur des bétons endommagés sont similaires à celles des ciments à base de résines synthétiques, mais leur coût est jusqu'à 60% moins élevé [14]. Ce ciment est aussi utilisé pour des réparations routières dans des régions froides [15 – 17].

Argonne National Laboratory [18 – 22] a développé en 2002 un ciment à base de phosphate de potassium et d'oxyde de magnésium pour la stabilisation/solidification des déchets radioactifs. Les résultats obtenus se sont révélés très intéressants, à savoir une bonne encapsulation des déchets [20], un développement rapide des résistances en compression [18],

une faible perméabilité [21], de bonnes résistances à l'eau [22] et aux attaques acides [23], ainsi qu'une formulation facilement adaptable en fonction du type de déchets [24].

I.3 Nature des matériaux

Les ciments phosphomagnésiens sont issus d'une réaction acide-base entre un phosphate acide et l'oxyde de magnésium. Nous allons donner dans cette partie les différents composés pouvant entrer dans la formulation des ciments phosphomagnésiens ainsi que leur rôle. Les mécanismes réactionnels et les propriétés des ciments phosphomagnésiens seront abordés ensuite.

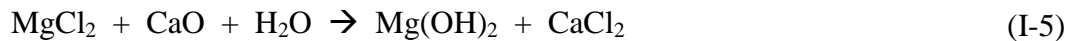
I.3.1 La base

Le composé basique est l'oxyde de magnésium (MgO), également appelé magnésie. Son groupe d'espace est de type (Fm3m) et sa surface est considérée comme basique.

La magnésie est généralement produite par calcination de la magnésite (MgCO₃) :



Il est aussi possible d'en produire à partir du chlorure de magnésium présent dans l'eau de mer ou dans les saumures souterraines. On précipite alors l'hydroxyde de magnésium par ajout de chaux à une saumure riche en magnésium :



La brucite (Mg(OH)₂) ainsi produite est calcinée afin d'obtenir de la magnésie.



Les utilisations de l'oxyde de magnésium sont diverses, de l'absorbant d'humidité à l'engrais en passant par les compléments alimentaires ou les briques réfractaires.

La basicité du MgO est due aux ions O²⁻ dont le nombre de covalence est inférieur à 6. Les défauts de structures (les marches et les coins) diminuent le nombre de covalence des ions O²⁻. Les coins offrent une covalence de 3, les marches et les terrasses respectivement de 4 et 5 (Figure I-3). Plus le nombre de covalences est faible plus le site est basique [25].

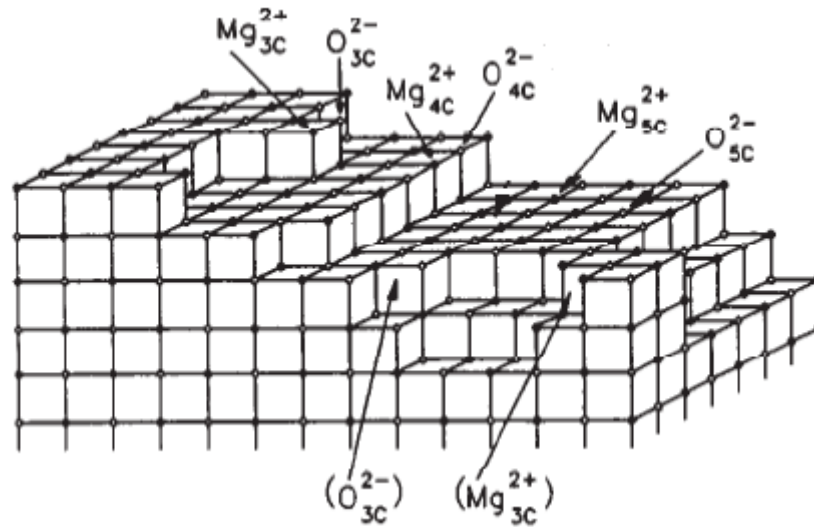
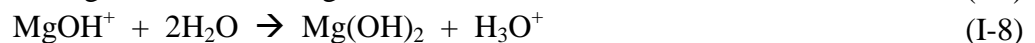


Figure I-3 : Covalence des ions en fonction des défauts de structure de MgO [25]

Il existe donc des sites d'adsorption acide à la surface de la magnésie qui sont des sites acides de Lewis issus de la coordination incomplète d'un ion Mg^{2+} . Cependant, le nombre de sites acides est beaucoup plus faible que celui des sites basiques, ainsi les ions H^+ sont facilement adsorbés sur la surface de MgO tandis que les ions OH^- forment des liaisons faibles avec la surface [26].

D'après Soudée [26], si l'adsorption de l'eau à la surface de la magnésie est plus lente sur les surfaces planes que sur les surfaces accidentées, cela vient du caractère basique des défauts de structure. Pour Scamehorn [27], l'adsorption de l'eau est exothermique et dégage entre 16,7 et 23,4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas d'une adsorption sur les sites de covalence 5 tandis qu'elle dégage 44,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un site de covalence 4 et 93,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un site de covalence 3. Cela tend à confirmer que les défauts de structures augmentent la réactivité du MgO.

La réaction de dissolution de la magnésie se déroule de la façon suivante [28] :



D'après Goniakowski [29], l'adsorption d'une molécule d'eau à la surface du MgO se fait par l'adsorption d'un ion H^+ et d'un ion OH^- sur deux atomes voisins ce qui coïncide avec la formation de $MgOH^+$ et OH^- décrite ci-dessus. La dissociation du MgO nécessite donc 3 molécules d'eau bien qu'elle n'en consomme qu'une.

I.3.2 Les acides

Les composés acides utilisés pour former les ciments phosphomagnésiens sont généralement des sels ou des dérivés d'acide phosphorique. Le Tableau I-1 recense les différentes sources d'acides utilisées avec le MgO ainsi que les applications et les observations qui ont été faites sur les différents mélanges.

Tableau I-1 : Ciments phosphomagnésiens obtenus par réaction sur MgO de différents dérivés d'acide phosphorique

Nom de l'acide	Formule chimique	Phases observées lors de la réaction avec MgO	Applications	Observations
Acide phosphorique ([26][30])	H ₃ PO ₄	Mg(H ₂ PO ₄) ₂ .2H ₂ O	Très limitées	La phase principale est soluble dans l'eau
Phosphate diammoniacal [31]	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Struvite (MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O)	Réfractaire	Dégagement d'ammoniac
Polyphosphate d'ammonium [5]	(NH ₄) ₃ HP ₂ O ₇	Struvite	Fertilisants agricoles	Dégagement d'ammoniac
Phosphate de sodium [26]	NaH ₂ PO ₄	Aucune phase cristalline observée	Ciment dentaire	Très réactif
Phosphate d'aluminium [32]	Al(H ₂ PO ₄) ₃	Berlinite (AlPO ₄), Newberyite (MgHPO ₄ .3H ₂ O)	Ciment dentaire	Ciment possédant des résistances moyennes
di-hydrogénophosphate d'ammonium [26]	NH ₄ H ₂ PO ₄	Struvite (MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O)	Réparation routière	Dégagement d'ammoniac
di-hydrogénophosphate de potassium ([26], [30])	KH ₂ PO ₄	k-struvite (MgKPO ₄ .6H ₂ O)	Stabilisation des déchets	Composé isostructural à la struvite

Le ciment phosphomagnésien à base de phosphate monoammoniacal (NH₄H₂PO₄) est le ciment phosphomagnésien le plus utilisé. La principale phase observée après réaction est la struvite (MgNH₄PO₄.6H₂O). Ce type de ciment a trouvé de nombreuses applications dans le domaine des réparations routières, bien qu'il dégage de l'ammoniac lors de la réaction de formation de la struvite [26]. De plus, la chaleur dégagée par le ciment est importante (451 kJ/mol).

Le ciment à base de dihydrophosphate de potassium (KH₂PO₄) possède des avantages par rapport à l'utilisation de phosphate monoammoniacal dans une optique de

stabilisation/solidification des déchets radioactifs. Outre le fait qu'il n'y a pas de dégagement d'ammoniac, la chaleur émise lors de la réaction avec le MgO est plus faible pour KH_2PO_4 que pour $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, respectivement 368 kJ/mol contre 451 kJ/mol (cf. Annexe I-1).

I.3.3 L'eau de gâchage

L'eau assure en premier lieu un milieu réactionnel dans lequel le phosphate acide va pouvoir se dissoudre et réagir avec l'oxyde de magnésium. La maniabilité de la pâte est aussi assurée par la quantité d'eau de gâchage qui doit donc aussi être suffisante pour assurer la fluidité de la pâte et la formation des hydrates. Cependant de la même manière que pour le ciment Portland, l'eau de gâchage influence les performances mécaniques des liants phosphomagnésiens via la création de porosité [33].

I.3.4 Les retardateurs de prise

Les ciments phosphomagnésiens sont des ciments à prise rapide et généralement l'utilisation d'un retardateur de prise est nécessaire. Parmi les retardateurs les plus fréquemment utilisés figure un certain nombre de composés à base de bore notamment le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et l'acide borique (H_3BO_3) [34].

On utilise aussi des composés qui vont venir inhiber les sites réactifs de la magnésie formant des complexes ou des chélates avec les ions Mg^{2+} , notamment le chlorure de sodium [34], l'acide tartrique [35], l'acide citrique [35], le citrate de sodium [36] et l'oxalate de sodium [36].

I.3.4.1 Les composés à base de bore

Stierli et al. [37], font la première mention concernant l'utilisation d'un composé boraté avec les ciments phosphomagnésiens. Ils notent la réduction de l'exothermie de la réaction ainsi qu'un retard de prise. Sugama et Kukacka [5] proposent une explication de l'effet d'un composé boraté, notamment le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sur les ciments phosphomagnésiens à base de phosphate monoammoniacal. Pour Sugama et Kukacka, le borax se dissout très rapidement au contact de l'eau et du phosphate monoammoniacal. Ensuite les ions $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ s'adsorbent à la surface des grains de MgO et forment un film protecteur autour des grains qui va retarder le contact entre les ions PO_4^{2-} se trouvant en solution et la surface de la magnésie. Cependant, les auteurs ne parviennent pas à identifier le film en question. Il faudra attendre les travaux de Sarkar [38] et Sengupta et al. [39] pour que ce film soit identifié comme étant un film de lünebergite ($\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Figure I-4).

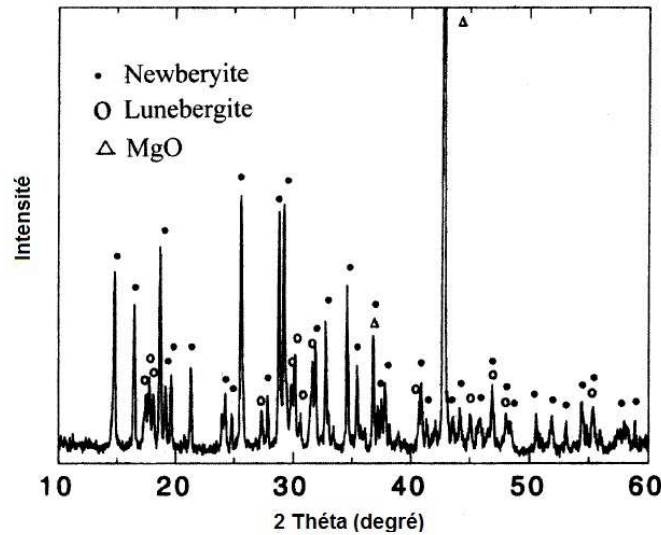


Figure I-4 : Mise en évidence de l'existence de la lunebergite [39]

L'acide borique (H_3BO_3) et le di-sodium tétraborate décahydrate ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ou borax) sont les retardateurs de prise les plus couramment utilisés avec les ciments phosphomagnésiens ([40 – 45]). Hall et al. [41] ont étudié leur influence sur les ciments phosphomagnésiens. Les auteurs constatent un effet similaire pour les deux dérivés boratés avec une augmentation du temps de prise ainsi qu'une diminution de la température maximale atteinte lors de la réaction du MgO avec du phosphate diacide d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$).

Cependant de nombreux auteurs ([3], [42], [43]) utilisent le borax comme retardateur de prise plutôt que l'acide borique. En effet le borax, contrairement à l'acide borique, est un composé basique et sa dissolution provoque donc une élévation du pH (Figure I-5). Cette diminution de l'acidité contribue à réduire la quantité de MgO qui va pouvoir passer en solution et la prise sera plus lente. Cette influence sur le pH est l'un des effets retardants du borax.

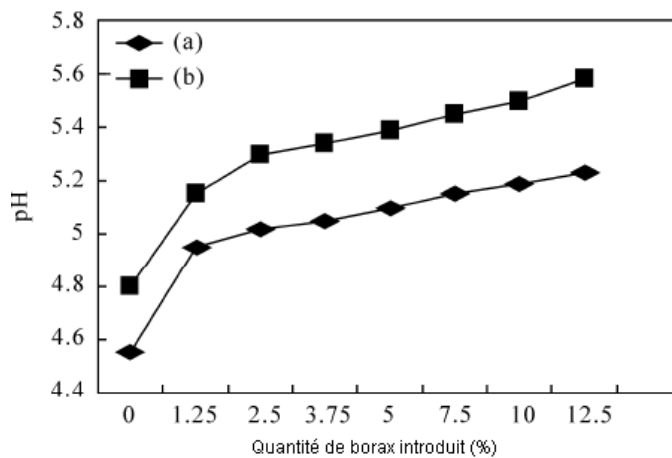
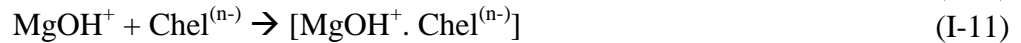


Figure I-5 : pH en fonction du pourcentage de borax présent dans (a) le mélange phosphate + borax + eau et (b) la pâte de ciment phosphomagnésien [44]

I.3.4.2 Les chélateurs

La dissociation du MgO dans l'eau s'accompagne dans un premier temps d'une protonation de sa surface. Les ions (anions) chélateurs vont donc pouvoir s'adsorber à la surface de la magnésie et inhiber sa dissolution [45] :



Les chélateurs comme l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), l'acide tartrique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ou l'acide éthylène diamine tétraacétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ou EDTA) font partie des produits les plus utilisés dans le cadre de l'inhibition de l'hydratation du MgO.

Une faible quantité d'acide citrique (3%) permet de diminuer le nombre de sites actifs à la surface des molécules de MgO donc de diminuer le passage en solution des ions Mg^{2+} . L'acide citrique inhibe le CaO de la même manière que le MgO, s'adsorbant sur les sites actifs et augmentant le temps de prise du ciment Portland (Figure I-6).

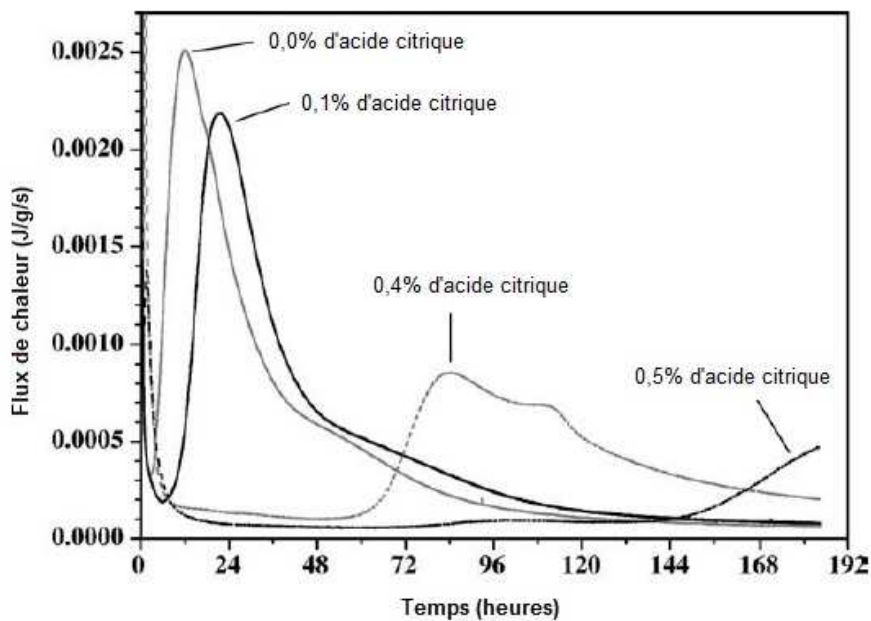


Figure I-6 : Courbes de chaleur du ciment Portland pour différent ajout d'acide citrique [46]

Hall et al. [41], font mention de l'utilisation du sodium tripolyphosphate ou STPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) pour retarder la prise du ciment phosphomagnésien, cependant l'efficacité de ce composé est jugée moindre par les auteurs en raison des problèmes de solubilités du STPP dans une solution concentrée en phosphate.

I.4 Réactions de formation des ciments phosphomagnésiens

I.4.1 Le ciment à base de phosphate monoammoniacal

Comme nous l'avons déjà indiqué, le ciment phosphomagnésien, formé par la réaction du phosphate monoammoniacal et de l'oxyde de magnésium, a été très utilisé aux États-Unis dans le cadre de réparations routières pour lesquelles le développement rapide des résistances présente un avantage.

D'après Abdelrazig [47], le produit principal issu de la réaction entre l'oxyde de magnésium et le dihydrogénophosphate d'ammonium est la struvite :



La réaction de formation de la struvite est fortement exothermique (451 kJ/mol) et Soudée rapporte qu'il est possible sur certains mélanges d'atteindre une température de l'ordre de 100°C sur des échantillons de seulement 100 grammes [26].

Certains auteurs ont aussi constaté la présence de schertelite ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de dittmarite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ([12], [47], [48]). Pour Abdelrazig [47], la schertelite est une phase intermédiaire de la struvite. La dittmarite est susceptible d'apparaître dans les systèmes très exothermiques ou contenant très peu d'eau. Des mécanismes réactionnels ont été proposés par Abdelrazig et al. (Figure I-7).

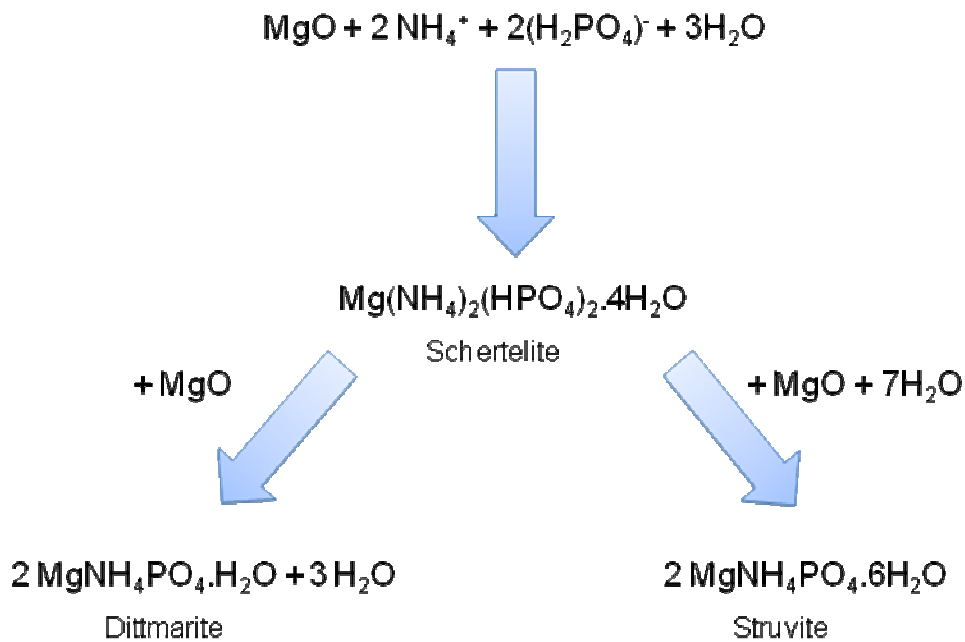


Figure I-7 : Schéma de formation de la struvite et de ses sous produits [47]

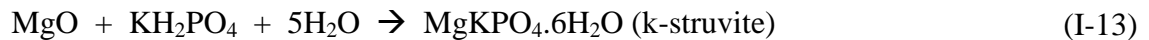
La schertelite apparait donc comme une phase intermédiaire qui peut, en fonction des conditions d'hydratation, se transformer en struvite ou en dittmarite si l'hydratation est insuffisante. Il arrive aussi qu'avec un excès d'eau et à température élevée la struvite se transforme en bobierite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [48].

Certains auteurs ([48], [49], [50]) font mention de la newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Son apparition semble se produire sous certaines conditions de pH (< 6).

I.4.2 Le ciment à base de dihydrophosphate de potassium

Les ciments phosphomagnésiens à base de dihydrophosphate de potassium ne dégagent pas d'ammoniac lors de la prise et la réaction de formation de la k-struvite est moins exothermique (368 kJ/mol) que celle de la formation de la struvite.

Le produit de la réaction entre le dihydrophosphate de potassium et l'oxyde de magnésium est appelé k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou MKP) :



La structure de la k-struvite consiste en un groupement $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ octaédrique, un groupement PO_4^{3-} tétraédrique et un groupement K^+ liés ensemble par un réseau de liaisons hydrogènes. Cette structure est similaire à celle de la struvite, les deux composés appartenant à la même famille de cristaux dont la formule générale est $\text{MgXPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{X} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Ti}, \text{Rb}$.

Il a été observé la présence de newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) qui est parfois citée comme phase secondaire [50], [51]. La phosphorröslerite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et le $\text{Mg}_2\text{HK}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ont également été cités comme produits intermédiaires par Qiao [30].

I.5 Structure et morphologie des hydrates observés dans les ciments phosphomagnésiens

Le Tableau I-2 présente la correspondance entre les noms et les formules des différents composés à base de phosphate et de magnésium cités dans la suite de ce chapitre.

Tableau I-2 : Noms et formules de composés phosphomagnésiens

Nom du composé	Formule
Struvite	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
k-struvite	$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$
Dittmarite	$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$
Schertelite	$Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Newberyite	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
Phosphorösslerite	$MgHPO_4 \cdot 7H_2O$
Hydrogène diphosphate de potassium dimagnésium penta-hydrate	$Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$

I.5.1 La struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)

Il s'agit du produit principal formé par la réaction du MgO et du $NH_4H_2PO_4$. Les cristaux de struvite ont été observés pour la première fois dans les égouts de Hambourg en 1845 par H.C.G. Von Struve [52].

La structure de la struvite consiste en un groupement des trois unités structurales suivantes : des groupements octaédriques $Mg(H_2O)_6^{2+}$, des groupements tétraédriques PO_4^{3-} et des groupements NH_4^+ liés ensemble par un réseau de liaisons hydrogènes (Figure I-8).

La struvite cristallise dans un réseau orthorhombique dont les paramètres de maille sont $a = 6,941 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 6,137 \pm 0,002 \text{ \AA}$ et $c = 11,199 \pm 0,004 \text{ \AA}$ [53]. Le groupe d'espace de la struvite est $Pmm2_1$.

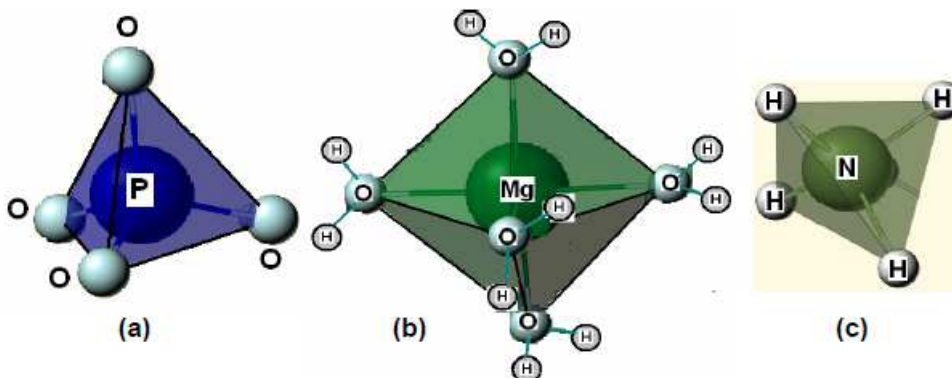


Figure I-8 : Unités structurales de la struvite [54]

Les cristaux de struvite présentent une morphologie allongée en forme de petits bâtonnets suivant l'axe c (Figure I-9a). Il existe différents types de morphologies pour les cristaux de struvite. En effet d'après Abdelrazig et al. [47], les cristaux adoptent une forme de plaquettes hexagonales et épaisses (Figure I-9b) en présence de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ utilisé comme retardateur de prise.

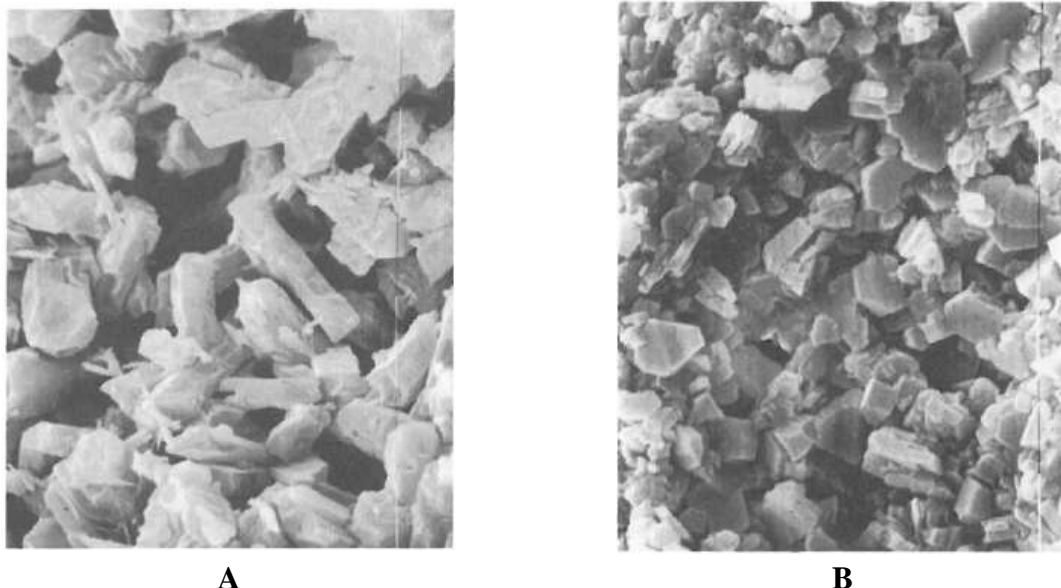


Figure I-9 : (a) Images MEB des cristaux de struvite sans retardateur de prise et (b) avec retardateur de prise [47]

Pour Abbona et al. [55], la forme des cristaux de struvite dépend de plusieurs paramètres tels que la sursaturation de la solution, la présence d'impureté et le pH de la solution. Abbona et al. ont observé différentes morphologies de cristaux de struvite en fonction des conditions de sursaturation et de pH de la solution (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Morphologie des cristaux en fonction des conditions de sursaturation et de pH de la solution (d'après Abbona et al [55])

Sursaturation de la solution	pH	Morphologie des cristaux de struvite
Très forte sursaturation	$\text{pH} > 8$	Forme dendritique
Forte sursaturation	$\text{pH} \approx 7$	Forme lamellaire
Solution sursaturé	$\text{pH} \approx 6,7$	Forme moins lamellaire et plus allongée
Faible sursaturation	$6,1 < \text{pH} < 6,5$	Forme prismatique (allongé)

D'après la Figure I-10, en fonction des conditions externes, la struvite peut se transformer en newberyite (température ambiante, excès de MgO) ou en bobierite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (chaleur et excès d'eau). Buj et al. [21] reportent la présence de bobierite lorsque le rapport E/C est très important ($\text{E/C} > 0,4$) tandis que la transformation de la struvite en newberyite nécessite des conditions de sursaturation précises dépendant de la concentration initiale des réactifs [49].

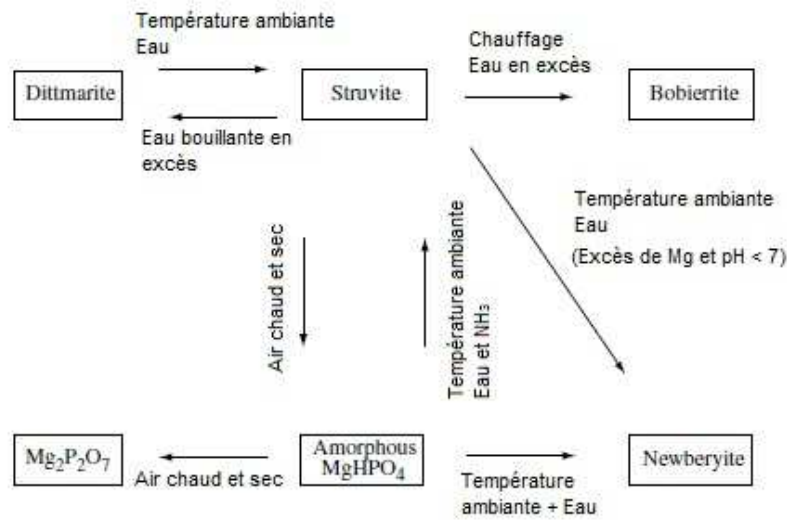


Figure I-10 : Les divers mécanismes de transformation possible de la struvite [48]

- Identification de la struvite :

D'après la Figure I-10 la struvite va, sous l'effet de la température, se décomposer en newberyite amorphe (MgHPO₄) qui elle-même peut se décomposer dans les mêmes conditions en pyrophosphate (Mg₂P₂O₇). Ces décompositions sont caractéristiques de la struvite et permettent de l'identifier à partir d'analyses thermogravimétriques (Figure I-11).

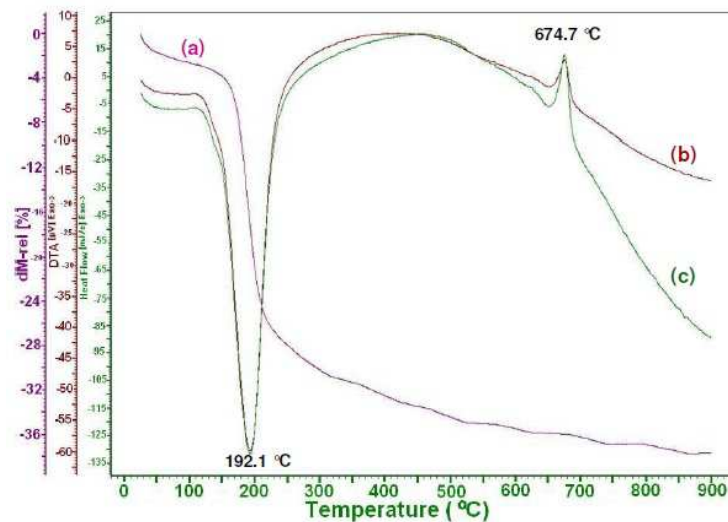
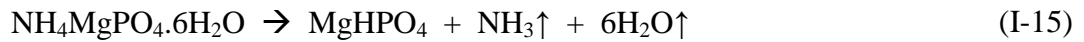


Figure I-11 : Courbe ATG (a), courbe ATD (b) et profil DSC (c) de cristaux de struvite [54]

D'après Chauchan [54] la perte de masse théorique à 900°C est de 37,6% et elle est principalement due à la perte d'ammoniac et d'eau de cristallisation durant la montée en température. Toujours d'après cet auteur, à la suite de la déshydratation une partie de la struvite va se décomposer en newberyite anhydre (MgHPO₄) selon l'équation :



Cependant, ce comportement est lié à la rampe de température appliquée lors de l'analyse, pour Chauchan elle est de 15°C/min, tandis que pour Bhuiyan et al. [48] la rampe de température est plus faible (1°C/min). Lorsque la cinétique de montée en température est plus lente, les auteurs observent alors une décomposition totale de la struvite en newberyite amorphe associée à une perte de masse de 51% :



Pour une rampe de température de 1°C/min le pic endothermique est situé à 104°C, tandis que pour une rampe de 20°C/min le pic est situé à 190°C mettant ainsi en évidence la forte influence de la rampe de température sur la position du pic endothermique. La rampe de température appliquée dans le cas de nos analyses ATG est de 10°/min.

Le pic endothermique observé à 192,1°C par Chauhan correspond à la déshydratation de la struvite et à sa transformation en newberyite.

La décomposition de la struvite mène à la formation de la newberyite, cependant celle-ci va se décomposer aux alentours de 200°C en pyrophosphate amorphe ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ([56], [57]). Il est à noter que cette décomposition est généralement associée à un petit pic exothermique correspondant à la perte d'un H_2O .



Le pyrophosphate amorphe va cristalliser aux alentours de 600°C [57], (ici à 674,7°C) il s'agit d'une transformation sans perte de masse ce qui peut être liée soit à une transition de phase soit à une cristallisation ([54] [58]).

I.5.2 La k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

La structure (Figure I-12a) et la morphologie (Figure I-12b) des cristaux de k-struvite sont similaires à celles des cristaux de struvite. La k-struvite est un isostructural à la struvite avec le remplacement de l'ion NH_4^+ par l'ion K^+ ([50], [53]). Le remplacement de cet ion est possible, car les rayons ioniques de K^+ (1,33Å) et de NH_4^+ (1,43Å) sont quasi identiques [59].



Figure I-12 : (a) Structure d'un cristal de k-struvite, projeté le long de l'axe [010] et montrant les liaisons hydrogène [51]; (b) Image MEB de cristaux de k-struvite [40]

Les cristaux de k-struvite doivent leur forme de bâtonnets à une elongation suivant l'axe c (Figure I-13). Le réseau est orthorhombique avec des paramètres de maille qui sont $a = 6,903 \text{ \AA}$, $b = 6,174 \text{ \AA}$ et $c = 11,146 \text{ \AA}$ [51]. Le groupe d'espace de la struvite est $Pmm2_1$.

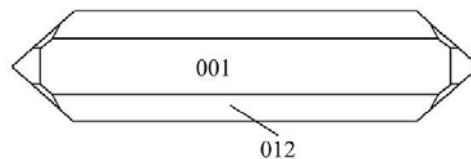


Figure I-13 : Morphologie de la k-struvite [51]

Identification de la k-struvite : Chauchan, Vyas et Joshi [60] ont procédé à la caractérisation de cristaux de k-struvite par analyse thermogravimétrique (Figure I-14).

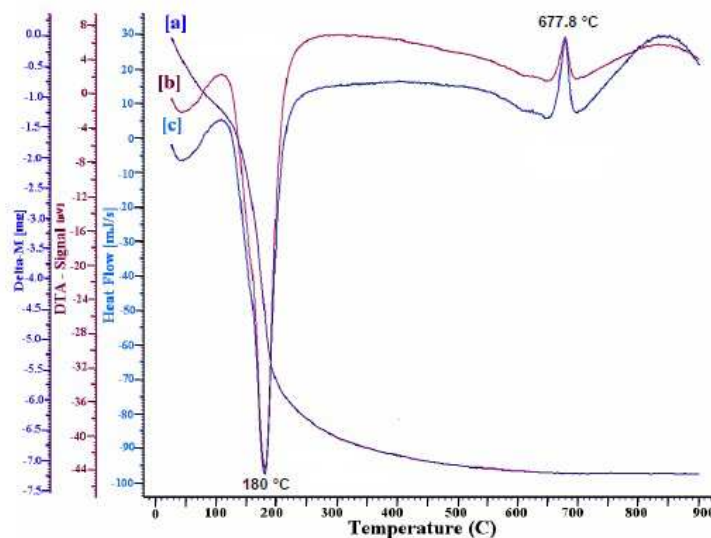


Figure I-14 : Diagramme ATG/ATD et profil DSC de cristaux de k-struvite [60]

Les auteurs ont observé que la k-struvite se déshydrate et se décompose entre 75 et 600°C, sa masse diminue de 36% et ensuite reste constante pendant le reste de l'analyse (Figure I-14). La perte de masse avant 100°C est imputée à la perte d'eau non liée chimiquement.

L'analyse différentielle révèle un pic endothermique à 180°C qui est vraisemblablement dû à la libération de l'eau liée, la k-struvite obtenue au-dessus de cette température étant anhydre :



Entre 650 et 900°C, le composé est stable. Chauchan, Vyas et Joshi [60] ont aussi relevé deux pics exothermiques, l'un moyen à 110°C et l'autre fort à 670°C. Ils ne proposent pas d'explication pour le premier pic mais ils attribuent le second pic à une transition de phase à haute température. Dans le cas de la newberyite (MgHPO_4) nous avons vu que ce pic correspond à la cristallisation du pyrophosphate ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

I.5.3 La dittmarite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

La dittmarite est chimiquement proche de la struvite. Elle est obtenue en laboratoire à partir de la struvite maintenue dans bouillante (entre 80 et 150°C en fonction de la cristallinité, de la taille des cristaux de struvite) ([48], [61]).

Les cristaux de dittmarite sont aisément reconnaissables à leur forme plate et carrée (Figure I-15).



Figure I-15 : Image MEB des cristaux de dittmarite [47]

La dittmarite cristallise dans un réseau orthorhombique avec des paramètres de maille qui sont $a = 5,611 \text{ \AA}$, $b = 8,767 \text{ \AA}$ et $c = 4,796 \text{ \AA}$ [62].

I.5.4 La schertelite ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Les cristaux de schertelite ressemblent généralement à des baguettes épaisses et allongées avec des angles saillants. Mais en présence de STPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), les cristaux tendent à devenir tabulaires et à former des plaquettes. Cette morphologie similaire à la struvite les rend très difficilement dissociables des cristaux de struvite par observation au microscope électronique [47]. La schertelite est un produit intermédiaire et n'est détectée que pendant les premières heures de la réaction. Son apparition est favorisée par une forte concentration en ammonium [12].

La schertelite cristallise dans un réseau orthorhombique avec des paramètres de mailles qui sont $a = 11,47 \text{ \AA}$, $b = 23,63 \text{ \AA}$ et $c = 8,62 \text{ \AA}$ [63].

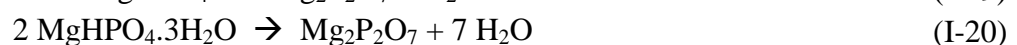
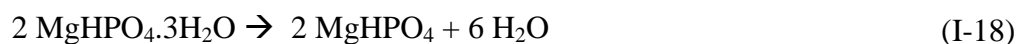
I.5.5 La newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

La newberyite précipite dans un système orthorhombique et possède les paramètres cellulaires suivants : $a = 10,20 - 10,24 \text{ \AA}$, $b = 10,68 - 10,74 \text{ \AA}$ et $c = 9,99 - 10,02 \text{ \AA}$ [64].

La newberyite est susceptible de précipiter simultanément avec la struvite lorsque les concentrations en réactifs sont proches des valeurs stœchiométriques [65]. La newberyite se forme préférentiellement pour des concentrations élevées en Mg^{2+} ou à faible pH.

Il arrive aussi que la newberyite se substitue totalement à la struvite. En effet, la formation de la struvite ne dépend pas uniquement de la sursaturation de la solution, mais aussi de l'activité chimique des molécules de NH_3 . Lorsque l'activité chimique de NH_3 est faible alors la struvite devient métastable. Dans un premier temps, elle va précipiter entraînant une diminution de pH. Cette diminution de pH va amener la solution dans la zone de précipitation préférentielle de la newberyite qui va entraîner une nouvelle diminution du pH. La précipitation de la newberyite consomme suffisamment d'ions Mg^{2+} et PO_4^{2-} pour que la solution soit alors sous-saturée vis-à-vis de la struvite qui va donc se dissoudre pour fournir des ions. Grâce à l'apport d'ions la newberyite va continuer à précipiter tandis que la struvite va totalement se dissoudre ([48], [49], [65]).

D'après Mesikova, Sulcova et Trojan [66], la décomposition thermique de la newberyite mène à la formation dans un premier temps de newberyite anhydre (I-18) puis de pyrophosphate ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) entre 320 et 600°C (I-19).



Lors de l'analyse thermique de la newberyite (Figure I-16), les auteurs notent un premier pic endothermique aux alentours de 210°C associé à une perte de masse de 31,5%, ce qui correspond à la perte de 3 molécules d'eau de constitution (I-18). La seconde perte de masse

est de 4,16% ce qui correspond à la perte d'1/2 molécule d'eau de constitution, elle est repérable par un très petit pic endothermique à 509°C (I-19).

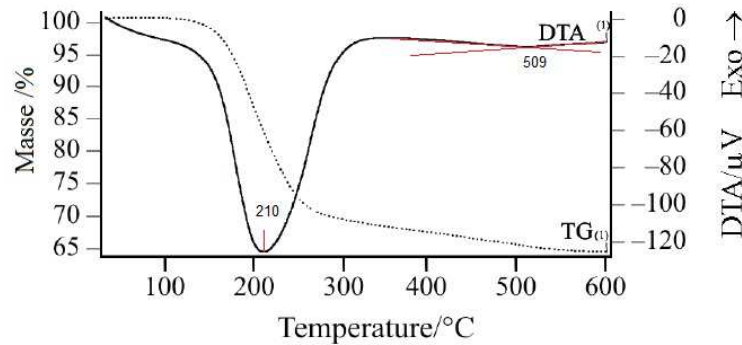


Figure I-16 : Courbe ATG/ATD de la décomposition thermique de la newberyite [66]

La décomposition thermique de la newberyite en pyrophosphate ($Mg_2P_2O_7$) entre 400 et 600°C, associée à une perte de masse théorique de 4,16%, est caractéristique. C'est un moyen efficace pour caractériser la présence de newberyite.

I.5.6 Phosphorrösslerite ($MgHPO_4 \cdot 7H_2O$)

La phosphorrösslerite est un isostructural de la rösslerite ($MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$) [67]. Il cristallise dans un système monoclinique et possède les paramètres cellulaires suivants : $a = 11,32\text{Å}$, $b = 25,36\text{Å}$, $c = 6,57\text{Å}$ et $\beta = 95^\circ 11'$ [64].

Sa formule structurale est $[Mg(H_2O)_6][PO_3(OH)](H_2O)$. Le groupement octaédrique $Mg(H_2O)_6$ est lié par des liaisons hydrogènes au groupement PO_4 , un H_2O interstitiel est maintenu dans la structure par des liaisons hydrogènes.

La phosphorrösslerite ($MgHPO_4 \cdot 7H_2O$) est instable à l'air libre, en effet au contact de l'air elle s'altère et se transforme en newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) en perdant quatre molécules de H_2O .

I.6 Mécanismes de prise des ciments phosphomagnésiens

Le mécanisme de prise des ciments phosphomagnésiens est mal connu et plusieurs hypothèses ont été proposées :

- Un mécanisme de nucléation hétérogène : la formation des cristaux a lieu, de manière homogène, à la surface des grains de MgO. Cette couche d'hydrates amorphes formée à la surface du MgO sert de nucleus lors de la cristallisation de la struvite ([5], [26], [40], [68]).
- Un mécanisme de nucléation homogène : La formation des cristaux a lieu lorsque le milieu réactionnel est suffisamment saturé. Il y a alors émergence de germes et cristallisation ([12], [20], [3]).

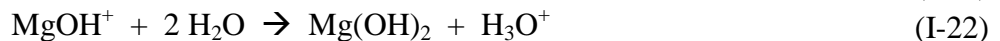
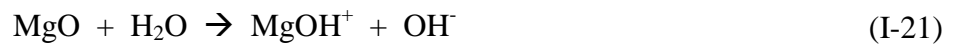
- Un mécanisme de précipitation/dissolution multiple : Pour Qiao [30], la formation de la k-struvite passe par la précipitation-dissolution de deux composés avant de précipiter.

Soudée [68], Wagh [3] et Qiao [30] ont décrit ces différents mécanismes en détail.

I.6.1 Mécanisme de prise d'un ciment phosphomagnésien par nucléation hétérogène

Soudée et Péra [68] ont proposé un mécanisme pour expliquer la nucléation de la struvite lors de la réaction du phosphate monoammoniacal avec l'oxyde de magnésium. Ce mécanisme par étapes est le suivant :

1. Dans un premier temps, le phosphate monoammoniacal passe rapidement en solution jusqu'à la saturation.
2. La solution saturée en phosphate est acide, la magnésie va alors pouvoir se dissocier.



Les ions Mg^{2+} passent en solution accompagnés de 2 ions OH^- ce qui entraîne une remontée du pH (Figure I-17a et Figure I-17b).

3. Les ions Mg^{2+} vont former un complexe avec six molécules d'eau : $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Ce complexe peut se substituer aux molécules d'eau et s'adsorber à la surface de la magnésie.
4. Malgré une faible probabilité de substitution, les complexes $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ finissent par se trouver proches les uns des autres et ces groupements servent de points de départ à la cristallisation. Lorsque les complexes sont très rapprochés, une co-adsorption d'ions négatifs (phosphates) a lieu pour limiter les forces de répulsions. De plus, une partie des molécules d'eau sont physisorbées sur la surface sans entraîner une dissociation, car le pH remonte et la réaction acide base est de moins en moins forte.
5. D'après Soudée [26], la présence de HPO_4^{2-} et de NH_4^+ explique la formation de schertelite $((\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Celle-ci cristallise en petite quantité, car le degré de recouvrement de la magnésie par les complexes $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est encore faible et les endroits où la croissance cristalline peut se développer sont encore peu nombreux. De plus, à faible pH le mouillage de la magnésie peut encore se faire de façon non dissociative ce qui pourrait expliquer la présence de complexes $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ auxquels se lieraient deux tétraèdres HPO_4^{2-} .

Cependant, il est à noter que la forme HPO_4^{2-} est très minoritaire dans l'intervalle de pH 2 à 6 (Figure I-18), intervalle de pH dans lequel Soudée situe l'initialisation de la cristallisation (Figure I-19). Il est donc probable que la faible quantité de schertelite formée soit aussi due à la faible quantité d'ions HPO_4^{2-} présents à pH acide.

6. Toujours selon Soudée [26], avec la remontée du pH des ions PO_4^{3-} vont apparaître en solution et réagir avec les complexes $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et les groupements NH_4^+ pour former de la struvite (Figure I-17d).

La réaction de cristallisation est exothermique et le dégagement de chaleur va accélérer la cinétique de la réaction et de plus en plus de magnésie va passer en solution.

Lors de la dissociation de la magnésie des ions OH^- se forment. Cependant, malgré cet apport, le pH reste constant (pH 5), car la consommation des ions PO_4^{3-} lors de la formation de la struvite force le système à produire des ions H^+ pour maintenir l'équilibre existant entre les différentes formes d'ions phosphate présents dans la solution.

7. Lorsque toutes les surfaces de la magnésie sont recouvertes, par les complexes $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et les ions phosphate ou par des cristaux de struvite, la magnésie ne peut plus se dissocier et la réaction prend fin en consommant les derniers complexes en solution.

Les cristaux de struvite finissent par s'orienter et améliorent la cristallinité, ce qui peut expliquer l'évolution des résistances jusqu'à 28 jours alors que les réactions chimiques sont terminées après de quelques heures.

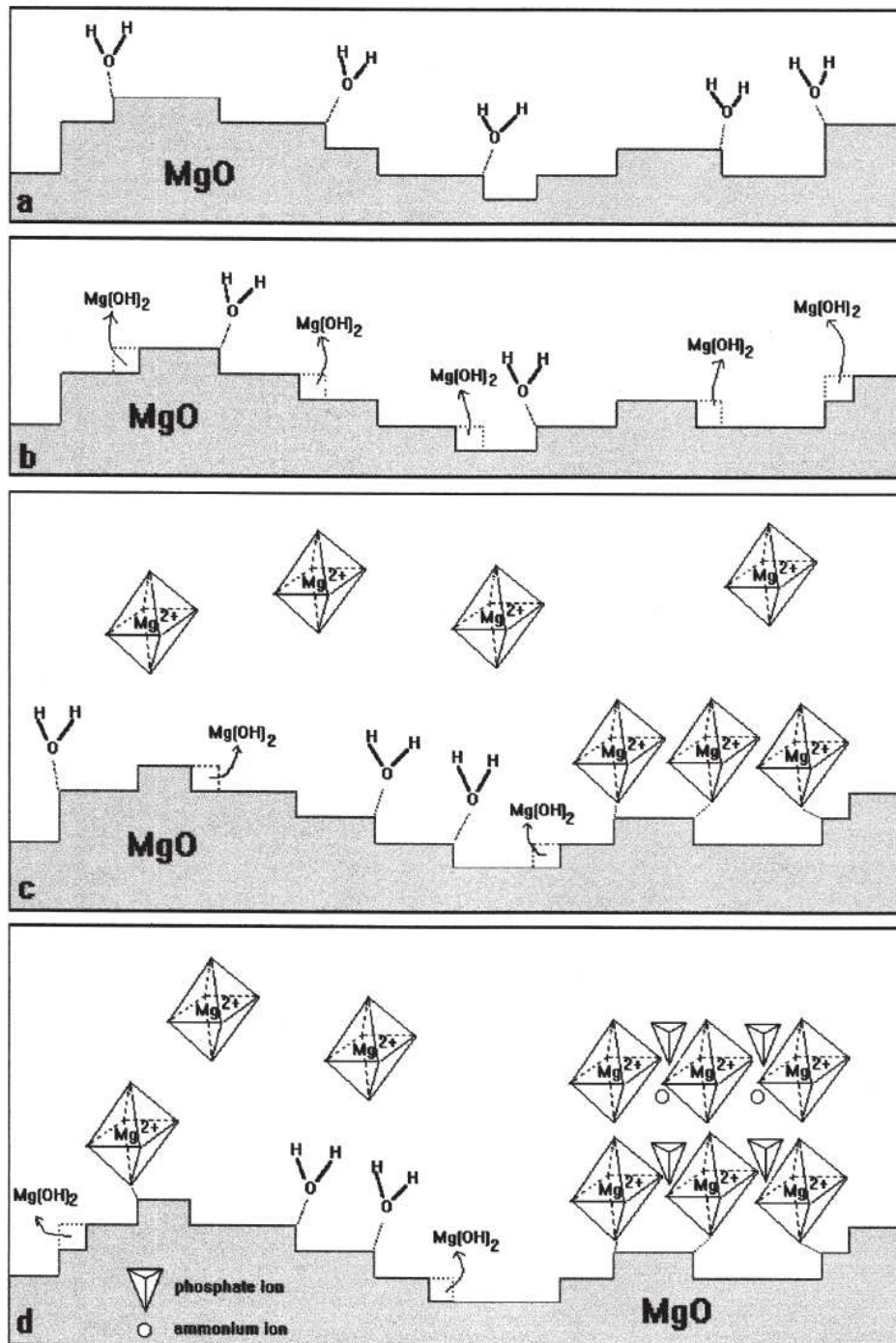


Figure I-17 : Dissolution du MgO et développement des cristaux de struvite [68]

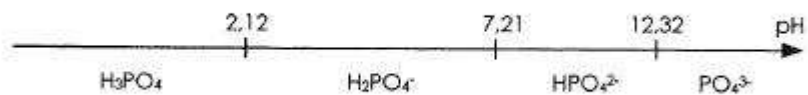


Figure I-18 : Diagramme de prédominance des espèces phosphate en fonction du pH

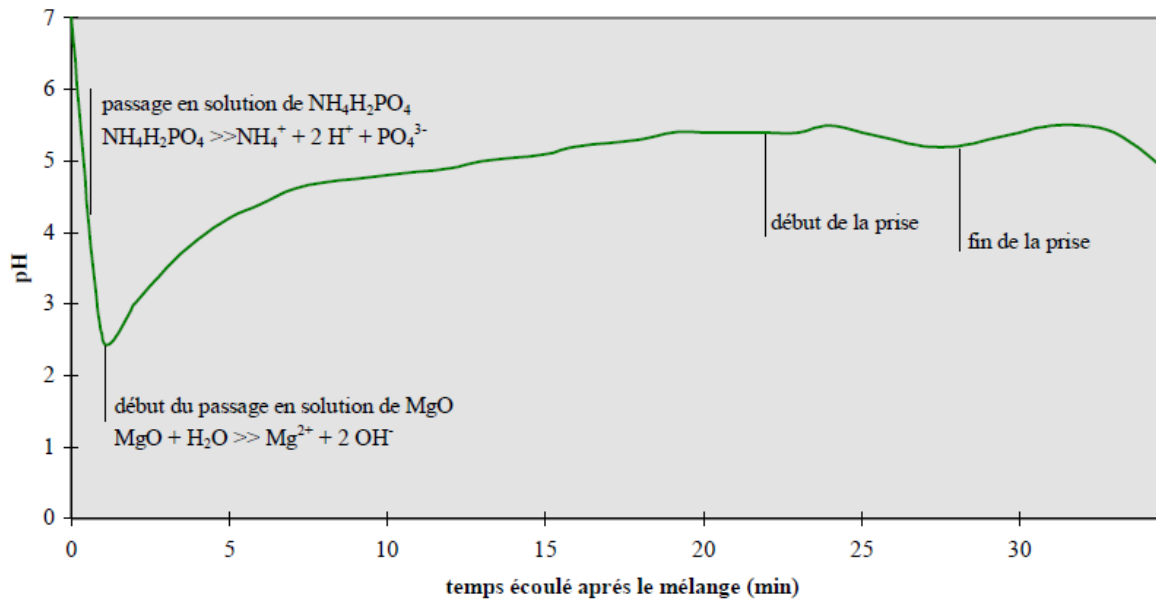


Figure I-19 : Evolution du pH au cours de la prise du ciment phosphomagnésien [68]

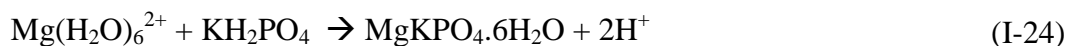
Le mécanisme proposé par Soudée est donc un mécanisme topo-chimique, mais contrairement à ce qu'avancent Sugama et Kukacka [5] et Chau et al. [40] le mécanisme met en jeu une réaction de dissociation de l'oxyde de magnésium dans l'eau et la formation d'un complexe $Mg(H_2O)_6^{2+}$ qui va s'adsorber à la surface de la magnésie plutôt qu'une attaque directe du phosphate sur la surface du MgO. Ce sont les molécules d'eau, coordonnées ou non à un ion magnésium, qui réagissent avec les sites basiques de l'oxyde de magnésium.

I.6.2 Mécanisme de prise d'un ciment phosphomagnésien par nucléation homogène

Wagh [3] propose un mécanisme de prise pour le ciment à base de dihydrogénophosphate de potassium :

1. Le MgO va se dissoudre lentement au contact de la solution acide et libérer des ions Mg^{2+} (Figure I-20a). Les ions magnésium vont alors réagir avec les molécules d'eau pour former des « aquasols » chargés positivement : $Mg(H_2O)_6^{2+}$ (Figure I-20b).
2. De plus en plus « d'aquasols » sont formés. Le $Mg(H_2O)_6^{2+}$ réagit avec les ions phosphates et potassium pour former des groupements $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (Figure I-20c). Par ailleurs, les protons libérés lors de la formation de la k-struvite (I-24) et les ions OH^- libérés lors de la dissociation du MgO ((I-21) à (I-23)) vont réagir et former de l'eau [20].

Les molécules $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ sont de plus en plus nombreuses dans la solution aqueuse et cela conduit à la formation d'un gel (Figure I-20d).



3. Plus la réaction avance, plus le gel se densifie et épaisit. Le gel dense finit par cristalliser autour des grains de MgO non réagis qui vont jouer le rôle de germes (Figure I-20e).

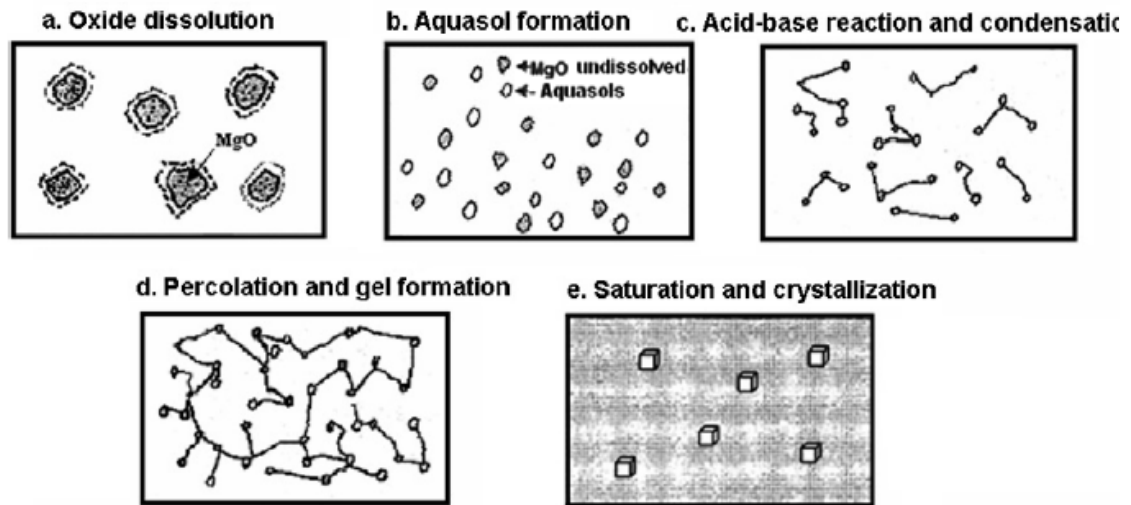


Figure I-20 : Formation de la K-struvite [3]

Le mécanisme décrit par Wagh [3], [20] s'oppose à celui de Soudée [26], [68] sur la manière dont le groupement $Mg(H_2O)_6^{2+}$ va réagir avec le phosphate. Pour Soudée les groupements se fixent d'abord sur les grains de magnésie et ensuite ils réagissent avec le phosphate tandis que pour que Wagh il y a d'abord formation d'un gel de k-struvite avant la cristallisation. Dans les deux cas, les cristaux de k-struvite (ou de struvite) se développent à la surface de l'oxyde de magnésium.

I.6.3 Mécanisme de prise d'un ciment phosphomagnésien par précipitation/dissolution

Selon Qiao [30], la formation de la k-struvite n'est pas directe, mais elle passe par différents stades intermédiaires. Il décrit la réaction de formation de la k-struvite comme se déroulant en cinq étapes :

Étape 1 : Dissolution de KH_2PO_4 .

Lors du mélange du MgO et du KH_2PO_4 avec l'eau, l'acide phosphorique se dissout pour former un milieu liquide acide. Cette dissolution est suivie par une lente dissociation du MgO.

Étape 2 : Cristallisation de la phosphorrösslerite ($MgHPO_4 \cdot 7H_2O$).

Avec la dissolution continue du MgO, le pH de la solution augmente lentement. Durant ce temps les ions $H_2PO_4^-$ vont réagir avec le Mg^{2+} en solution pour former du $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$. L'augmentation du pH est ralentie en raison de la libération ions H^+ lors de la précipitation du $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$.



Étape 3 : Transformation du $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

En plus de la cristallisation continue du $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ce précipité va lentement se transformer $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ selon la réaction suivante :

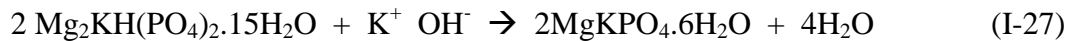


Étape 4 : Formation de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Lorsque le pH de la solution est supérieur à 7,2, le HPO_4^{2-} représente la forme principale de l'ion phosphate en solution. Toujours d'après Qiao [30], il y a alors précipitation de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Étape 5 : Transformation du $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

D'après Qiao [30], la solubilité de la k-struvite diminue à partir d'un pH de 7,5. Ce qui favorise la transformation de la $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ selon l'équation suivante :



Qiao [30], propose donc un mécanisme qui implique plusieurs réactions de précipitation/dissolution : la première implique la précipitation/dissolution de la phosphorösslerite et la suivante implique la précipitation/dissolution de la $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. La k-struvite précipite à la suite de la $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Ce mécanisme s'oppose à celui de Wagh [3] et de Soudée [26] par le fait que la formation de la k-struvite ne soit pas directe, mais passe par un certain nombre de produits intermédiaires.

I.7 Influence de différents paramètres sur les caractéristiques du ciment phosphomagnésien

Nous avons vu quels sont les produits d'hydratation et également l'influence des facteurs externes sur leur formation. Le paragraphe suivant fait l'état de l'art sur l'influence des paramètres de formulation (état des matières premières, rapport massique e/c, influence des fillers, ...) sur les propriétés macroscopiques.

I.7.1 Influence de la calcination préalable du MgO

Le traitement thermique (la calcination) des oxydes permet de modifier leur microstructure et leurs propriétés ([69 – 73]). Les phénomènes mis en œuvre lors de la calcination à haute température sont les mêmes que ceux ayant lieu durant le frittage. Le frittage est une opération permettant, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de

matière entre les particules et de réduire la porosité [72]. La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie libre de surface des particules par densification et par croissance des particules de façon à ce que les interfaces vapeur-solide (Energie d'interface vapeur-solide : E_{vs}) laissent progressivement place aux interfaces solides-solides (Energie d'interface solide-solide : E_{ss}) où $E_{ss} < E_{vs}$.

Le frittage se déroule en trois étapes :

- A l'étape initiale, il va y avoir une fusion locale aux points de contact entre les particules, ces zones de raccords aussi appelées ponts de soudure ou « cous » (Figure I-21a).
- À l'étape intermédiaire, les « cous » grandissent, les pores forment un réseau interconnecté de canaux cylindriques et les grains commencent à se rapprocher les uns des autres, la poudre se fait de plus en plus compacte (Figure I-21b).
- Lors de l'étape finale, les grains continuent à grossir et la porosité ouverte diminue, voire disparaît totalement (Figure I-21c).

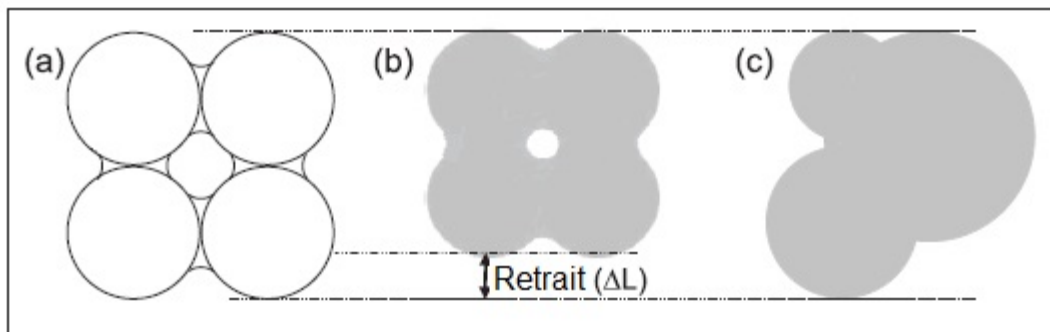


Figure I-21 : Schéma du frittage avec (a) établissement des ponts entre les grains, (b) densification et réduction de la porosité et (c) coalescence des grains (selon Champion [73])

La Figure I-22 présente la microstructure de deux hydroxyapatite après frittage, elle met en évidence la coalescence des grains et la réduction de la porosité.

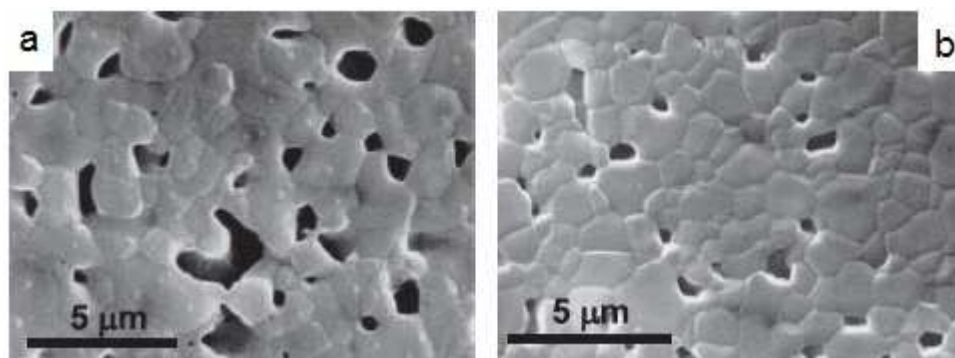


Figure I-22 : Microstructure de deux céramiques de deux hydroxyapatite l'une dopée en calcium (a) et l'autre pure (b) après un frittage à 1250°C pendant 30 minutes [73]

La réduction de la porosité et l'augmentation de la taille des particules entraînent une diminution de la surface spécifique [74]. Des travaux ont été menés sur la calcination du MgO

([75 – 79]). Ceux-ci font état de l'influence de la température de calcination sur les propriétés de l'oxyde de magnésium, notamment sur sa surface spécifique (Tableau I-4). En effet plus la température de calcination est élevée et plus la surface spécifique du MgO est faible. La densité du matériau augmente avec la température de calcination signe que la porosité diminue lors de la calcination. Cela vient confirmer les observations réalisées par Eubank [78], lors de la calcination du MgO à 1300°C.

Tableau I-4 : Influence de la température de calcination sur les propriétés physiques du MgO (d'après Sasaki et Moriyama [75])

Température de calcination du MgO (°C)	Taille des cristaux (nm)	Densité relative	Surface spécifique BET (m ² /g)
600	61	2,29	49,8
800	275	3,14	79,0
1000	298	3,44	29,1
1100	414	3,58	12,7

Wagh [3] a dissout du MgO calciné et non calciné dans une solution d'acide phosphorique (H₃PO₄) (Figure I-23). Il constate que pour le MgO calciné l'augmentation du pH est lente et continue contrairement au MgO non calciné pour lequel le pH augmente très rapidement. La réduction de la surface spécifique du MgO influe donc sur sa réactivité.

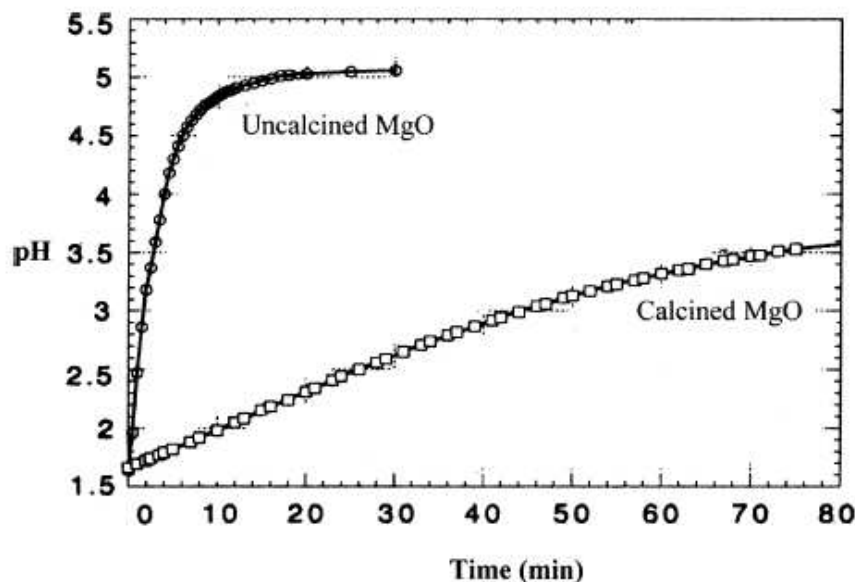


Figure I-23 : Suivi du pH de la dissolution de MgO calciné et non calciné dans une solution de H₃PO₄ [3]

Plusieurs classes de réactivité ont été déterminées pour le MgO allant de soft-burned (magnésie très réactive) à dead-burned (magnésie très peu réactive). Il existe un test simple et rapide à mettre en œuvre permettant de déterminer facilement la classe de réactivité à laquelle appartient une magnésie : le test à l'acide citrique [79]. Le test consiste à agiter 2,0 g de MgO en poudre dans 100 mL d'une solution à 0,4 N d'acide citrique à laquelle 5 gouttes de

phénolphtaléine ont été ajoutées. Le temps de neutralisation (virage de la phénolphtaléine) est reporté en tant que temps de réactivité à l'acide citrique. Les classes de réactivité du MgO sont définies selon le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Temps de réactivité à l'acide citrique des différentes classes de magnésie [80]

Classes de MgO	Temps de réactivité à l'acide citrique (s)
Soft burned	< 60
Medium burned	180 – 300
Hard burned	> 600
Dead burned	> 900

La granulométrie et la surface spécifique du MgO influent sur les propriétés du ciment à l'état frais. D'après Soudée [26], la surface spécifique de la magnésie influence fortement le temps de prise des ciments phosphomagnésiens (Figure I-24).

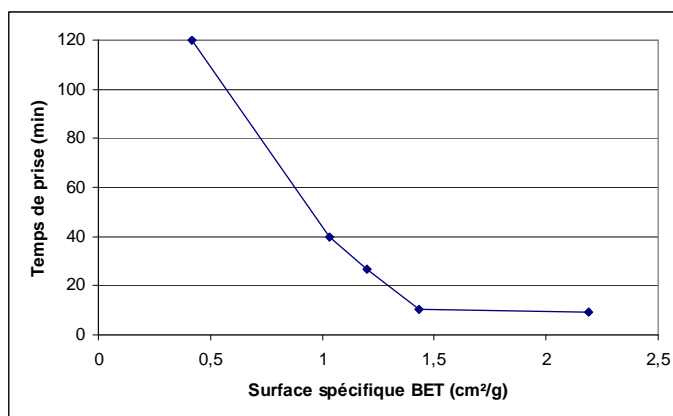


Figure I-24 : Variation du temps de prise en fonction de la surface spécifique de la magnésie [82]

La température de calcination du MgO permet de réduire sa surface spécifique et donc sa réactivité. Ce dernier passe alors en solution beaucoup plus lentement et la prise du ciment est plus lente.

I.7.2 Influence du rapport massique eau sur ciment (E/C)

I.7.2.1 Influence du rapport E/C sur la prise :

Le rapport massique E/C présente une influence importante sur le temps de prise ([81], [83]). Avec l'augmentation du rapport E/C le temps de prise du ciment va augmenter (Figure I-25). En effet, le volume occupé par la pâte de ciment à l'état frais augmente avec la quantité d'eau, les grains de MgO non dissous sont donc plus éloignés les uns des autres et il est nécessaire de former une quantité plus importante de k-struvite pour les lier entre eux.

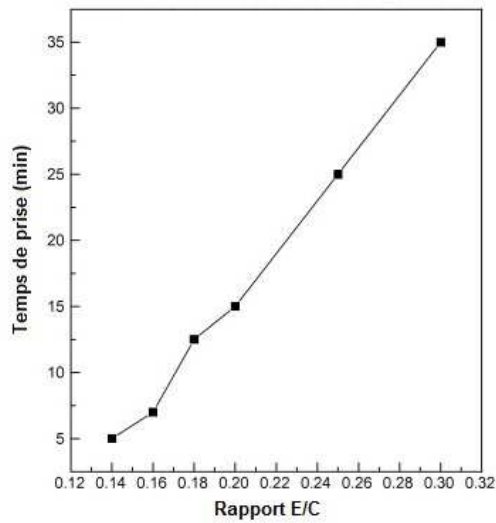


Figure I-25 : Rapport massique E/C sur le temps de prise d'un ciment phosphomagnésien [81]

I.7.2.2 Influence du rapport E/C sur la température

La Figure I-26 présente les températures atteintes par une pâte de ciment phosphomagnésien pour différents rapports E/C. Plus le rapport E/C est important et plus la température maximale atteinte est faible.

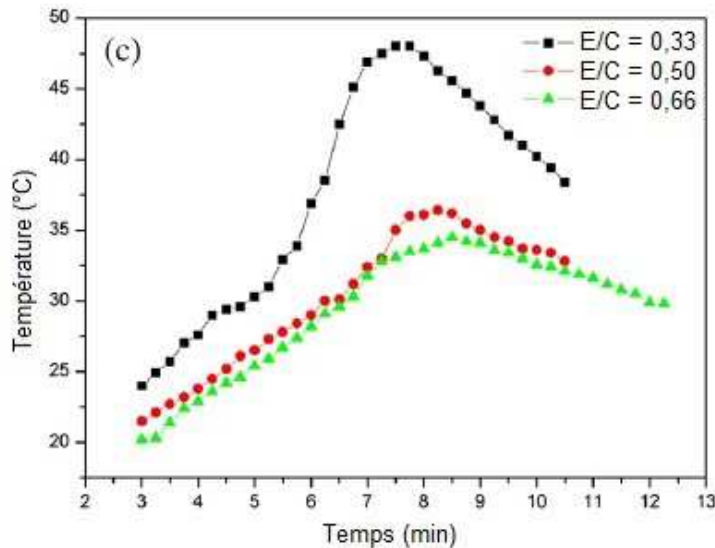


Figure I-26 : Variation de la température en fonction du temps pour des ciments phosphomagnésiens réalisés avec divers rapport massique E/C [83] (rapport Mg/P = 1)

La réaction de formation des ciments phosphomagnésiens est thermodépendante. Elle suit une loi de type, loi d'Arrhenius, la cinétique de la réaction augmente avec l'augmentation de la température (tout comme celle des ciments Portland) :

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (I-28)$$

Avec : k = coefficient de vitesse
A = facteur de fréquence
E_a = énergie d'activation
R = constante des gazs parfaits
T = température

La Figure I-27 présente le temps de prise d'un ciment phosphomagnésien en fonction de la température de l'eau de gâchage. Le temps de prise diminue, car, lorsque la température de l'eau augmente, la réaction est accélérée. Ces observations viennent confirmer la thermodépendance de la réaction de formation des ciments phosphomagnésiens.

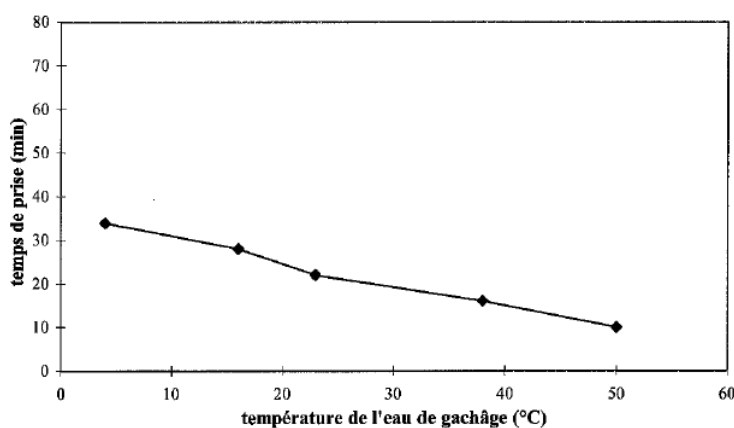


Figure I-27 : Temps de prise du ciment phosphomagnésien en fonction de la température de l'eau de gâchage [26]

D'après Wang et al. [83], la réaction de formation de la k-struvite est exothermique et l'eau va dissiper la chaleur produite par la réaction. Pour de faibles rapports E/C l'augmentation du volume des solides par rapport au volume total va entraîner une augmentation de la température et donc une prise plus rapide (Figure I-27).

I.7.2.3 Influence du rapport E/C sur la résistance en compression

Un certain nombre d'auteurs ([30], [42], [47], [81], [83], [84]) ont rapporté dans la littérature une influence du rapport E/C sur la résistance en compression des ciments phosphomagnésiens similaire à celle observée sur le ciment Portland. La Figure I-28 présente la densité et la résistance en compression d'un ciment phosphomagnésien en fonction du rapport E/C. A l'issue de la réaction, le volume occupé par l'eau libre est remplacé par des

vides, comme les pores ou les fissures. Donc plus importante sera la quantité d'eau, plus forte sera la porosité et plus faible sera la densité. La résistance en compression du matériau diminue avec l'augmentation de la porosité.

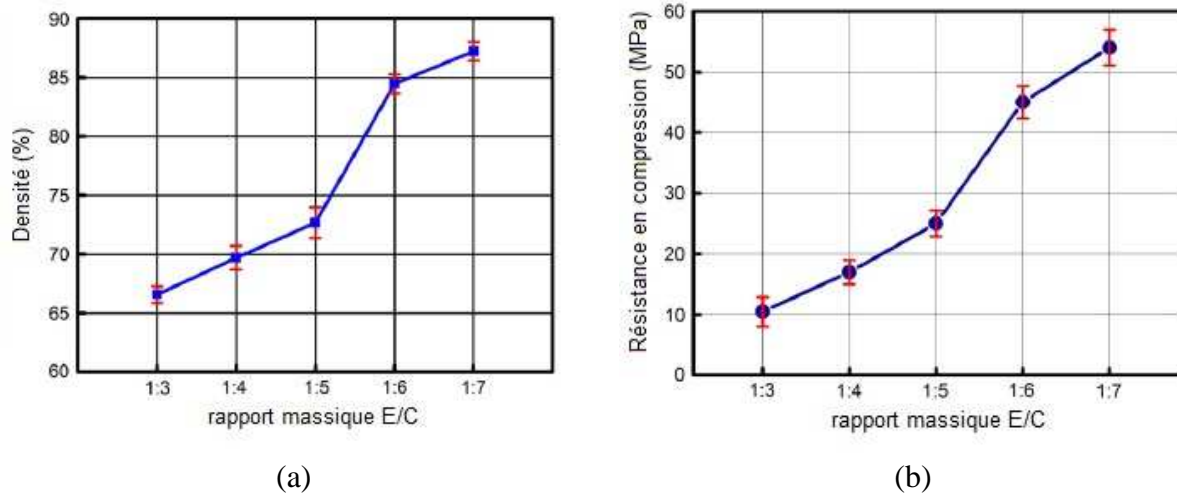


Figure I-28 : Densité (a) et résistance en compression (b) d'un ciment phosphomagnésien pour différents rapports E/C [84]

Le rapport E/C influe sur le temps de prise et sur la résistance en compression, deux des paramètres les plus importants du ciment phosphomagnésien, ce qui fait de ce rapport un paramètre essentiel à contrôler lors de la formulation.

I.7.3 Influence du rapport molaire magnésium sur phosphate (Mg/P)

D'après l'équation (I-13), les réactifs réagissent en proportion stœchiométrique. Une mole de MgO réagit avec une mole de KH_2PO_4 en milieu aqueux pour former la k-struvite. Cependant comme nous l'avons vu dans la partie I.4 de ce chapitre, la formation de la k-struvite a lieu à la surface des oxydes de magnésium, donc le MgO ne réagit pas totalement et sert de support pour la formation de la k-struvite. C'est la définition même du terme de ciment phosphomagnésien donnée par Abdelrazig [12] : un cœur de magnésie n'ayant pas réagi et entouré par des hydrates de phosphates de magnésium. D'après Qiao [30], seulement 10% du MgO réagi peut réagir avec le KH_2PO_4 . Ainsi, si l'on introduit les réactifs dans un rapport stœchiométrique, le dihydrogénophosphate de potassium va se trouver en excès puisqu'une grande quantité de MgO ne pourra pas réagir, bloqué par la formation de la k-struvite. En utilisant un rapport Mg/P > 1, on va limiter la quantité de KH_2PO_4 non réagi dans le matériau et former une quantité plus importante de liant.

Le rapport Mg/P influe sur les propriétés de la pâte de ciment phosphomagnésien (temps de prise, résistance en compression, microstructure ...) ([40], [85 – 89]).

I.7.3.1 Influence de rapport Mg/P sur le temps de prise

Les résultats trouvés dans la littérature sur l'influence du rapport Mg/P sur le temps de prise sont divergents. Ainsi Chau et al. [40], n'observent pas une variation du temps de prise lorsqu'ils font varier le rapport molaire Mg/P tel que montré dans le Tableau I-6. Les pâtes de ciment sont réalisées avec un MgO commercial d'une pureté de 84% et un d_{50} de 15 μm , elle contient 1% de borax.

Tableau I-6 : Temps de prise en fonction du rapport Mg/P (selon Chau et al.[40])

Rapport Mg/P	E/C	Temps de prise (min)
2	0,176	7
5	0,150	6
8	0,145	6,5
10	0,152	7

Il a noter que pour les pâtes présentées dans le Tableau I-6, le rapport massique E/C varie en fonction des formulations de façon à assurer une maniabilité constante de la pâte de ciment cependant nous avons vu dans la partie précédente que le rapport E/C influait sur le temps de prise, les temps de prise sont donc difficilement comparable d'une pâte à l'autre.

Qiao [30], a mesuré le temps de prise de pâtes de ciment réalisées avec différents rapports molaires Mg/P compris en 2 et 18, les auteurs font aussi état du fait que le temps de prise varie peu avec le rapport Mg/P (temps de prise de compris entre 6 et 8,8 min pour tous les échantillons). Le MgO utilisé est pur à 84% et a un d_{50} de 15 μm , le rapport E/C utilisé est inconnu.

Yang et Wu [87] observent quant à eux une influence notable du rapport molaire Mg/P sur le temps de prise (Tableau I-7). Le MgO est pur a 94% et il possède une surface spécifique 1260 cm^2/g , le rapport borax sur ciment utilisé est de 0,2.

Tableau I-7 : Temps de prise en fonction de rapport Mg/P (selon Yang et Wu [87])

Rapport Mg/P	1,5	2	3	4	5
Temps de prise (min)	13	9,5	7	4	2,5

L'influence du rapport Mg/P sur la pâte de ciment est difficile à cerner. De nombreux paramètres peuvent intervenir sur le temps de prise (rapport E/C, présence de retardateur de prise) et notamment la réactivité de l'oxyde de magnésium (sa surface spécifique). Dans le cas d'un MgO très réactif, la prise sera rapide. Il est possible que le rapport Mg/P, dans le cas d'un MgO très réactif, ait une influence limitée sur le temps de prise.

I.7.3.2 Influence du rapport Mg/P sur la chaleur d'hydratation

La Figure I-29 présente les courbes de flux de chaleur pour des pâtes de ciment phosphomagnésien réalisées avec différents rapports Mg/P [89]. Avec l'augmentation du rapport Mg/P, le pic exothermique apparaît de plus en plus tôt. Le pic de flux de chaleur étant lié à la formation de la k-struvite, les observations semblent indiquer que la cinétique de prise augmente avec le rapport Mg/P [89].

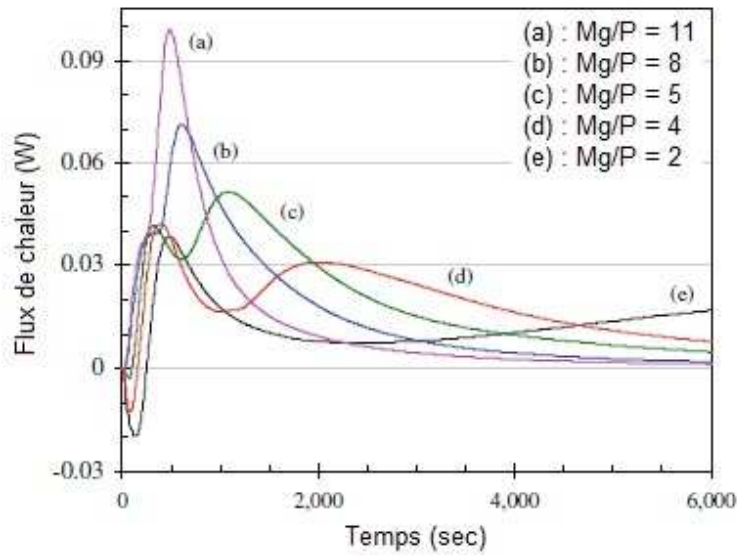


Figure I-29 : Flux de chaleur dégagé pour des pâtes de ciment en fonction du rapport Mg/P (rapport E/C = 3,3) [89]

I.7.3.3 Influence du rapport Mg/P sur la résistance en compression

Le rapport molaire Mg/P joue un rôle important sur la résistance en compression des ciments et des mortiers. En effet d'après Chau et al. [40], les résistances développées au cours du temps par les pâtes de ciment sont plus importantes lorsque le rapport molaire Mg/P augmente (Figure I-30). Les auteurs expliquent l'augmentation des résistances par le fait que l'augmentation du rapport Mg/P permet à une plus grande surface spécifique de MgO de réagir avec le phosphate. Il va donc se former une plus grande quantité de phase liante (k-struvite) et les résistances en compression s'en trouvent améliorées.

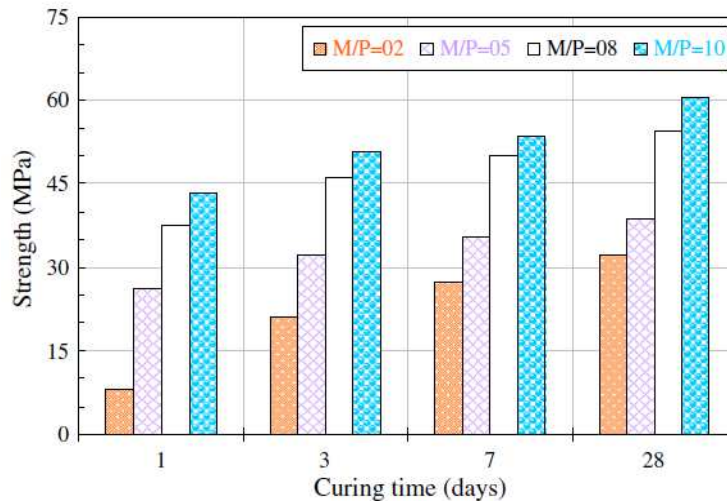
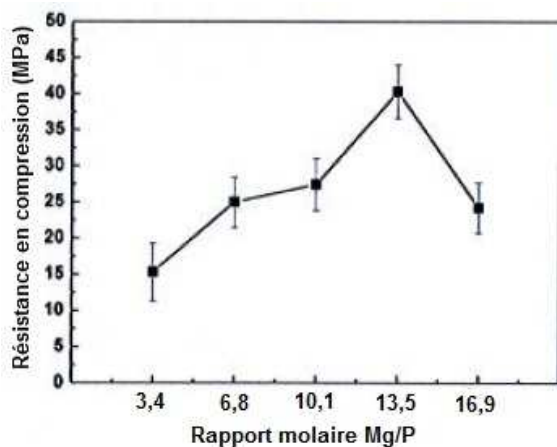


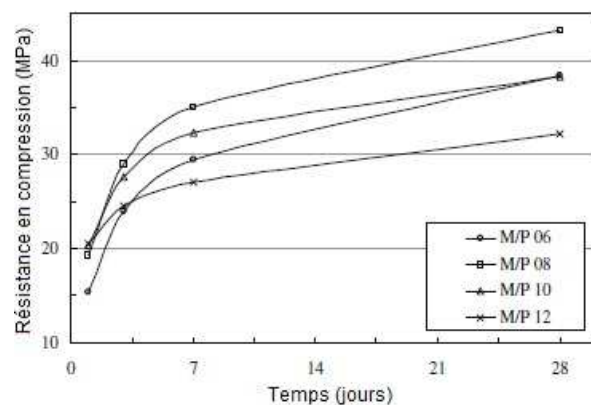
Figure I-30 : Développement des résistances en compression en fonction du rapport molaire Mg/P de la pâte de ciment [40]

Cependant certains auteurs ([84], [86], [91]) ont observé que les résistances en compression diminuent à partir d'un certain rapport molaire Mg/P (Figure I-31). Ils mettent ainsi en évidence l'existence d'un rapport Mg/P optimal vis-à-vis des résistances en compression de la pâte de ciment. Les auteurs expliquent cet optimal de résistance en compression par l'existence d'un rapport Mg/P pour lequel tout le KH_2PO_4 a réagi avec le MgO. A partir du moment où l'on excède ce rapport, les résistances en compression de la pâte vont diminuer, car il ne se forme plus assez de phase liante pour maintenir la cohésion du matériau.

Ce rapport optimal varie en fonction des publications notamment parce qu'il dépend des caractéristiques du MgO (de sa surface spécifique notamment).



(a)



(b)

Figure I-31 : Mise en évidence d'un rapport massique optimal en termes de résistance en compression d'après (a)Wang et al. [84]) et (b) Qiao et al. [86]

I.7.3.4 Influence du rapport Mg/P sur la microstructure

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) rendent compte de la différence de morphologie des cristaux de k-struvite en fonction du rapport molaire Mg/P. Avec un rapport Mg/P = 2, les cristaux formés sont sous forme d'aiguilles allongées mais une largeur très faible. Cette forme cristalline est typique des cristaux de k-struvite. La taille des cristaux est estimée à 0,5 µm de largeur pour 15 µm de longueur (Figure I-32).

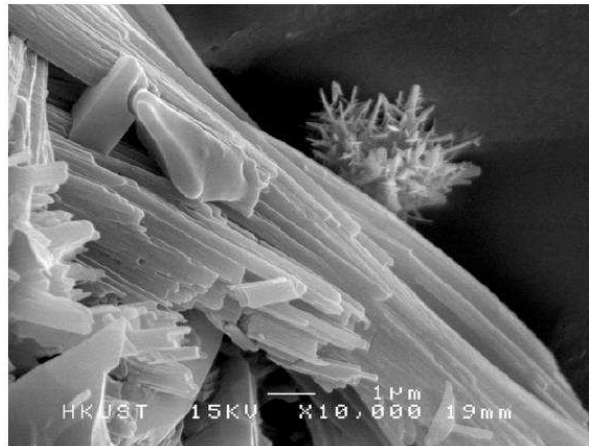


Figure I-32 : Image MEB des cristaux de k-struvite dans le ciment de rapport molaire Mg/P = 2 [40]

Avec un rapport Mg/P plus important, les cristaux sont de plus grandes tailles. Pour un rapport Mg/P = 5, la forme des cristaux a changée passant d'une forme en aiguille à une forme en lame de 1,5 µm de largeur pour 7,5 µm de longueur (Figure I-33). La microstructure est plus ordonnée.

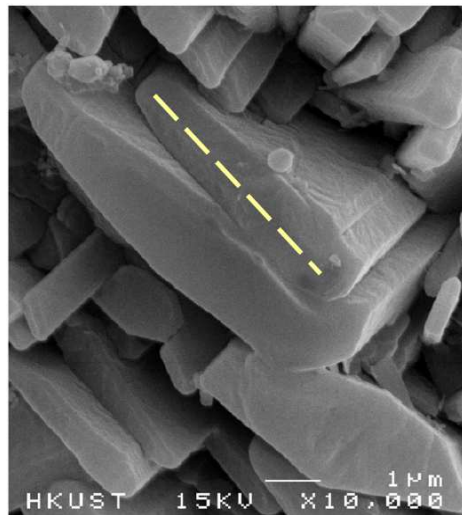


Figure I-33 : Image MEB des cristaux de k-struvite dans le ciment de rapport Mg/P = 5 [40]

Un très fort rapport molaire Mg/P signifie un fort excès de MgO. L'observation MEB de la pâte réalisée avec un rapport Mg/P = 10 (Figure I-34) montre une microstructure très dense

avec des cristaux de k-struvite allongés. La microstructure semble moins ordonnée que pour l'échantillon avec un rapport Mg/P = 5.

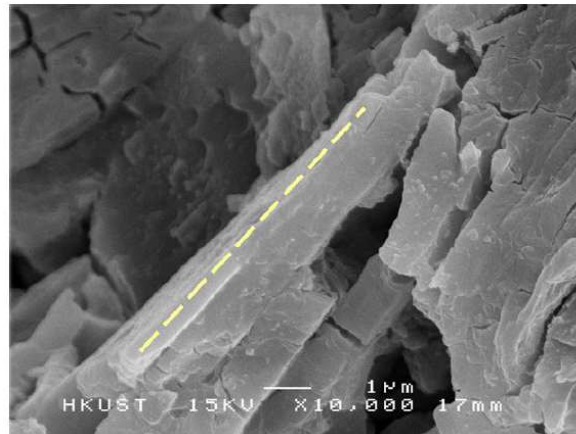


Figure I-34 : Image MEB des cristaux de k-struvite dans le ciment de rapport Mg/P = 10 [40]

I.7.4 Influence des retardateurs de prise

I.7.4.1 Influence des retardateurs sur le temps de prise

Yang et Wu [87] ainsi que Hall et al. [41] font état d'un retard de prise de plus en plus important avec l'augmentation de la quantité de borax. Hall et al. observent d'ailleurs le même comportement au niveau du retard de prise que ce soit pour du borax ou de l'acide borique (Figure I-35). Yang et Qian [44] attribuent ce retard de prise à la formation d'une couche protectrice de lünebergite ($Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$) à la surface des grains de MgO. Les ions $B_4O_7^{2-}$ vont s'adsorber à la surface de la magnésie et réagir avec les ions Mg^{2+} pour former une couche protectrice de lünebergite ($Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$) ([34], [35], [42], [43]). La formation d'une couche de Lünebergite va inhiber la formation de $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ au début de la réaction ce qui entraîne un temps de prise plus long [44].

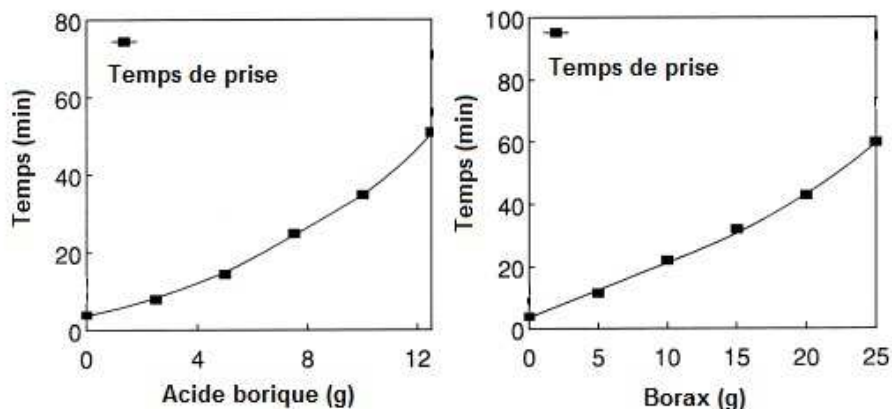


Figure I-35 : Evolution du temps de prise en fonction de la quantité d'acide borique (a) et de borax (b)

D'après Yang et Qian [44], le retard de prise entraîné par la présence de borax va améliorer la fluidité de la pâte de ciment (Figure I-36). Les auteurs mesurent la fluidité de la pâte à l'aide d'un cône de Marsh, d'une contenance supérieure à 120 mL et d'une ouverture de 10 mm de diamètre. Les auteurs introduisent 100 mL de pâte dans le cône et mesurent le temps nécessaire à l'écoulement de la pâte entre les marques 95 mL et 10 mL.

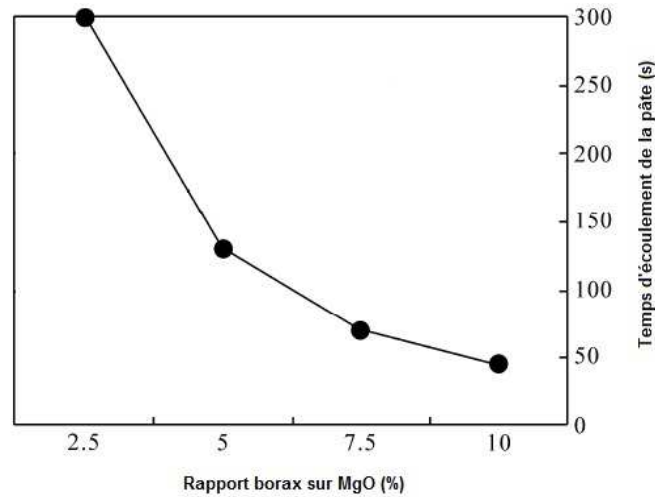


Figure I-36 : Influence du rapport borax sur MgO sur la fluidité [44]

D'après les auteurs [44], la vitesse d'écoulement plus importante de la pâte avec l'augmentation de la concentration de borax s'explique par le fait que la formation de la couche de lünebergite entraîne une moindre cinétique de consommation de l'eau de gâchage. Celle-ci sera alors disponible pour assurer la fluidité de la pâte.

I.7.4.2 Influence du borax sur la chaleur d'hydratation

Yang et Qian [44] ont réalisé une étude sur l'influence du borax utilisé comme retardateur de prise dans les ciments phosphomagnésiens. Différentes pâtes de ciment contenant des proportions différentes de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ont été testées (Tableau I-8). La quantité d'eau est réduite au fur et à mesure de l'ajout du borax afin de maintenir une fluidité constante pour toutes les pâtes.

Tableau I-8 : Formulation des différentes pâtes de ciment [44]

N° des essais	Rapport molaire Mg/P	Rapport massique Borax sur MgO (%)	Ratio E/C
1	5	2,5	0,12
2	5	5	0,10
3	5	7,5	0,09
4	5	10	0,08
5	5	12,5	0,08

Outre l'augmentation du pH précédemment évoquée (cf. paragraphe I.3.4.1), l'ajout de borax a d'autres effets sur la pâte de ciment. Les auteurs [44] observent que plus la concentration de borax est forte, plus la température maximale atteinte par l'échantillon est faible (Figure I-37a). Hall et al. [41], ont observé un comportement similaire lors de l'ajout d'acide borique (H_3BO_3) dans la pâte et Mestres et al. [88] arrivent aux mêmes conclusions sur des ciments au phosphate d'ammonium et au phosphate de sodium.

Yang et Qian constatent que durant les premières minutes de la réaction la température diminue jusqu'à un minimum de 4°C (Figure I-37b), ce qui confirme l'effet endothermique du borax. Un tel comportement n'est pas observé avec l'acide borique. La réaction étant thermodépendante, l'effet endothermique du borax va contribuer à retarder la réaction.

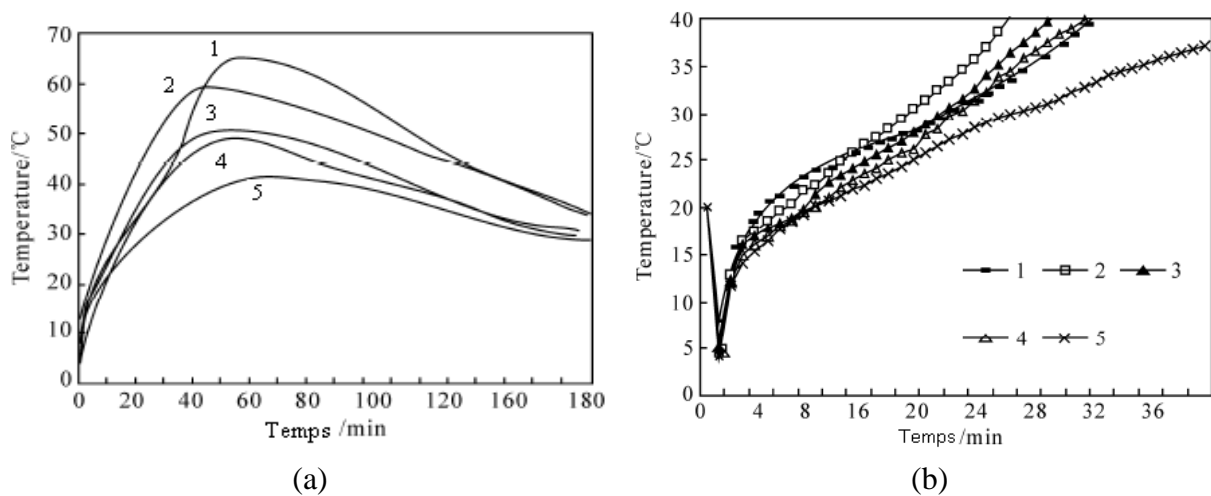


Figure I-37 : Température des pâtes de ciment en fonction du temps jusqu'à 3 heures (a) ; détail entre 0 et 40 min (b) [44]

I.7.4.3 Influence du borax sur les résistances en compression

Yang et Wu [87] ont observé que plus la quantité de borax est importante dans le ciment et plus le développement des résistances en compression était retardé au jeune âge. Cependant, après de 28 jours, les résistances en compression des ciments contenant du borax atteignent les mêmes valeurs que celles des ciments n'en contenant pas. (Tableau I-9).

Tableau I-9 : Résistance en compression d'un ciment phosphomagnésien en fonction du rapport borax sur ciment (d'après [87])

Rapport borax sur ciment (%)	Rc à 24heures (MPa)	Rc à 7 jours (MPa)	Rc à 28 jours (MPa)
3	78,5	88,3	94,6
5	72,0	80,2	88,0
10	55,6	74,1	86,0
15	66,9	75,6	87,4

Formosa et al. [90] et Hall et al. [41] observent le même comportement pour des pâtes de ciments (avec borax ou acide borique). Ces auteurs attribuent ce comportement à la formation d'un gel amorphe autour des grains de MgO, la k-struvite va cristalliser lentement à partir du gel. Plus le ciment contient de borax et plus la cristallisation de la k-struvite est lente.

Cependant Qian et Yang [44] font des observations différentes concernant l'évolution des résistances en compression avec la quantité de borax (Figure I-38). L'addition de borax améliore les résistances en compression jusqu'à un optimum (6% de borax par rapport au ciment). Les auteurs attribuent cette amélioration des résistances en compression à l'effet bénéfique du borax sur la fluidité du matériau et sur un meilleur développement de cristaux de k-struvite lié à une prise plus lente du ciment. À partir de 6% de borax, le bon développement des cristaux de k-struvite ne parvient plus à compenser le fait que le borax remplace une partie du ciment et donc qu'il va se former moins de phase liante (k-struvite) [44]. De plus selon les auteurs, les cristaux de borax non dissous ne participent pas à la cohésion du matériau et affaiblissent les résistances en compression.

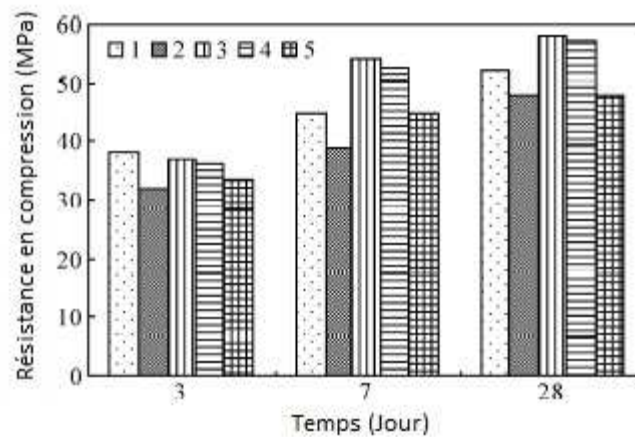


Figure I-38 : Résistance en compression en fonction de la quantité de borax ajouté (selon Qian et Yang [44])

I.7.5 Influence de l'addition de fillers

Outre le fait de réduire le coût en utilisant moins de ciment, la présence de filler a aussi pour objectif de diminuer la chaleur dégagée par le matériau au cours de la prise. Les réactions de formation du ciment phosphomagnésien étant fortement exothermiques, la présence de filler a donc fait l'objet de plusieurs études.

I.7.5.1 Introduction de divers fillers

Soudée [26] a étudié l'influence de la conductivité thermique des fillers sur le temps de prise. Il compare quatre types de fillers, la silice, l'argile expansée, l'aluminium et le polystyrène. Les fillers utilisés ont une granulométrie proche et ils sont introduits de façon à

maintenir un volume identique, l'eau étant ajoutée de façon à ce que l'ouvrabilité des ciments soit identique pour tous les échantillons (Tableau I-10). Soudée constate que plus la conductivité thermique du filler est importante, plus le temps de prise augmente (Figure I-39). Un filler isolant empêche la diffusion de la chaleur et contribue à maintenir une température élevée au sein de l'échantillon.

Tableau I-10 : Quantités d'eau et filler utilisés [26]

Filler utilisé	Densité	Conductivité Thermique (W.m-1.K-1)	Rapport massique Filler/Mg	Rapport massique Eau/Mg	Temps de prise (min)
Aucun	/	/	/	0,46	25
Silice	2,6	1,07	2	1	34
Argile expansée	1,7	0,8	1,3	0,79	31
Polystyrène	0,027	0,16	0,02	0,43	28
Aluminium	0,8	200	0,62	0,48	34

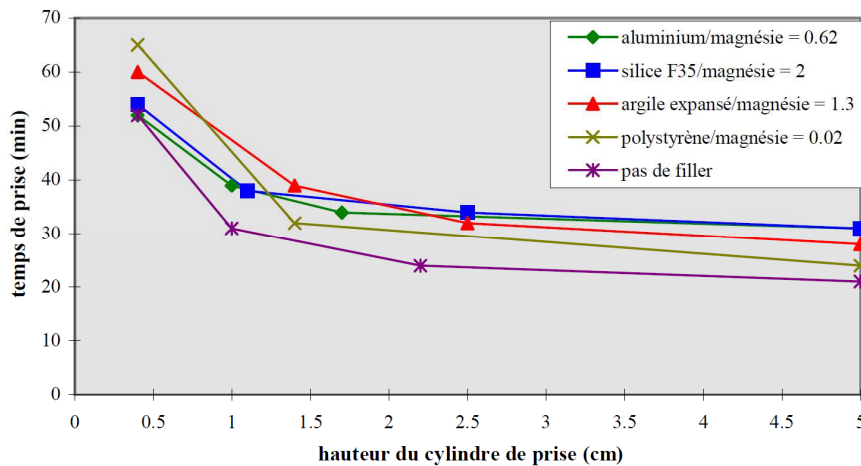


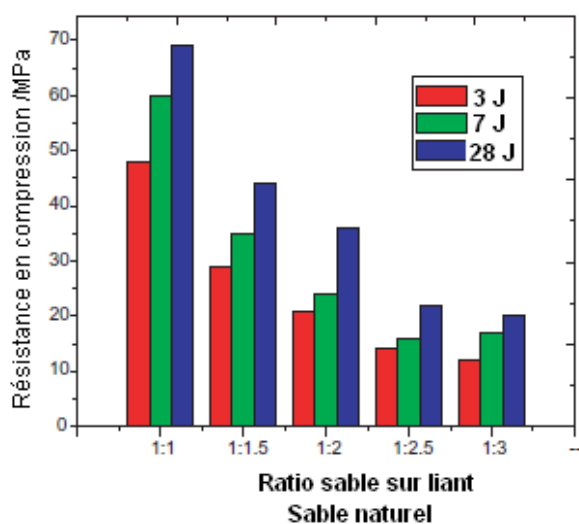
Figure I-39 : Influence des fillers sur le temps de prise en fonction de la hauteur de l'échantillon [26].

L'aluminium semble faire exception à la règle. Malgré une conductivité 200 fois supérieure à celle de la silice, les ciments contenant ce type de filler ont un temps de prise peu différent de ceux contenant de la silice. Soudée [26] suppose qu'une conductivité thermique supérieure à 1 suffit pour garder une température homogène dans le matériau et qu'au-dessus de cette valeur la conductivité thermique n'influe plus. Cependant, on peut contester la généralisation du cas de l'aluminium à celui de tous les matériaux conducteurs, compte tenu du manque d'exemples pour étayer cette supposition. De plus, on notera que la quantité d'eau est différente dans chaque formulation ce qui rend la comparaison difficile.

I.7.5.2 Introduction de sable

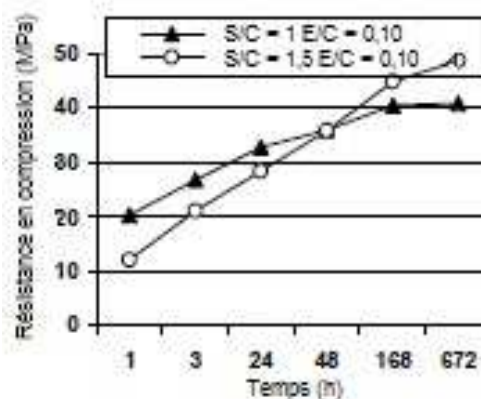
L'influence de l'addition de sable dans le ciment phosphomagnésien a fait l'objet d'un certain nombre de publications ([42], [86], [91], [92], [93]). La plupart de ces publications s'attachent à étudier l'évolution de la résistance en compression en fonction du rapport massique sable sur ciment (S/C)

La Figure I-40 présente les évolutions de mortiers réalisés par Ding et Li [42] et Paceagiu et Georgescu [93]. En fonction du type de sable et de MgO l'évolution des résistances en compression est différente avec le rapport S/C. Selon Wang et al. [94], une distribution homogène des grains contribue à améliorer le degré l'hydratation en fin de réaction, ce qui réduit la porosité tandis qu'une large distribution des grains entraîne un empilement granulaire plus dense ce qui améliore la porosité en début de réaction. Ainsi l'évolution des résistances en compression ne dépendant pas simplement d'un rapport S/C, mais bien des caractéristiques de l'empilement granulaire et de la distribution granulométrique du sable.



(a)

Granulométrie : sable 0,15 – 1,18 mm et MgO
($d_{50} = 30 \mu\text{m}$)



(b)

Granulométrie : sable = 0,1 – 1 mm et
MgO = 32 μm

Figure I-40 : Résistance en compression des mortiers en fonction du rapport massique sable sur liant par (a) Ding et Li [42] et (b) Paceagiu et Georgescu [93]

Paceagiu et Georgescu [93] ont comparé l'influence d'un sable fin et un sable grossier sur les résistances en compression (Figure I-41). Les caractéristiques du MgO et des sables utilisés sont données dans le Tableau I-11.

Tableau I-11 : Caractéristiques du MgO et des sables utilisés par Paceagiu et Georgescu [93]

	Taille des grains	Surface spécifique
MgO	32 μm	2890 cm^2/g
Sable de quartz	0,1 – 1 mm	/
Sable de quartz moulu	/	3560 cm^2/g

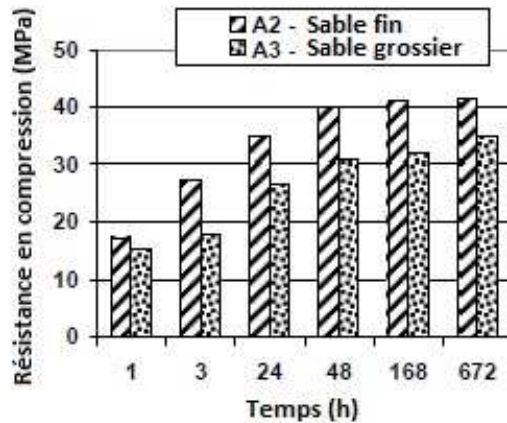


Figure I-41 : Evolution de la résistance en compression pour différentes finesses de sable [93] (Mg/P = 1, E/C = 0,13, S/C = 1 et 4% borax)

Sugranez et al. [95] ont étudié l'influence de la granulométrie sur la résistance en compression et la microstructure d'un mortier à base de ciment Portland (diamètre moyen des particules de ciment 1–70 μm). Pour cela, ils ont réalisé 3 types de mortiers avec différentes tailles de sable dolomitique. La distribution des particules est centrée sur 350 μm pour le mortier de type I, sur 600 μm pour le mortier de type II et sur 900 μm pour le mortier de type III. Les auteurs constatent que le mortier réalisé avec les grains les plus petits possède la meilleure résistance en compression (Figure I-42).

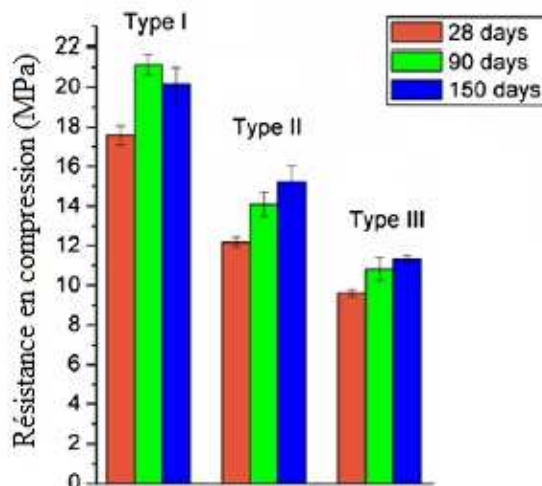


Figure I-42 : Résistance en compression pour des mortiers en fonction de la granulométrie de du sable utilisé d'après Sugranez et al. [95] (E/C = 1,2)

La résistance mécanique des mortiers est fonction de la porosité de ces derniers [96]. Cependant pour des porosités proches Sugranez et al. [95], observent que la résistance en compression est plus dépendante de la distribution du volume poreux que de la porosité générale du ciment (Tableau I-12). Plus il y a de pores de grandes tailles et plus la résistance mécanique est faible. Or, les pores de plus grands diamètres sont obtenus avec les grains de sable les plus gros. Ainsi, la différence de résistance en compression entre le sable grossier et fin de Paceagiu et Georgescu (Figure I-41) peut être liée à l'influence du sable sur la microstructure.

Tableau I-12 : Densité et porosité des mortiers [95]

	Type I	Type II	Type III
Densité apparente (g/cm ³)	1,91	1,86	1,81
Porosité (%)	31,1	35,5	30,9
Diamètre moyen des pores (µm)	0,4	1	1,8
Résistance en compression (MPa)	20	15	11

La nature du sable va avoir un impact sur les résistances en compression. Yang et al. [91] ont étudié l'influence de différents types de sable sur la résistance en compression des mortiers formés (Tableau I-13). Le mortier à base de sable quartzueux présente la meilleure résistance en compression. De plus, selon Monma [97], la résistance des phosphates de calcium est plus faible que celle des phosphates d'ammonium. L'utilisation de sable contenant une forte quantité de calcium est déconseillée en raison de la réaction préférentielle du phosphate avec le CaO plutôt qu'avec le MgO.

Tableau I-13 : Résistance en compression de mortiers réalisés avec différents types de sable (avec E/C = 0,17 et S/C = 1 ; granulométrie comprise entre 0,1 – 1 mm)

Types de sable	Sable quartzueux	Sable de rivière	Sable granitique	Sable calcaire	Laitier
Rc à 28 jours (MPa)	79,6	66,4	70,6	54,6	60,2

Les résistances en compression d'un mortier dépendent de la résistance des constituants qui le composent. En fonction de la résistance des granulats, le mortier possédera des propriétés mécaniques plus ou moins importantes.

L'ajout du sable à base de quartz dans la formulation va entraîner des modifications des propriétés de la pâte de ciment. Qiao et al. [86] ont observé que le temps de prise diminue avec la quantité de sable introduite dans le ciment phosphomagnésien. De plus, ces auteurs mentionnent aussi que la quantité de sable influe sur la consistance de la pâte fraîche (Tableau I-14).

Tableau I-14 : Influence du rapport S/C sur le temps de prise de ciment phosphomagnésien [86]

Rapport S/C	1	1,5	2
Temps de prise (min)	11	8	6,5
Aspect de la pâte à l'état frais	Pâte homogène, mais tend à être collante	Bonne ouvrabilité et pâte homogène	Mélange raide, faible homogénéité

L'hétérogénéité observée lors de l'ajout de sable est liée à la différence de densité entre le ciment phosphomagnésien et le sable. Contrairement au ciment Portland, le ciment phosphomagnésien possède une densité plus faible que le sable (Tableau I-15), les mortiers réalisés avec le ciment phosphomagnésien sont plus facilement sujet à la ségrégation que les mortiers réalisés avec un ciment portland.

Tableau I-15 : Densité du sable et des ciments

Matériaux	Densité
Ciment portland	2,85 – 3,1
Ciment phosphomagnésien	1,8
Sable	2 – 2,6

I.7.5.3 Introduction de cendres volantes

Les cendres volantes de centrales thermiques (CVCT) se présentent sous la forme d'une poudre fine (0,5 et 315 microns) constituée principalement de particules vitreuses sphériques, issues de la combustion de charbon pulvérisé en présence ou non de co-combustibles.

Stefanko et al. [98] affirment que seules les cendres volantes de classes F (siliceuse) sont inertes, car la chaux contenue dans les cendres volantes de classe C (calcique et donc riche en CaO) va réagir avec le KH_2PO_4 jusqu'à 4 semaines après la prise pour former des phosphates de calcium.

I.7.5.3.1 Influence des cendres volantes sur la prise

L'ajout de cendres volantes dans le ciment phosphomagnésien est réputé pour améliorer la fluidité de la pâte de ciment à l'état frais ([91], [99] et [100]). En effet les cendres volantes par leur forme sphérique et lisse vont se comporter comme des roulements à billes [100] et vont améliorer la fluidité de la pâte (Figure I-43).

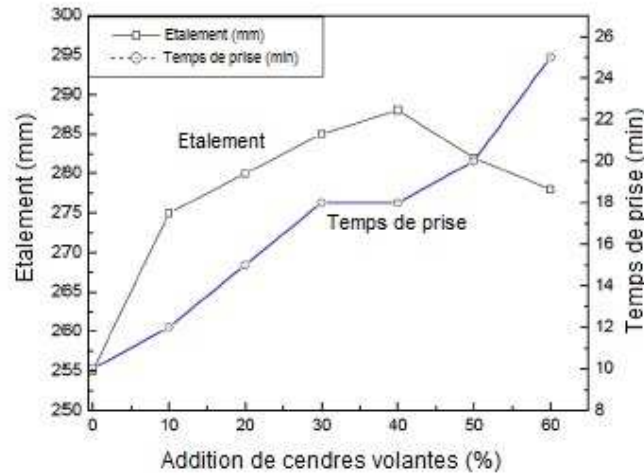


Figure I-43 : Effets des cendres volantes sur les propriétés de la pâte fraîche [100] (rapport E/C maintenu à 0,18)

De plus pour Qiao [30], Li et Chen [100] et Li et al. [101] le temps de prise de la pâte du ciment phosphomagnésien augmente avec le remplacement du ciment par des cendres volantes (Figure I-43). Il y a moins de MgO dans la pâte et la mise en contact des réactifs est gênée par les cendres volantes, Qiao parle d'un effet de « dilution » des réactifs [30].

Cependant Yang et Xu [87], n'observent pas de modification du temps de prise lors de la substitution du ciment par les cendres volantes (Figure I-44). De la même manière Ding et Li [99], confirment le fait que le temps de prise reste inchangé malgré un taux de substitution par les cendres volantes pouvant atteindre les 50%.

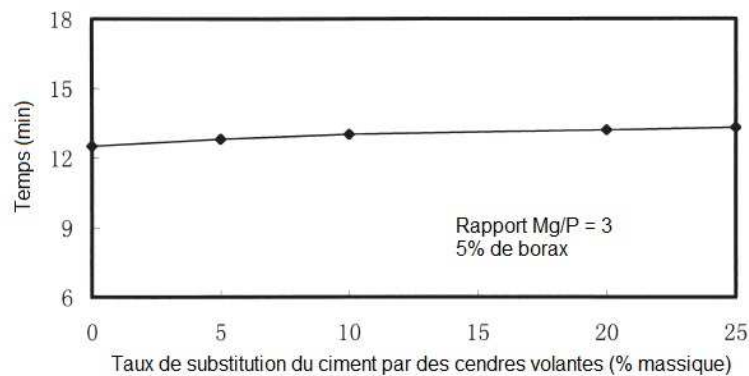


Figure I-44 : Influence du taux de substitution du ciment par les cendres volantes sur le temps de prise [87]

Li et al. [101] ont étudié l'influence couplée des cendres volantes et du rapport E/C sur le temps de prise (Tableau I-16).

Tableau I-16 : Temps de prise des ciments phosphomagnésien en fonction du rapport E/C et du taux de substitution du ciment par des cendres volantes [101]

Rapport E/C	Taux de substitution par des cendres volantes (%)		
	0	10	20
0,25	4	5	5
0,30	3	6	7
0,40	3	4	8

Lorsque le rapport E/C est de 0,25 le temps de prise ne va pas augmenter avec le taux de substitution tandis que lorsque le rapport E/C est plus important (0,40) le taux de substitution du ciment par les cendres volantes va modifier le temps de prise. En effet les cendres volantes absorbent de l'eau (entre 20% et 25% en masse [102]). Ainsi pour les rapports E/C les plus faibles, lorsque les cendres volantes absorbent une partie de l'eau, l'effet de « dilution » est compensé par la réduction de la quantité d'eau qui réduit le temps de prise (cf. partie I.7.2.1). Pour des rapports E/C plus importants la quantité d'eau est suffisamment importante pour compenser l'absorption des cendres volantes.

I.7.5.3.2 Influence des cendres volantes sur la chaleur d'hydratation

La Figure I-45 présente l'évolution de la température des pâtes de ciments phosphomagnésiens en fonction du taux de substitutions du ciment par les cendres volantes. La température diminue avec l'augmentation du taux de substitutions. D'après Ding et Li [99], ces résultats montrent que les cendres volantes peuvent réduire la température dégagée par le ciment et surtout qu'il n'y a pas de dégagement de chaleur supplémentaire lié à l'interaction des cendres volantes et du ciment.

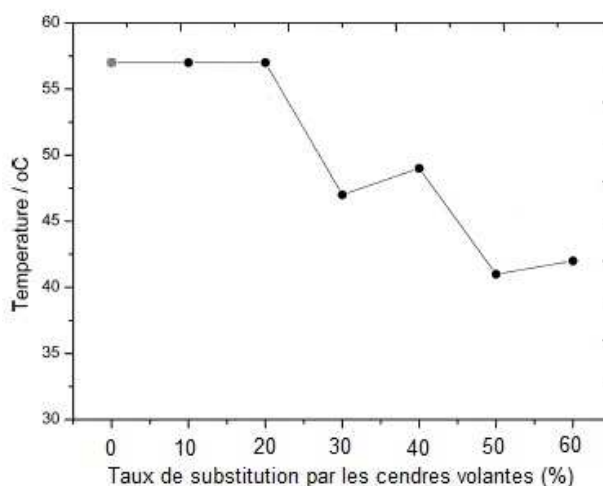


Figure I-45 : Influence des cendres volantes sur la température des mortiers [99]

I.7.5.3.3 Influence des cendres volantes sur la résistance en compression

Une influence notable de la substitution du ciment par les cendres volantes (CV) est l'amélioration de la résistance en compression des mortiers. Cette amélioration est liée, selon Ding et Li [99], à une combinaison de deux effets.

- Un effet physique : les cendres volantes, de par leur finesse, vont remplir les pores diminuant ainsi la porosité du ciment phosphomagnésien et améliorant les résistances en compression. Wagh et al. [103] font eux aussi mention d'une réduction de la porosité du ciment entraînant une augmentation de la résistance en compression.
- Un effet chimique : le magnésium et le phosphate du ciment vont réagir avec la silice et l'aluminium des cendres volantes. Selon ces auteurs, il se forme un gel amorphe à l'interface entre les cendres volantes et le ciment qui renforce le lien entre la matrice cimentaire et les cendres volantes. Ce qui a pour conséquence d'améliorer la résistance en compression. Li et Chen [100] font aussi mention de la formation d'un gel amorphe avec les cendres volantes, de composition chimiques similaires à celle de Ding et Li (Tableau I-17).

Tableau I-17 : Comparaison de la composition chimique et de la taille des particules des cendres volantes

Type de CV	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Taille moyenne des CV (µm)
CV Ding et Li [99]	1,9	26,7	50,5	/	8,1	7,8	20
CV Li et Chen [100]	1,8	25,8	54,9	/	8,7	6,9	20

Les cations Ca²⁺, Al³⁺ et Fe³⁺ présents dans les cendres volantes sont susceptibles de réagir avec le phosphate de potassium et de former un gel : mélange complexe de magnésie, d'alumine, de silice et de phosphate. Wilson et al. [104] ont formulé un ciment dentaire à partir d'un verre d'aluminosilicate et d'un acide phosphorique. De même Kingery [105] et Bothe et al. [106] ont rapporté la formation de berlinite (AlPO₄) qui est la phase liante des ciments au phosphate d'aluminium.

Certains auteurs ([99], [100]) citent un taux de substitution pour les cendres volantes optimal, en termes de résistances en compression, de 40% (Figure I-46).

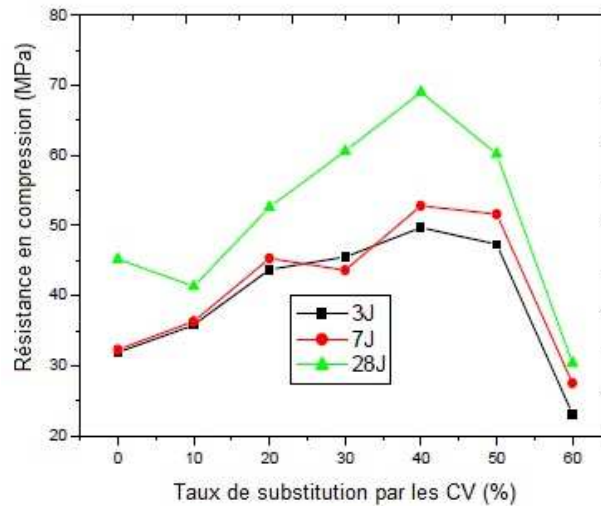


Figure I-46 : Evolution des résistances en compression en fonction du taux de substitutions par des cendres volantes [99]

II. Utilisation des ciments phosphomagnésiens dans le domaine de la stabilisation/solidification des déchets

Dans cette partie nous allons traiter d'une utilisation des ciments phosphomagnésiens pour la stabilisation/solidification des déchets et notamment des déchets issus de l'industrie nucléaire.

II.1 La stabilisation/solidification (S/S) de déchets : intérêt du ciment phosphomagnésien

II.1.1 Définition de la stabilisation/solidification des déchets

La cimentation des déchets porte le nom de stabilisation/solidification. Il s'agit d'une méthode industrielle développée pour le traitement des déchets. Elle consiste à mélanger du ciment ou un autre réactif avec le déchet à traiter afin d'obtenir un bloc monolithique [107]. Outre l'aspect solidification des déchets, qui correspond à la formation d'un bloc solide, le terme stabilisation souligne le fait que la matrice assure la rétention chimique des polluants dans le temps [107].

Le ciment Portland est le liant le plus fréquemment utilisé pour la S/S, cependant certains types de déchets se sont révélés incompatibles avec ce type de ciment. Il peut s'agir de tout type de déchet, des déchets métalliques comme le magnésium, l'aluminium, que l'on retrouve dans les gaines des combustibles utilisés dans les réacteurs types Magnox au Royaume-Uni, mais aussi des déchets à pH neutre ou acide, ou contenant certains éléments chimiques non compatibles avec le ciment Portland (fluor, bore, ...)

II.1.2 Exemple de déchets métalliques réactifs non compatible avec le ciment Portland (aluminium métal)

II.1.2.1 Les déchets métalliques au sein du ciment Portland

Les déchets alumineux sont fortement susceptibles de se corroder au sein de la pâte de ciment Portland, en effet la couche de passivation à la surface de l'aluminium se dissout au dessus d'un pH de 8,5 (Figure I-47). L'aluminium va donc réagir avec la solution interstitielle du ciment portland et former de l'hydroxyde d'aluminium et du dihydrogène.

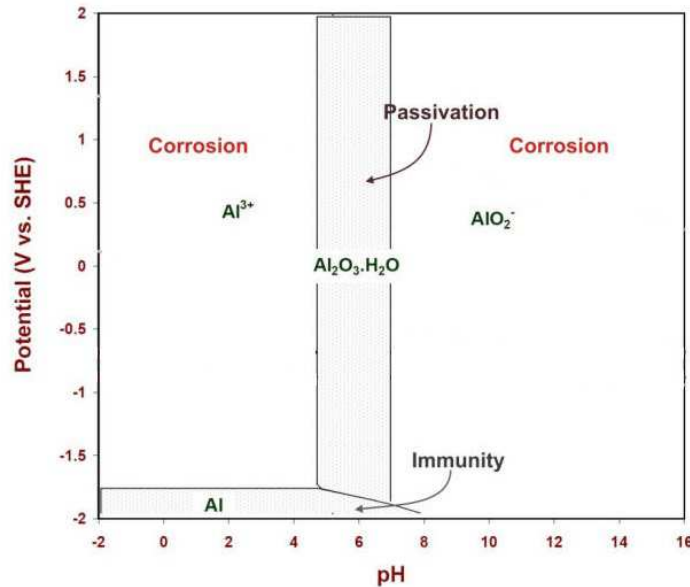
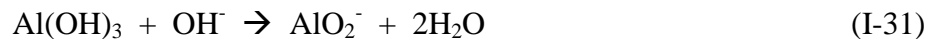


Figure I-47 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 25°C [108]

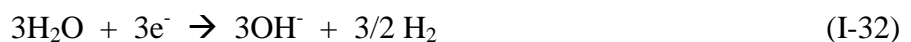
En effet dans des conditions alcalines l'aluminium métal va former de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$).



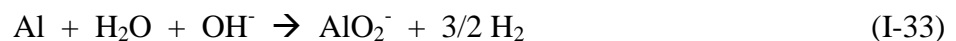
A pH cet hydroxyde d'aluminium va se dissoudre pour former un ion aluminate :



La réaction cathodique associée est la réduction de l'eau :



Soit le bilan total de la réaction :



La présence d'aluminium dans le ciment Portland s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène important lors de la corrosion de celui-ci [109].

La poudre ou pâte d'aluminium est d'ailleurs l'agent d'expansion utilisé dans le béton cellulaire type Siporex® (Figure I-48). La présence de 0,06% d'aluminium suffit à former un béton cellulaire possédant une porosité de 80% (Tableau I-18).

Tableau I-18 : Composition d'un béton cellulaire (selon [110])

Matière première	Quantité massique
Sable de quartz siliceux	44 %
Ciment Portland	3 %
Chaux	12 %
Agent d'expansion (poudre d'aluminium)	0,06 %
Eau	41 %



Figure I-48 : Siporex ®

Le dégagement de dihydrogène issu de la corrosion pose des problèmes étant donné que durant la prise du ciment une porosité peut alors se créer au sein du matériau dégradant ainsi les propriétés mécaniques du colis ([108], [111]). Par ailleurs, l'hydroxyde d'aluminium a un volume molaire plus important que l'aluminium métallique et sa formation peut donc provoquer une expansion et entraîner une fissuration du colis [108].

II.1.2.2 Les déchets alumineux au sein du ciment phosphomagnésien

Afin de comparer la corrosion de l'aluminium dans un ciment phosphomagnésien et dans un ciment Portland, Hayes et Godfrey [112] ont introduit des morceaux d'aluminium métal au sein de pâtes de ciment. Ils ont étudié trois pâtes de ciment, réalisées pour l'une avec un ciment Portland ordinaire et les deux autres avec des ciments phosphomagnésiens avec des rapports molaires Mg/P de 1,25 et de 1,5. Les auteurs [112] ont ensuite placé les pâtes de ciments dans un réacteur étanche et ont étudié l'augmentation de la pression due aux dégagements gazeux issus de la corrosion de l'aluminium (Tableau I-19).

On observe que le dégagement de gaz lié à la corrosion de l'aluminium dans les ciments phosphomagnésiens est beaucoup plus faible en comparaison avec celui obtenu dans le ciment Portland. Cela est dû au pH neutre des ciments phosphomagnésiens ainsi qu'à la faible quantité d'eau introduite dans la pâte [112]. La zone de passivation de l'aluminium se situe dans la zone de pH 5 – 7 (Figure I-47) ce qui correspond à la zone de pH dans laquelle se déroule la réaction de prise des ciments phosphomagnésiens à base de k-struvite (pH entre 4 et 7,5) et limite donc la corrosion de l'aluminium.

Tableau I-19 : Dégagement gazeux lié à la corrosion de l'aluminium au sein de différents ciments [112]

Echantillons	Dégagement gazeux les premières 24h (l/h/m ²)	Dégagement gazeux à 24h (l/h/m ²)	Dégagement gazeux à 4 jours (l/h/m ²)	Dégagement gazeux à 40 jours (l/h/m ²)
MgO : PO ₄ (1,25 :1)	0,03	0,03	0,0006	Non détecté
MgO : PO ₄ (1,5 :1)	0,05	0,03	0,0003	Non détecté
Ciment portland	5,8	0,81	0,1	Non mesuré

II.2 Intérêt des ciments phosphomagnésiens pour la S/S de déchets

Nombreuses sont les espèces chimiques à être réactives avec le ciment Portland, certaines espèces entraînent un retard de prise voir une inhibition de celle-ci en cas de fortes concentrations comme c'est le cas pour les borates. D'autres espèces, comme les sulfates ou les nitrates, accélèrent la prise jusqu'à provoquer une prise flash [113]. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'effet de certains métaux lourds sur le ciment Portland.

II.2.1 Problème de stabilisation des métaux lourds avec le ciment Portland

Les métaux lourds sont souvent stabilisés dans des matrices cimentaires, mais leur rétention varie en fonction du type de métal et il est parfois nécessaire d'utiliser des prétraitements (souvent coûteux) afin d'immobiliser efficacement ces déchets.

Le mercure est un élément difficile à stabiliser, en effet sa rétention par le ciment Portland n'est pas efficace, car le mercure ne va pas s'adsorber sur le ciment Portland. Lors de son encapsulation, le mercure est seulement retenu physiquement, mais il n'est pas chimiquement stabilisé par le ciment Portland, sa mobilité n'est pas réduite. Bricka et Culliane [114] ont réalisé des essais de lixiviation sur des déchets composites contenant du mercure. Avant la S/S, les déchets relarguent 0,1 mg/L de mercure tandis qu'après la

cimentation ils relarguent 28,6 mg/L. Les auteurs déconseillent l'utilisation du ciment Portland pour la S/S du mercure.

Le plomb est un métal amphotère, assez insoluble entre le pH 7 et 12. Il a un effet fortement retardant sur la prise du ciment Portland. Le plomb forme des composés insolubles autour des silicates et empêche l'eau d'atteindre ces derniers ce qui peut, en cas de forte concentration de plomb, empêcher la prise de ciment. Le plomb est difficile à immobiliser dans le ciment Portland du fait du pH élevé de la matrice, sa faible rétention est liée au fait que les sels de plomb précipités peuvent se solubiliser lors de variations du pH au sein de la matrice cimentaire.

II.2.2 Intérêt des ciments phosphomagnésiens pour la S/S des métaux lourds

Les mécanismes d'encapsulation des déchets métalliques par les ciments phosphomagnésiens ont été étudiés par Wagh, Singh et Jeong [115]. Ils ont détaillé les réactions entre le ciment phosphomagnésien et les déchets métalliques durant la prise du ciment.

La S/S a pour objectif de réduire la mobilité des métaux lourds en les faisant réagir avec le ciment de façon à former des composés chimiques moins solubles et réduire leur mobilité. Les ciments Portland forment avec les métaux lourds des hydroxydes qui sont, en général, peu solubles. Les ciments phosphomagnésiens vont former, quant à eux, des phosphates métalliques qui possèdent une solubilité moindre (Tableau I-20).

Tableau I-20 : Solubilité des composées à base de métaux lourds [3]

Composé	Solubles
Nitrates	Solubles
Chlorures	Solubles à l'exception d'AgCl et de Hg ₂ Cl ₂ qui sont insolubles
Hydroxydes	Peu solubles
Sulfates	Assez solubles à l'exception des sulfates de Cd, Ni et Zn qui sont très solubles
Silicates, phosphate	Tous insolubles
Chromate	Solubles

Les métaux lourds, généralement présents dans les déchets sous forme d'oxyde, sont pour la plupart amphotères, ils présentent un minimum de solubilité en fonction du pH (Figure I-49). On constate que mis à part le mercure (Hg), le chrome (Cr) et l'arsenic (As), les métaux lourds présentent un minimum de solubilité dans la région alcaline, leur solubilité augmente plus le pH diminue. Cela signifie que la solubilisation des métaux lourds sera plus importante dans un ciment phosphomagnésien (pH compris entre 4 et 8) que dans un ciment portland (pH > 12).

Les cinétiques des réactions sont liées à la solubilité des espèces. Une forte solubilité conduit un hydroxyde métallique à se dissoudre rapidement et à réagir rapidement avec les ions phosphates.

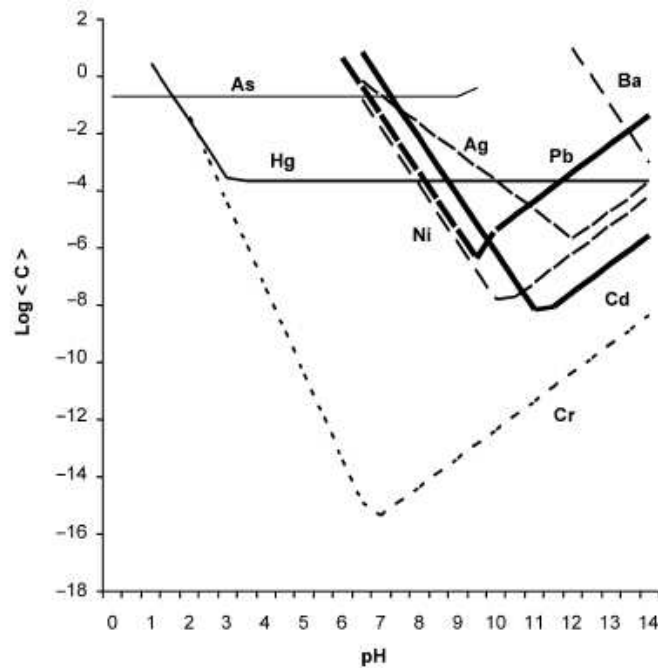


Figure I-49 : Evolution de la solubilité des certains métaux lourds en fonction du pH

Afin d'assurer la bonne encapsulation des déchets métalliques, la réaction entre ces derniers et le KH_2PO_4 doit être plus rapide que la réaction de prise entre l'oxyde de magnésium et le KH_2PO_4 . Pour cela, l'oxyde de magnésium doit avoir une faible solubilité de façon à se dissoudre et à réagir avec le phosphate après que celui-ci est réagi avec les déchets métalliques [115]. Il est nécessaire d'utiliser un oxyde de magnésium calciné de façon à retarder au maximum sa réaction avec le phosphate.

Il est reporté dans la littérature ([24], [116], [117]) de nombreux essais de stabilisation/solidification réalisés avec des ciments phosphomagnésiens.

II.2.3 Solidification de déchets divers

Singh et al. [116] ont réalisé la stabilisation de déchets faible activité ou LLW (Low Level Waste). Il s'agit aussi bien d'un mélange de déchets divers contenant entre autres du métal, du bois, du plastique de tailles et de formes diverses, des briques de plomb et des gants en plastiques contaminés avec du plomb. Ces déchets ne font pas partie de la filière nucléaire. Les auteurs [116] ont utilisé un mélange de 60% de cendres volantes, de 25% de ciment phosphomagnésien (MgO et KH_2PO_4 en proportion stœchiométrique) et de 15% d'eau pour la stabilisation/solidification de ces déchets. Les déchets sont mélangés à la pâte et le tout est introduit dans un fût.

Les auteurs se sont intéressés principalement à la solidification ainsi qu'à la bonne encapsulation des déchets par le ciment phosphomagnésien. La résistance finale en compression des colis est comprise entre 34 et 48 MPa et la porosité accessible à l'eau est de 4% (critère normatif). Par ailleurs, les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont révélé une excellente adhésion du ciment phosphomagnésien sur les déchets. Aucun décollement ni aucune bulle d'air ne sont vus à l'interface ciment/déchet [116]. Dans ces conditions, l'encapsulation et les propriétés mécaniques des colis de déchets réalisés avec le ciment phosphomagnésien sont pleinement satisfaisantes.

II.2.4 Stabilisation/solidification du mercure

D'après Wagh et al. [117], lors de la S/S du mercure avec le ciment phosphomagnésien, la phosphatation du mercure va mener à la formation des précipités suivant : $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ et HgHPO_4 , dont les solubilités sont faibles (Tableau I-21).

Tableau I-21 : Solubilité du sulfure de mercure et des phosphates de mercure [117]

Espèces	Ksp	Solubilité (mol/L)
HgS	$2,0 \times 10^{-49}$	$4,5 \times 10^{-25}$
$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,9 \times 10^{-46}$	$1,4 \times 10^{-8}$
HgHPO_4	$7,9 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-7}$

Les auteurs [117] ont procédé à un test de lixiviation afin de déterminer si la stabilisation du mercure au sein du ciment phosphomagnésien est suffisante. Ce test, le TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), montre que le niveau de lixiviation du mercure passe de 40 à 7,7 mg/L grâce à la phosphatation au sein du ciment phosphomagnésien [117]. Cependant malgré une très forte diminution, ce niveau de lixiviation est au dessus des normes fixées par l'agence de protection environnementale américaine, qui spécifie un niveau de 0,2 mg/L. Il faut donc réaliser un prétraitement du mercure pour stabiliser efficacement celui-ci, ce prétraitement consiste en un ajout de 0,5% de K_2S afin de transformer l'oxyde de mercure (HgO) en sulfure de mercure (HgS) qui possède une solubilité extrêmement faible (Tableau I-21). Ainsi stabilisé par ajout de K_2S , le niveau de lixiviation du mercure atteint $0,85 \times 10^{-3}$ mg/L, niveau qui est très largement en dessous des normes.

Bien qu'une sulfuration soit nécessaire pour stabiliser le mercure, le ciment phosphomagnésien se révèle malgré tout intéressant pour la stabilisation des déchets métalliques, la phosphatation diminue fortement la mobilité des déchets métalliques réduisant ainsi la lixiviation.

III. Conclusions

Les ciments phosphomagnésiens à base de k-struvite sont des ciments à prise rapide issus de la réaction entre un acide (KH_2PO_4) et d'une base (MgO).

Les mécanismes de prise du ciment phosphomagnésien sont encore mal connus, en effet différentes théories concernant la prise ont été formulées :

- Soudée propose un mécanisme topo-chimique mettant en jeu la formation d'un composé $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et son adsorption à la surface des grains de MgO , puis sa cristallisation à la surface de la magnésie.
- Pour Wagh, la cristallisation a lieu qu'après la formation d'un gel de k-struvite à la surface du MgO . Pour les deux auteurs, la k-struvite est directement formée à partir des réactifs et il n'y a pas d'étape intermédiaire
- Tandis que pour Qiao la formation de la k-struvite met en jeu la formation et la dissolution de deux sous produits : Le $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Mg}_2\text{HK}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

L'influence de certains paramètres de formulation est parfois mal connue :

- Le rapport Mg/P est un rapport essentiel à maîtriser, car il influe sur les propriétés macroscopiques (résistances en compression et temps de prise), mais aussi sur la microstructure du ciment. Tous les auteurs ne s'accordant pas sur l'influence du rapport Mg/P sur les paramètres (influence sur le temps de prise), l'étude de l'influence du rapport Mg/P pourrait apporter des informations supplémentaires complétant celles déjà existantes dans la littérature.
- Les composés boratés (borax et acide borique) retardent la prise du ciment et réduisent la chaleur dégagée par les ciments phosphomagnésiens grâce à la formation d'un film protecteur de lünebergite à la surface de la magnésie. Cependant, la formation de ce film n'est pas l'unique façon dont le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) retarde la prise. En effet sa dissolution est endothermique et sa basicité contribue à inhiber le passage en solution du MgO . Ces deux phénomènes contribuent à retarder la prise de la pâte de ciment. Pour cette raison nous avons fait le choix d'utiliser le borax comme retardateur de prise.
- L'influence des ajouts de fillers au sein de la pâte de ciment phosphomagnésien est mal connue, notamment en ce qui concerne l'influence des cendres volantes sur les résistances en compression. En effet, deux théories s'opposent quant à l'observation d'une amélioration de la résistance en compression des pâtes de ciment lors de l'ajout de cendres volantes. Pour Stefanko et al. bien que les cendres volantes n'aient aucun effet pouzzolanique à pH 8, l'amélioration des résistances en compression est attribuée à la présence de CaO dans la pâte sensée pouvoir réagir jusqu'à 4 semaines après la prise et améliorer les résistances en compression en comblant les pores par les produits de réaction. Pour Ding et al., l'effet des cendres volantes sera double, il y aura

remplissage des pores grâce à la finesse des cendres et formation de liens solides entre la matrice cimentaire et les cendres volantes via la diffusion du magnésium vers les cendres volantes et de silicium et de l'aluminium vers la matrice.

Références bibliographiques

- [1] O. F. M. Solorzano – « Basic Characteristics of Grancrete HFR », Thesis of the North Carolina State University, 2008, 198 p.
- [2] J.F. Shackelford, W. Alexander – « CRC materials science and engineering handbook », Third Edition, CRC Press, 2010, 1980 p.
- [3] A. Wagh – « Chemically bonded phosphate ceramics Twenty-first century Materials with diverse application », Elsevier, 2004, 283 p.
- [4] M. Chevalier – « Rapports du jury international », Exposition universelle de 1867 à Paris, Tome 10, Groupe VI – Classes 65 et 66, p. 80
- [5] T. Sugama, L.E. Kukacka – « Characteristics of magnesium polyphosphate cement derived from ammonium polyphosphate solution », Cement and Concrete Research, vol. 13, 1983, pp. 499 – 506
- [6] F. Dufournet – « Adaptation des ciments magnésiens au stockage souterrain des déchets nucléaires », Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987, 242 pages
- [7] F. Dufournet, A. Lajudie – « Caractérisation de matériaux candidats pour les barrières ouvragées volume 1 : étude préliminaire en laboratoire », Science et Techniques Nucléaires, Commission des communautés européennes, rapport, 1987, 23 p.
- [8] J. Bensted – « Novel cements Sorel and related chemical cements », Cemento, 1989, Vol. 86, n°4, pp. 217 – 228
- [9] J.A. von Fraunhofer – « Zinc oxide dental cements », vol. 5, chap. 5, A.D. Wilson (ed.), Butterworth, Boston, 1975
- [10] J. Colat-Parros, F. Jordana, Ph. Choussat – « Les ciments dentaires » Société francophone de biomatériaux dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010 – 2011, p. 30
- [11] C.E. Elvery – « Improvements relating to mouldable compositions » Angleterre, Brevet n°593172, 1945 – 1947
- [12] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, B. El-Jazairi – « The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement », Cement and concrete research, Vol. 18, 1988, pp. 415 – 425
- [13] R.W. Limes, R.O. Russel – « Process for preparing fast-setting aggregate compositions and products of low porosity produced therewith » Etats Unis, Brevet n°3879209, 1975.

- [14] S.S. Seehra, S. Gupta, S. Kumar – « Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements — characterization and durability aspects », *Cement and Concrete Research*, Volume 23, Issue 2, March 1993, pp. 254 – 266
- [15] B. El-Jazairi – « Rapid repair of Concrete Pavings », *Concrete*, vol. 16, n°9, 1982, pp. 12 – 15
- [16] S. Kudlapur, A. Hanaor, P.N. Balaguru, E.G. Nawy – « Evaluation of cold-weather concrete patching materials », *ACI materials Journal*, n°3, 1976, pp. 566 – 568
- [17] R.J. Gulyas, J.T. Champa – « Use of composite testing for evaluation of keyway grout for precast prestressed bridge beams », *ACI Materials Journal*, Title n°94-M28, 1997, pp. 244 – 250
- [18] S.Y. Jeong, A. S. Wagh – « Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics, cements and polymers », *Technology review Argonne national Laboratory*, 2002, 24 p.
- [19] D. Singh, V. Mandalika, S.Parulekar, A. Wagh – « Magnesium potassium phosphate ceramic for ⁹⁹Tc immobilization », *Journal of Nuclear Materials*, n°348, 2006, pp. 272 – 282
- [20] A.S. Wagh, S.Y. Jeong – « Chemically bonded phosphate ceramics: A Dissolution Model of formation », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, 2003, pp.1838 – 1844
- [21] I. Buj, J. Torras, M. Rovira, J. de Pablo – « Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals », *Journal of Hazardous Materials*, n° 175, 2010, pp. 789 – 794
- [22] Z. Li, Z. Ding, Y. Zhang – « Development of International sustainable cementitious materials », *Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Beijing, 2004, pp. 55 – 76
- [23] Q. Yang, B. Zhu, X. Wu – « Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete », *Materials and structures*, n°33, 2000, pp. 229 – 234
- [24] P. Randall, S. Chattopadhyay – « Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes », *Journal of Hazardous Materials*, n°B114, 2004, pp. 211 – 223
- [25] E. Knozinger, K.H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann – « Hydroxyl group IR as active surface probes on MgO crystallites », *Surface science*, 1993, n°290, pp. 338 – 402
- [26] E. Soudée – « Liants phosphomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité », *Thèse INSA de Lyon*, 1999, 266 p.

- [27] C.A. Scamehorn, N.M. Harrison, M.I. McCarthy – « Water chemistry on surface defect sites: Chemidissociation versus physisorption on MgO (001) », *J. Chem. Phys.*, 1994, Vol 101, n°2, pp.1547 – 1554
- [28] S.A. Holt, C.F. Jones, G.S. Watson, A. Crossley – « Surface modification of MgO substrates from aqueous exposure: an atomic force microscopy study », *Thin Solid Films*, 1997, pp.1547 – 1554
- [29] J. Goniakowski, S. Bouette-Russo, C. Noguera – « Acido-basic properties of simple oxide surfaces: Systematics of H⁺ and OH⁻ adsorption », *Surface Science*, 1993, vol. 284, pp. 315 – 327
- [30] F. Qiao – « Reaction mechanisms of magnesium potassium phosphate cement and its application », Thesis of Hong Kong University of Science and Technology, 2010, 204 p.
- [31] T. Sugama, L.E. Kukacka – « Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions », *Cement and Concrete Research*, n°13, pp. 407 – 416
- [32] T. Finch, J.H. Sharp – « Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements », *Journal of Materials Science*, n°24, 1989, pp. 4379 – 4386
- [33] J.H. Sharp, H.D. Window – « Magnesia-phosphate cements », *Cements Progress-1989*, Westerville (Ohio): American Ceramic Society, 1991, pp. 233 – 263
- [34] A.K. Sakar – « Phosphate cement-based fast setting binders », *Ceramic bulletin*, 1990, vol.60, n°2, pp.234 – 238
- [35] M. Deepa, K. Rajendra Babu, V.K. Vaidyan, Y.M. Fazil Marickar – « Morphological and X-ray characterization studies of gel-growth newberyite », *Journal of Materials Science Letters*, 1992, vol. 11, pp. 535 – 537
- [36] M.J. Gleeson, D.P. Griffith – « Struvite calculi », *British Journal of Urology*, 1993, Vol. 71, pp. 503 – 511
- [37] F.R. Stierli, J.M. Gaidis, C.T. Clayton – « Control of setting time in magnesia-phosphate cement », UK Patent 1,512,275, 1978
- [38] A.K. Sarkar – « Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems » *Journal of Materials Science*, n°26, 1991, pp. 2514-2518
- [39] P. Sengupta, G. Swihart, R. Dimitrijevic, M. Hossain – « The crystal structure of lünebergite », *American Mineralogist*, n°76, 1991, pp. 1400–1407

[40] C.K. Chau, F. Qiao, Z. Li – « Microstructure of magnesium potassium phosphate cements », *Construction and Building Materials*, 2011, n°25, pp. 2911 – 2917

[41] D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi – « The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia phosphate cement mortar », *Cement and concrete research*, 2001, n°31, p. 455 – 465

[42] Z. Ding, Z. Li – « Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement », *Cement and concrete composite*, 2005, n°27, pp. 11 – 18

[43] Z. Li, Z. Ding, Y. Zhang – « Development of sustainable cementitious materials », *Development of Sustainable Cementitious Materials*. In: *Proceedings of the International workshop on sustainable development and concrete technology*, Iowa State University, Beijing, China, 2004, pp. 55–76

[44] J. Yang, C. Qian – « Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and potassium phosphate cement pastes », *Journal of Wuhan university of technology, Material Science Edition*, 2010, pp. 613 – 619

[45] L.F. Amaral, I.R. Oliveira, P. Bonadia, R. Salomao, V.C. Pandolfelli – « Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration », *Ceramics International*, 2011, n°37, pp. 1537 – 1542

[46] G. Möschner, B. Lothenbach, R. Figi, R. Kretzschmar – « Influence of citric acid on the hydration of Portland cement », *Cement and Concrete Research*, n°39, 2009, pp. 275 – 282

[47] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, B. El-Jazairi – « The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement », *Cement and concrete research*, vol. 19, 1989, pp.247 – 258

[48] M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, F.A. Koch – « Thermal decomposition of struvite and its phase transition », *Chemosphere*, n°70, 2008, pp. 1347-1356

[49] R. Boistelle, F. Abbona, H.E. Lundager Madsen – « On the transformation of struvite into Newberyite in aqueous systems », *Phys. Chem. Minerals*, 1983, pp. 216 – 222

[50] M. Mathew, L.W. Schroeder – « Crystal structure of struvite analogue $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ », *Acta Crystallographica*, Vol. B35, 1979, pp. 11 – 13

[51] S. Graeser, W. Postl, H.P. Bojar, P. Berlepsch, T. Armbruster, T. Raber, K. Ettinger, F. Walter – « Struvite-(k), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral », *Eur. J. Mineral*, n° 20, 2008, pp. 629 – 633

[52] <http://www.mindat.org/min-3811.html>

[53] A. Whitaker, J.W. Jeffery – « The crystal structure of struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ », *Acta crystallographica section B*, vol.26, n°10, 1970, pp.1429 – 1440

- [54] C.K. Chauhan – « Growth and characterization of struvite and related crystals », PhD thesis, Saurashtra University, 2011, 416 p
- [55] F. Abbona, R. Boistelle – « Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) », *Journal of Crystal Growth*, n°46, 1979, pp. 339 – 354
- [56] R.C. Ropp – « Encyclopedia of the alkaline Earth compounds », 1st Ed., 2013, 267 p.
- [57] H.J. Mueller – « Characterization of reaction between cast titanium and silica-containing investment mold », *Metallography: past, present, and future (75th anniversary volume)*, Vander Voort, Warmuth, Purdy, and Szirmae, Eds. ASTM, Philadelphia, 1993, pp. 429 – 445
- [58] R. Roy, E.T. Middleswarth, F.A. Hummel – « Mineralogy and thermal behavior of the phosphates; I. Magnesium pyrophosphate », *American mineralogist*, vol. 33, 1948, pp. 458 – 471
- [59] E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter – « Inorganic Chemistry », 4th Ed., Harper Collins, New York, 1993,
- [60] C.K. Chauhan, P.M. Vyas, M.J. Joshi – « Growth and characterization of Struvite-k crystals », *Crystal Research Technology*, 2011, n°46, pp. 187 – 194
- [61] A.K. Sarkar – « Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems », *Journal of Materials Science*, n°26, 1991, pp. 2514 – 2518
- [62] Fiche JCPDS 20-063 – International Centre for Diffraction Data
- [63] A.W. Frazier, J.R. Lehr, J.P. Smith – « The magnesium phosphates hannayite, schertelite and bobierite », *The American Mineralogist*, vol. 48, 1963, pp. 635 – 641
- [64] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, « Handbook of Mineralogy. Volume IV », Mineralogical Society of America, 2000, 680 p.
- [65] V. B. Ivancic, J. Kontrec, L. Brecevic, D. Kralj – « Kinetics of struvite to newberyite transformation in the system $\text{MgCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ », *Water research*, n°40, 2006, pp. 3447 – 3455
- [66] Z. Mesikova, P. Silcova, M. Trojan – « Synthesis and characterization of newberyite », *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, vol. 88, 2007, pp.103 – 106
- [67] G. Ferraris, M. Franchini-angela – « Hydrogen bonding in the crystalline state. Crystal structure of $\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Roesslerite » *Acta crystallographica section B*, n° 29, 1973, pp. 286 – 292

- [68] J. Pera, E. Soudée – « Mechanism of setting reaction in magnesia phosphate cement », *Cement and concrete research*, 2000, n°30, pp. 315 – 321
- [69] S. Urek, M. Drogenik – « Influence of iron oxide reactivity on microstructure development in MnZn ferrites », *Journal of materials science*, n°31, 1996, pp. 4801 – 4805
- [70] N. Obradovic, S. Stevanovic, V. Zeljkovic, M.M. Ristic – « Influence of ZnO specific surface area on its sintering kinetics », *Powder metallurgy and Metal ceramics*, n°48, 2009, pp. 182 – 185
- [71] P.P. Budnikov , A.A. Zvyagil'skiy – « Sintering beryllium oxide », *Refractories and industrial ceramics*, 1961, pp. 420 – 425
- [72] M. Azar – « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition », *Thèse INSA de Lyon*, 2009, p. 140
- [73] E. Champion – « Sintering of calcium phosphate bioceramics », *Acta Biomaterialia*, n°9, 2013, pp. 5855 – 5875
- [74] M.N. Rahaman – « Sintering of ceramics », *CRC Press*, 2007, 875 p.
- [75] K. Sasaki, S. Moriyama – « Effect of calcination temperature for magnesite on interaction of MgO-rich phases with boric acid », *Ceramics International*, n°40, 2014, pp. 1651 – 1660
- [76] M.H. Bocanegra-Bernal – « Microstructural evolution during sintering in MgO powders precipitated from sea water under induced agglomeration conditions », *Power Technology*, n° 18/6, 2008, pp. 267 – 272
- [77] V.S.S. Birchal, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli– « Technical note: The effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration », *Minerals engineering*, vol. 13, n° 14 – 15, 2000, pp. 1629 – 1633
- [78] W.R. Eubank – « Calcination studies of Mg oxide », *Journal of American Ceramic Society*, n°34, 1951, pp. 225 – 229
- [79] E.M. van der Merwe, C.A. Strydom, A. Botha – « Hydration of medium reactive industrial magnesium acetate », *Journal of thermal analysis and calorimetry*, n°77, 2004, pp. 49 – 56
- [80] K.P. Matabola – « The effects of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide », *Master of Science, University of South Africa*, 2006, 88 p.
- [81] Y. Li, B. Chen – « Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement », *Construction and Building Materials*, n°47, 2013, pp. 977 – 983
- [82] E. Soudee, J. Pera – « Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement », *Cement and concrete research*, 2002, Vol. 32, pp. 153 – 157

- [83] A-J. Wang, J. Zhang, J-M. Li, A-b. Ma, L-T. Liu – « Effect of liquid-to-solid ratios on the properties of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics », *Materials Science and Engineering C*, n°33, 2013, pp. 2508 – 2512
- [84] A-J. Wang, Z-L. Yuan, J. Zhang, L-T. Liu, J-M. Li, Z. Liu – « Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics », *Materials Science and Engineering C*, n°33, 2013, pp. 5058 – 5063
- [85] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li – « Setting and strength development of magnesium phosphate cement paste », *Advances in Cement Research*, vol 21, n°4, 2009, pp. 175 – 180
- [86] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li – « Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material », *Construction and Building Materials*, n°24, 2010, pp. 695 – 700
- [87] Q. Yang, X. Wu – « Factors influencing properties of phosphate cement based binder for rapid repair of concrete », *Cement and concrete research*, n°29, 1999, pp. 389 – 396
- [88] G. Mestres, M-P. Ginebra – « Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties », *Acta biomaterialia*, n°7, 2011, pp. 1853 – 1861
- [89] F. Qiao, C.K. Chau et Z. Li – « Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement », *Materials and Structures*, n°45, 2012, pp.447 – 456
- [90] J. Formosa, J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, M. Niubo – « Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid in chemically bonded phosphate ceramics formulation », *Ceramics International*, n°38, 2012, pp. 2483 – 2493
- [91] Q. Yang, B. Zhu, S. Zhang, X. Wu – « Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete », *Cement and Concrete Research*, n°30, 2000, pp. 1807 – 1813
- [92] Z. Ding, B. Dong, F. Xing, N. Han, Z. Li – « Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement », *Ceramics International*, n°38, 2012, pp. 6218 – 6288
- [93] J. Paceagiu, M. Georgescu – « Influence of certain composition factors on the magnesium phosphate mortars performances », *U.P.B. Scientific Bulletin Series B*, vol.70, n°2, 2008, pp. 21 – 28
- [94] A. Wang, C. Zhang, N. Zhang – « Study of the influence of the particle size distribution on the properties of cement », *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, n°5, 1997, pp. 685 – 695
- [95] R. Sugranez, J.I. Alvarez, M. Cruz-Yusta, I. Marmol, J. Morales, L. Sanchez – « Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size

distribution of the raw materials », *Construction and Building Materials*, n°40, 2013, pp. 139 – 145

[96] X. Chen, S. Wu, J. Zhou – « Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar », *Construction and Building Materials*, n°40, 2013, pp. 869 – 874

[97] H. Monma – « On hydraulic calcium phosphates, Proceeding of the MRS International Meeting on Advanced Materials », *Advanced Cements and Chemically Bonded Ceramics*, Materials Research Society, n°13, 1988, pp. 15 – 26

[98] D.B. Stefanko, C.A. Langton, D. Singh – « Magnesium mono potassium phosphate grout for P-reactor vessel in-situ decommissioning », SRNL for US DOE, Argonne National Laboratory, 2011, 60 p.

[99] Z. Ding, Z. Li – « High-early-strength magnesium phosphate cement with fly ash », *ACI Materials Journal*, 2005, Vol.102, n°6, pp. 375 – 381

[100] Y. Li, B. Chen – « Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement », *Construction and Building Materials*, n°47, 2013, pp. 977 – 983

[101] J. Li, W. Zhang, Y. Cao – « Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement », *Construction and Building Materials*, n°58, 2014, pp. 122 – 128

[102] P. Rossi, L. Gavois, G. Raoul – « Utilisation des sous produits industriels – les cendres volantes : origine, production, caractéristique », Ed. Technique de l'ingénieur, C5373 – 10, 2009

[103] A.S. Wagh, S-Y. Jeong, D. Singh – « High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes », *Conference on High Strength Concrete*, Eds A. Azizinamini, D. Darwin and C. French, American Society of Civil Engineering, 1997, pp. 542 – 553

[104] A.D. Wilson, B.E. Kent, D. Clinton, R.P. Miller – « The formation and microstructure of the dental silicate cement », *Journal of materials science*, n°7, 1972, pp. 220 – 238

[105] W.D. Kingery – « Fundamental study of phosphate bonding in refractories », *Journal American ceramic society*, n°33, 1950, pp. 239 – 250

[106] J.V. Bothe, Jr. and P.W. Brown – « Low temperature synthesis of AlPO₄ », *Ceramic transactions*, n°16, 1991, pp. 689 – 699

[107] L. Chateau – « Solidification/stabilisation des déchets dangereux – Procédés à base de liants minéraux », *Etat des connaissances - Note de synthèse*, ADEME, Octobre 2007, 8 p.

[108] T.P. Neville, S.J.R. Simons – « The investigation of aluminium wastes encapsulated in the individual phases of ordinary Portland cement », DIAMOND'10 Conference, Manchester U.K., 2010, 4 p.

[109] A.R. Hoch, N.R. Smart, J.D. Wilson, B. Reddy – « A survey of reactive metal corrosion data for use in the SMOGG gas generation model », Serco technical consulting service report to the NDA RWMD, September 2010, 147 p.

[110] J. Cox, J. Sizaire, P. Meulders, E. Van Overmeire, A. Ingelaere – « Le béton cellulaire matériau d'avenir », FeBeCel, Ed. J. Sizaire, 122p.

[111] L.M. Spasova, M.I. Ojovan – « Characterization of Al corrosion and its impact on the mechanical performance of composite cement wasteforms by the acoustic emission technique », Journal of Nuclear Materials, n° 375, 2008, pp. 347 – 358

[112] M. Hayes, I.H. Godfrey – « Development of the use of alternative cements for the treatment of intermediate level waste », WM'07 Conference, Tucson, 2007, 14 p.

[113] C.H. Mattus, T.M. Gilliam – « A literature review of mixed waste components : sensitivities and effects upon solidification/stabilization in cement-based matrices », report US DOE, ORNL/TM-12656, Marsh 1994, 131 p.

[114] R.M. Bricka, M.J. Cullinane – « Solidification/stabilization as a best demonstrated available technology for resource conservation and recovery act wastes », 15th annual research symposium, EPA/600/9-90/006, US EPA, 1990, pp. 437 – 447

[115] A. S. Wagh, D. Singh, S.Y. Jeong – « Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste », Energy Technology Division – Argonne National Laboratory, 2001, 39 p.

[116] D. Singh, A.S. Wagh, M. Tlustochowicz, S.Y. Jeong – « Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low level debris waste », Waste Management, 1998, n°18, pp. 135 – 143

[117] A.S. Wagh, D. Singh S.Y. Jeong – « Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics » Invited paper for Environmental Protection Agency's Workshop on Mercury Products, Processes, Waste, and the environment: Eliminating, Reducing and managing risk, 2000, 10 p.

Chapitre II.
Matériaux et techniques

Ce chapitre est consacré à la présentation des moyens employés pour réaliser cette étude de mise au point d'une formulation de ciment phosphomagnésien et de compréhension des mécanismes de prise. Tout d'abord, nous allons décrire les caractéristiques des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette thèse.

I. Matériaux

Par convention l'appellation ciment phosphomagnésien fait référence au mélange d'oxyde de magnésium avec un dérivé de phosphate acide. Étant donné que nous avons utilisé du dihydrogénophosphate de potassium, dans la suite de cette thèse l'appellation ciment fera référence au mélange de MgO et de KH_2PO_4 .

I.1 Matériaux de pureté analytique

Toutes les matières premières pour la réalisation du ciment phosphomagnésien, MgO, KH_2PO_4 et borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ont été obtenus auprès de fournisseurs de produits chimiques. Ces produits possèdent une pureté minimale de 98%.

I.1.1 L'oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium également appelé magnésie, est très peu soluble dans l'eau (6,2 mg/L) et possède une densité de $3,58 \text{ g/cm}^3$. L'oxyde de magnésium a de nombreuses utilisations en fonction de sa réactivité : pigment pour les peintures, agent de neutralisation, engrais, supplément alimentaire pour le bétail. Lorsque la magnésie est frittée, elle est particulièrement stable à haute température et est utilisée en tant que matériau réfractaire et produit ignifugeant [1]. La magnésie calcinée à très haute température est utilisée en tant que réactif pour la formation des ciments phosphomagnésiens.

Le Tableau II-1 présente la composition chimique du MgO, de pureté analytique et non calciné, que nous avons utilisé.

Tableau II-1 : Composition chimique du MgO

Espèces chimiques	Composition massique
MgO	> 98%
SO_4	< 0,5%
Fe_2O_3	< 0,05%
Cl	< 0,05%

La surface spécifique BET du MgO est de $68,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.1.2 Le dihydrogénophosphate de potassium

Le KH_2PO_4 est un sel résultant de l'attaque de l'hydroxyde de potassium par l'acide phosphorique. Il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire sous le nom de E340 en tant que régulateur d'acidité, émulsifiant, agent de texture, stabilisant et agent de rétention d'eau. Le KH_2PO_4 rentre aussi dans la composition des engrais en tant que source de phosphore et de potassium.

Le produit que nous avons utilisé, d'une pureté de 98%, se présente sous forme d'une poudre blanche et déliquescente (Figure II-1). Il est très soluble dans l'eau (220 g/L à 25°C) et possède une densité de 2,34 g/cm³.



Figure II-1 : Photographie d'un échantillon de KH_2PO_4

Le KH_2PO_4 de pureté analytique est utilisé comme réactif pour la formation de la pâte de ciment phosphomagnésien à partir du MgO .

I.1.3 Le di-sodium tétraborate décahydrate

Le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) est la forme naturelle du minerai de bore. Il s'agit de cristaux incolores, solubles dans l'eau (51 g/L à 20°C) et possédant une densité de 1,7 g/cm³.

Le borax est utilisé dans l'industrie du verre où sa propriété de fondant permet de diminuer la température de fusion et donc de limiter la consommation d'énergie. Il entre aussi dans la composition des borosilicates. Dans le domaine du génie civil, le borax trouve aussi une utilité en tant que retardateur de prise du ciment Portland. Avec le ciment phosphomagnésien le borax possède aussi des effets de retardateur de prise et il est également compatible avec le ciment phosphomagnésien.

I.2 Matériaux industriels

Nous avons utilisé un certain nombre de matériaux dits industriels ou commerciaux tels que le MgO , le sable, les cendres volantes et le latex.

I.2.1 Magnésies « commerciales »

En raison du coût élevé de la magnésie pure, il n'est pas envisageable dans le cadre d'application à l'échelle industrielle de l'utiliser pour fabriquer de grandes quantités de ciment phosphomagnésien. Les trois magnésies « commerciales » que nous avons étudiées (DBM90 60 mesh, DBM90 200 mesh et DBM95 200 mesh), ont été fournies par Richard Baker Harrison Ltd. et diffèrent par leurs compositions chimiques et leurs finesses. L'appellation DBM (Dead Burned Magnesia) signifie qu'elles ont subi un traitement thermique à très haute température (le fournisseur n'a pas souhaité nous communiquer le détail des températures et des temps de calcination des traitements thermiques subis par la magnésie).

Le Tableau II-2 présente les caractéristiques physico-chimiques données par le fournisseur. Pour les trois magnésies commerciales les surfaces spécifiques BET ont été mesurées dans le cadre de la thèse.

Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques des magnésies commerciales

	DBM 90 60 mesh	DBM 90 200 mesh	DBM 95 200 mesh
MgO	90 %	90 %	95 %
SiO ₂	4,5 %	4,5 %	2,2 %
CaO	2,0 %	2,0 %	1,6 %
Fe ₂ O ₃	1,6 %	1,6 %	0,9 %
Al ₂ O ₃	-	-	0,7 %
Perte au Feu	0,5 %	0,5 %	0,5 %
Densité	3,15 g/cm ³	3,15 g/cm ³	3,2 g/cm ³
d ₅₀	250 µm	74 µm	74 µm
Surface spécifique BET	1,6 m ² /g	0,75 m ² /g	0,69 m ² /g

Les compositions chimiques des magnésies sont relativement similaires, la DBM 95 est la plus pure (95% de MgO) et ne contient que 2% de SiO₂ tandis que la DBM 90, la moins pure (90% de MgO), contient 4,5% de SiO₂. Les concentrations en CaO sont similaires pour toutes les magnésies (1,5 à 2 %).

Les analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (Annexe III-1) que nous avons effectuées indiquent que le DBM 90, outre la présence de MgO, contient des traces de kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), d'antigorite (Mg₂Si₂O₅(OH)₄), brucite (Mg(OH)₂), calcite (CaCO₃). Le DBM95 ne contient aucune trace de kaolinite, ni d'antigorite mais des traces de monticellite (CaMgSiO₄).

Le choix de travailler avec un seul type de magnésie sera envisagé à l'issue d'essais préliminaires présentés dans le chapitre III.

I.2.2 Sable siliceux

Pour réaliser les mortiers, nous avons choisi d'utiliser un sable siliceux fin, de type sable de Fontainebleau, dont la finesse n'est pas trop éloignée de celle des magnésies commerciales (d50 des magnésies commerciales compris entre 74 et 250 μm). Il s'agit du sable CV32 fourni par Sibelco.

Le Tableau II-3 et la Figure II-2 présentent respectivement les caractéristiques physico-chimiques et la granulométrie du sable. Ce sable est très pur et ne contient quasiment que de la silice. Les mesures de surface spécifique BET et d'analyse granulométrique ont été réalisées dans le cadre de cette thèse.

La granulométrie du sable est très faiblement dispersée et la taille de la quasi-totalité des grains de sable est comprise entre 200 et 500 μm .

Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques du sable CV32

Oxydes	Pourcentage massique	Caractéristiques physiques	
SiO ₂	99,00 %	Densité	2,65
Al ₂ O ₃	0,494 %	d50	311 μm
K ₂ O	0,347 %	Surface spécifique BET	124 cm ² /g
Fe ₂ O ₃	0,026 %	Perte au Feu	0,20 %
TiO ₂	0,017 %		
CaO	0,013 %		

Taille (μm)	Passants cumulés (%)
45	0
80	0
200	8,0
315	51,3
400	77,9
500	98,4
630	99,2
800	100

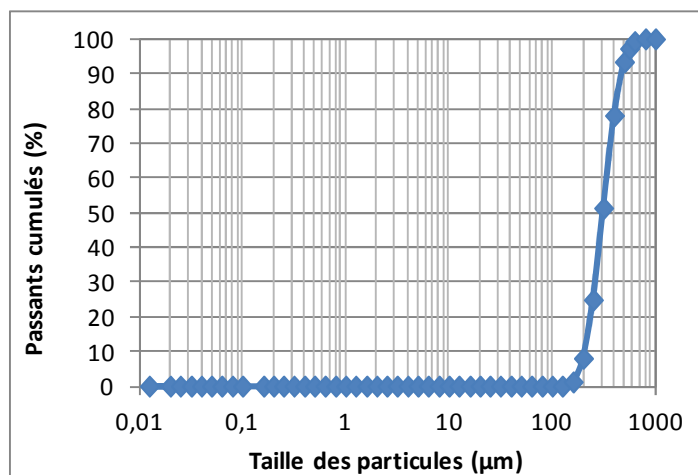


Figure II-2 : Granulométrie du sable CV32

I.2.3 Cendres volantes

L'introduction de cendres volantes a pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice cimentaire. Le CaO étant susceptible de réagir avec le KH_2PO_4 [2] et de dégager une chaleur importante, la teneur en CaO des cendres volantes est souhaitée la plus faible possible afin de limiter les interactions chimiques avec le ciment. Seules les cendres volantes de classes F, qui sont pauvres en CaO, seront utilisées.

La Figure II-3 présente les caractéristiques physico-chimiques et la granulométrie des cendres volantes utilisées à l'Ifsttar pour les essais de laboratoire. La granulométrie des cendres volantes est très proche de celle du MgO.

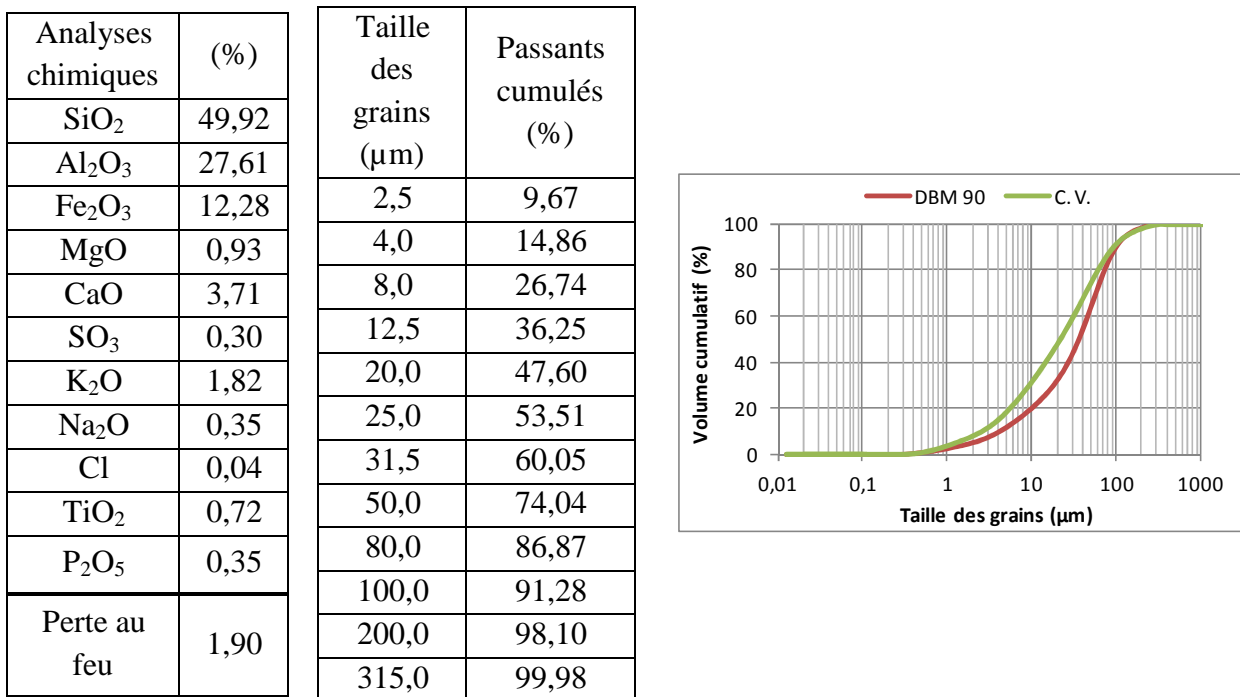


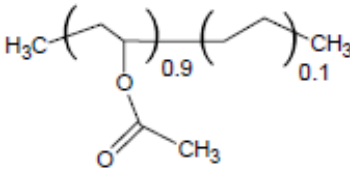
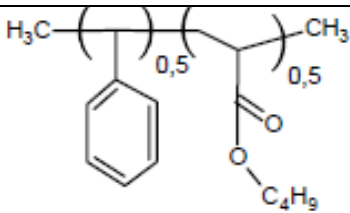
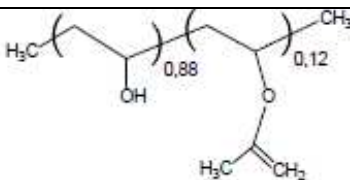
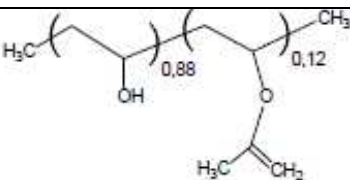
Figure II-3 : Analyses chimiques et granulométrie des cendres volantes de classe F

I.2.4 Les latex

Les ajouts de latex dans les ciments phosphomagnésien ont pour objectif d'améliorer la résistance en traction du ciment [3]. Cependant, la formation d'un film de polymère à la surface des grains de MgO est susceptible d'entraîner un retard de prise d'une manière similaire au comportement observé dans les ciments Portland [4].

Les latex étudiés nous ont été fournis par la société Elotex. Il s'agit d'un copolymère d'Acétate de Vinyle et d'Ethylène (EVA) et d'un copolymère de Styrène et d'Acrylate de n-butyle (SA). Ces deux latex sont des thermoplastiques. Leurs caractéristiques chimiques sont présentées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Caractéristiques chimiques des latex (données fournies par le fabricant)

	Latex EVA	Latex SA
Nature chimique du latex	90% acétate de vinyle / 10% d'éthylène	50% styrène / 50% acrylate de n-butyle
Formule chimique du latex		
Nature chimique du stabilisant	Alcool polyvinylique	Alcool polyvinylique
Formule chimique du stabilisant		
Quantité de stabilisant dans le latex	10 %	10 %
Densité	500 – 630 g/L	350 – 550 g/L
pH (en dispersion à 10% dans l'eau)	6,5 – 8,0	7,5 – 9,5

Bien que ces deux latex soient stabilisés par de l'alcool polyvinylique, leur système de stabilisation est différent. D'après Goto [4], dans le cas du latex SA, les radicaux styrènes et acrylates de n-butyle formés au cours de la synthèse sont stabilisés par délocalisation électronique. Ce qui entraîne que l'alcool polyvinylique n'est pas greffé au cœur du latex, mais adsorbé physiquement. Tandis que dans le cas de l'EVA, l'alcool polyvinylique du système de stabilisation est greffé au cœur du latex. Pour les deux types de latex, il n'est donc pas possible d'étudier l'effet particulier du latex, mais l'effet global latex-stabilisant.

II. Méthodes et techniques expérimentales

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux différentes méthodes et techniques expérimentales mises en œuvre :

- Pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des réactifs (Granulométrie laser, surface spécifique BET)
- Pour préparer les pâtes de ciment phosphomagnésien ainsi que les mortiers
- Pour étudier les mécanismes de prise (temps de prise et chaleur de réaction)

- Pour mesurer les caractéristiques mécaniques de la pâte (résistance en compression et porosité à l'eau)
- Pour mesurer les déformations de la pâte de ciment
- Pour analyser les caractéristiques chimiques et minéralogiques des ciments phosphomagnésiens (DRX, MEB, ATG/ATD, ICP-AES)

II.1 Granulométrie laser

Les mesures de la répartition granulométrique des poudres de MgO, du sable et des cendres volantes ont été effectuées sur un appareil Mastersizer 2000 de Malvern Instruments qui permet de mesurer des particules dans le domaine de taille de 0,02 à 2000 μm . L'analyse a été réalisée en milieu dispersant aqueux (eau distillée).

II.2 Surface spécifique BET

Les mesures des surfaces spécifiques BET des poudres de MgO ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de surface Micromeritics modèle ASAP 2010 (Figure II-4).



Figure II-4 : Analyseur de surface Micromeritics (adsorption/désorption d'azote)

La méthode repose sur le principe d'adsorption/désorption de gaz (azote) à la surface d'un échantillon. Elle permet de déterminer l'aire spécifique du solide (surface totale du produit accessible à l'azote) à partir du modèle BET [5] et le volume poreux dans le domaine nanométrique grâce au modèle BJH [6]. Préalablement aux essais, les poudres ont subi un dégazage lent pendant 3 jours à une température de 60°C jusqu'au vide (5 mbar), afin de désorber les substances étrangères physiquement adsorbées (H_2O , CO_2 , etc...).

II.3 Préparation des pâtes de ciment et des mortiers

Les pâtes de ciment et les mortiers ont été préparés dans un malaxeur d'environ 3 L (Figure II-5). Les pâtes de ciments et les mortiers ont été réalisés en laboratoire selon la même séquence de malaxage. Dans un premier temps, les matières sèches (MgO, KH₂PO₄, borax et sable) ont été introduites dans le bol du malaxeur et homogénéisées pendant 2 minutes. L'eau est ensuite ajoutée aux matières sèches et le malaxage de la pâte dure deux minutes. Le mélange reste au repos pendant deux minutes avant d'être coulé dans les moules.



Figure II-5 : Malaxeur Proviteq utilisé pour l'étude

Plusieurs types d'éprouvettes ont été fabriqués en fonction des besoins de nos études. Outre des éprouvettes 4x4x16 cm pour les essais mécaniques, des éprouvettes ont été coulées dans des boîtes hermétiques en plastique. Ces échantillons ont servi pour les essais de caractérisations (diffraction des rayons X et analyses thermogravimétriques, observation MEB, ...). Pour les autres mesures (prisomètre Vicat, chaleur d'hydratation, porosité, ...) des gâchées spécifiques ont été réalisées.

Les éprouvettes 4x4x16 cm destinées à l'étude des propriétés mécaniques des matériaux ont été coulées dans des moules spécifiques. Après le coulage et jusqu'au démoulage (après 1 jour), les échantillons sont enveloppés dans un film plastique et conservés à 20±2°C. Après démoulage, les échantillons sont conservés à 20±2°C.

Les éprouvettes destinées aux mesures de retrait sont des éprouvettes 4x4x16 cm équipées de plot de retraits. Elles sont réalisées selon le même protocole que les éprouvettes destinées aux résistances en compression et sont conservées dans l'air à 20°C selon la norme NF P15-433 [7].

II.4 Mesure du temps de prise

Les temps de début et de fin de prise des ciments phosphomagnésiens et des mortiers ont été déterminés à l'aide d'un prisomètre Vicat (Figure II-6) suivant la procédure expérimentale décrite dans la norme EN 196-3+A1 [8].

Le temps de début de prise correspond à un enfoncement de l'aiguille limité à une distance de 6 ± 3 mm de la plaque de base. Le temps de fin de prise correspond à une pénétration de l'aiguille inférieure à 0,5 mm à la surface de l'échantillon.



Figure II-6 : Appareil Vicatronic pour la mesure de prise Vicat et un échantillon en cours d'essai.

II.5 Propriétés thermiques (calorimétrie Langavant)

Les mesures de la température atteinte au sein de l'échantillon et de la chaleur dégagée par les éprouvettes de ciment et de mortier ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre de Langavant. Les essais ont été réalisés selon la norme EN 196-9 [9]. L'appareillage utilisé est présenté sur la Figure II-7.



Figure II-7 : Calorimètre Langavant

La chaleur en joules par gramme (J/g), est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q = \frac{C}{m_c} \theta_t + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha * \theta_t * dt \quad (\text{II-1})$$

Où :

m_c est la masse de ciment contenu dans l'échantillon d'essai, correspondant à la masse de $MgO + KH_2PO_4$;

t est la durée d'hydratation, en heures ;

c est la capacité thermique totale du calorimètre, en joules par kelvin ;

α est le coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre, en joules par heures et par kelvin

θ est la différence de température entre le calorimètre d'essais et le calorimètre de référence à l'instant t , en kelvins

Le premier terme représente la chaleur accumulée dans le calorimètre (II-2) et le second représente la chaleur dissipée vers le milieu ambiant (II-3).

$$A = \frac{C}{m_c} \theta_t \quad (\text{II-2})$$

$$B = \frac{1}{m_c} \sum_{i=1}^{i=n} \bar{\alpha}_i * \bar{\theta}_i * \Delta t_i \quad (\text{II-3})$$

$$Q = A + B \quad (\text{II-4})$$

Où :

Δt_i est le temps écoulé entre la mesure de la température à l'instant $t_{(i-1)}$ et la mesure suivante à l'instant $t_{(i)}$, en heures ;

$\bar{\theta}_i$ est la différence de température entre le calorimètre d'essais et le calorimètre de référence entre les instants $t_{(i-1)}$ et $t_{(i)}$:

$$\bar{\theta}_i = \frac{\theta_i + \theta_{(i-1)}}{2} \quad (\text{II-5})$$

$\bar{\alpha}_i$ est le coefficient moyen de déperdition thermique totale du calorimètre entre les instants $t_{(i-1)}$ et $t_{(i)}$, en joules par heure et par kelvin et défini par :

$$\bar{\alpha}_i = a + b\bar{\theta}_i \quad (\text{II-6})$$

Où a et b sont des constantes d'étalonnage du calorimètre.

C est la capacité thermique totale du calorimètre définie suivant :

$$C = C_{\text{ciment}} m_c + 0,8 m_s + 3,8 m_w + 0,50 m_b + \mu \quad (\text{II-7})$$

Avec :

M_c la masse du ciment, en gramme

M_s la masse du sable, en gramme ;

M_w la masse d'eau, en gramme ;

M_b la masse de la boîte, en gramme ;

μ la capacité thermique du calorimètre vide, en joules par kelvin ;

- C_{ciment} la capacité thermique massique du ciment phosphomagnésien dépendant du rapport Mg/P et des capacités thermiques massiques du MgO et du KH_2PO_4 respectivement 0,96 et 0,99, en joules par kelvin et par gramme ;
- 0,8 la capacité thermique massique du sable, en joules par kelvin et par gramme ;
- 3,8 la capacité thermique massique de l'eau, en joules par kelvin et par gramme ;
- 0,5 la capacité thermique massique de la boîte à mortier, en joules par kelvin et par gramme

II.6 Porosité à l'eau

Les mesures de la porosité à l'eau des ciments et mortiers ont été réalisées suivant la norme NF P18-459 [11]. Cet essai repose sur des pesées de l'échantillon saturé d'eau ou sec dans l'air et dans l'eau.

Les échantillons à étudier sont placés dans un récipient connecté dans un appareillage à vide (Figure II-8). La pression est maintenue à 20 mbar pendant 4 heures. Après avoir déconnecté l'appareillage à vide, l'eau est introduite sous vide et en continu pendant 15 minutes de façon à ce que les échantillons soient recouverts d'environ 20 mm d'eau après 15 minutes. Puis l'appareillage à vide est reconnecté au récipient et la pression est maintenue à 20 mbar pendant 44 heures.

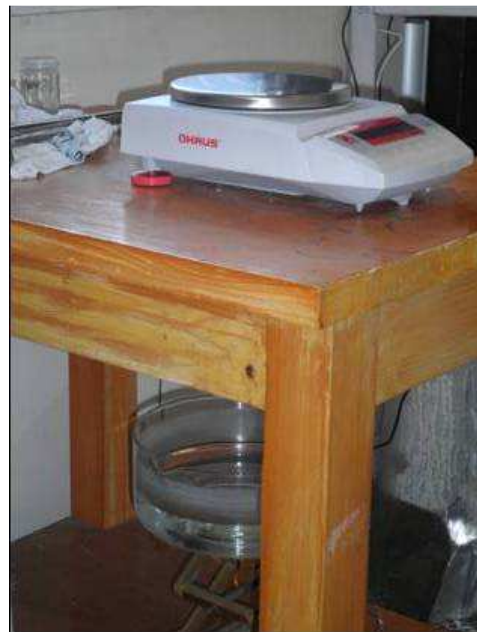


Figure II-8 : Système pour la mesure de la porosité à l'eau (séchage de l'échantillon et balance pour pesée hydrostatique)

Les échantillons sont pesés une première fois alors qu'ils sont immergés dans l'eau (M_{eau}). Ils sont pesés une seconde fois dans l'air après avoir passé un linge humide à la surface des échantillons pour éliminer l'eau superficielle sans retirer l'eau des pores (M_{air}). Les échantillons sont séchés à 105°C pendant 24 heures puis maintenus 3 heures avant la

pesée dans un dessiccateur, l'opération est répétée jusqu'à ce que la masse des échantillons soit constante d'une pesée à l'autre (M_{sec}).

La masse volumique apparente est exprimée en kilogramme par mètre cube et donnée par :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \rho_{eau} \quad (II-8)$$

Avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau, en Kg/m^3 .

La porosité accessible à l'eau, ε , exprimée en pourcentage volumique, est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (II-9)$$

II.7 Mesures des déformations

II.7.1 Mesures des déformations linéiques (endogène et de dessiccation)

Les mesures linéiques correspondent à un suivi des variations de longueur d'éprouvettes prismatiques. L'essai consiste à insérer des plots métalliques dans le matériau frais et à suivre l'évolution des déformations après la prise. La mesure de retrait endogène se déroule sans échange hydrique avec le milieu environnant donc les éprouvettes sont rendues étanches par application d'un papier d'aluminium autocollant sur les faces des éprouvettes après le démoulage. Pour les essais de retrait de dessiccation, les éprouvettes ne subissent pas de traitement après le démoulage. Les éprouvettes sont conservées selon la norme NF P15-433 [7] à (20 ± 2) °C et à une humidité relative de (50 ± 5) %. Les mesures de longitudinales des éprouvettes sont effectuées à l'aide d'un extensomètre.

II.7.2 Mesures des déformations volumiques endogènes

Le matériau est coulé dans une membrane souple, imperméable, capable de suivre les déformations volumiques de l'échantillon. L'échantillon est immergé dans un bassin thermostaté maintenu à 20 °C (Figure II-9). La mesure des déformations se fait en continu et peut débiter dès la fabrication des échantillons.

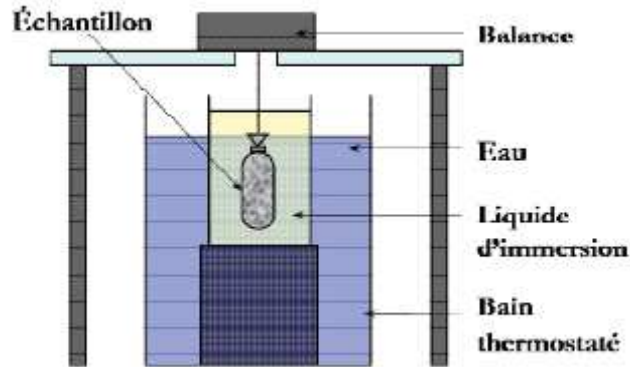


Figure II-9 : Montage pour les mesures de retrait volumique endogène (d'après [10])

II.7.3 Mesures gravimétriques de la contraction Le Chatelier

La contraction Le Chatelier est un phénomène observé pour la première en 1900 par Le Chatelier et qui est dû à un bilan volumique négatif entre les réactants (ciment + eau) et les hydrates formés. La contraction Le Chatelier est aussi appelée retrait chimique.

La mesure du retrait chimique par une méthode gravimétrique ressemble fortement à la technique de mesure pour le retrait volumique. Une fine couche de pâte de ciment (environ 7 mm) est introduite dans un récipient, ensuite de l'eau est ajoutée de façon à recouvrir le ciment, enfin de l'huile vient recouvrir l'eau et le récipient est immergé dans l'huile. Sa masse est alors suivie en continu. Lors de la modification volumique du ciment il y aura plus ou moins d'huile dans récipient ce qui entrainera une modification de la masse. Les déformations liées à la contraction Le Chatelier peuvent ainsi être suivies par une mesure gravimétrique.

II.8 Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés suivant la norme EN 196-1 [12]. Les mesures réalisées sur une presse à mortier (Figure II-10) consistent pour chaque échéance à déterminer sur 3 éprouvettes 4x4x16 cm la résistance à la flexion et sur les 6 demi-éprouvettes résultant de ce test la détermination de la résistance à la compression (Figure II-11). La mise en place des éprouvettes est réalisée de sorte que la compression se fasse sur la section 4x4 cm.



Figure II-10 : Presse à mortier



Figure II-11 : Essais de flexion et de compression

Les essais de compression sur les ciments phosphomagnésiens ont été réalisés à 1, 3, 7 et 28 jours.

II.9 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe consiste à utiliser les électrons émis à la surface d'un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons transmis par un filament de tungstène. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Lorsque l'électron incident interagit avec l'échantillon, plusieurs émissions d'électrons ont lieu. Les électrons utilisés lors de nos études au MEB sont les électrons secondaires et les photons X.

Les électrons secondaires résultent d'une interaction inélastique des électrons incidents avec le matériau analysé et sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils sont très sensibles aux variations de surface, car chaque variation va modifier la quantité

d'électrons collectés. Ces électrons fournissent des renseignements sur la topographie de l'échantillon analysé.

Les photons X résultent d'une interaction entre les électrons primaires à haute énergie et la couche externe de l'atome. L'analyse de ces rayons permet de connaître la nature chimique de l'atome. Ainsi, les photons X serviront à identifier la composition élémentaire des phases observées.

Les examens microscopiques ont été effectués d'une part à partir de fragments de ciment et de mortier prélevés par cassure fraîche au marteau, afin de préserver l'apparence et l'agencement des minéraux constitutifs du matériau.

Les observations ont été réalisées à l'aide du microscope FEI QUANTA 400 équipé d'une microsonde EDAX DX 4i pour l'analyse en sélection d'énergie du diagramme X émis (Figure II-12). La tension d'accélération des électrons était de 15 à 25 kV pour l'imagerie en électrons secondaires.



Figure II-12 : Microscope électronique à balayage

II.10 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité des rayons diffusés selon leur orientation dans l'espace. Les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations entraînent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, il y a un flux important de photons X ou au contraire très faible. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffractions », peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{II-10})$$

Où :

n est le nombre entier de l'ordre de réflexion ; λ est la longueur d'onde des rayons X ; d_{hkl} est la distance interréticulaire désignée par les indices de Millier (h , k , et l) ; θ est l'angle de diffraction.

Cette méthode permet de détecter les phases cristallines présentes dans l'échantillon, chaque espèce cristallisée présente un diagramme de diffraction caractéristique. Les ciments et mortiers sont broyés et réduits en poudre, les poudres obtenues sont tamisées à $315 \mu\text{m}$ avant d'être analysées.

Les analyses diffractométriques sont effectuées sur le diffractomètre PHILIPS PW3830 avec le rayonnement $K\alpha$ du cobalt (40 KV et 30 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel (Figure II-13). Il est piloté par ordinateur et les données sont enregistrées sur support informatique.



Figure II-13 : Vue d'ensemble des installations de diffraction des rayons X

Les diagrammes obtenus sont traités numériquement sur une station de travail SUN à l'aide d'un ensemble de logiciels réalisés sous GKS à l'ifsttar à partir des programmes de GOEHNER et GARBAUSKAS et en utilisant la base de données JCPDS :

- lissage sur 11 points,
- calcul et suppression du fond continu,
- indexation des raies et normalisation des intensités,
- recherche des phases possibles,
- interprétation du diagramme par comparaison avec les phases possibles,
- sortie sur imprimante laser du diagramme corrigé, indexé et interprété.

II.11 Analyses thermiques

L'analyse thermique comprend l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATG permet le suivi des variations de la masse d'un échantillon soumis à des conditions d'environnement évolutives : la température, l'atmosphère réactionnelle (milieu réducteur ou oxydant). Chaque perte de masse est attribuée à une réaction chimique dans le système, comme une déshydratation ou une décomposition. L'interprétation des résultats est facilitée par la courbe dérivée (DTG) qui permet de distinguer les différentes étapes des pertes enregistrées par la courbe ATG.

L'ATD permet de suivre les variations de température entre l'échantillon et un matériau témoin inerte. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. La courbe se caractérise par une suite de pics exothermiques ou endothermiques.

Les analyses thermogravimétriques et les analyses thermiques différentielles ont été effectuées avec un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409^E (Figure II-14) avec les conditions opératoires suivantes :

- chauffage de 25 °C à 1150 °C à 10 °C/min sous balayage d'air (80 ml/min),
- prise d'essai de l'ordre de 160 mg placée dans un creuset en platine taré et calciné.



Figure II-14 : Vue d'ensemble de la STA 409 E de Netzsch

La prise d'essai est de l'ordre de 170 mg et est placée dans un creuset en platine préalablement calciné et taré. La thermobalance est étalonnée sur tout le domaine de température compris entre 25 °C et 1250 °C par analyse d'étalons certifiés afin de déterminer le coefficient de sensibilité qui permet de calculer les enthalpies directement en J/g.

II.12 Spectrométrie d'émission atomique à source plasma

La torche à plasma encore appelée ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy/ Spectroscopie d'émission par plasma à couplage inductif) permet de doser, entre autres, le magnésium, la silice, l'aluminium, le fer, le manganèse, le titane, le calcium, le sodium et le potassium. Les résultats sont généralement exprimés sous forme d'oxydes.

La spectrométrie d'émission atomique est basée sur l'excitation d'un plasma par haute fréquence. Un atome possède un grand nombre de niveaux d'énergie possibles. Une raie spectrale résulte de la transition électronique entre certains de ces niveaux. De ce fait, lorsqu'un atome est excité, il quitte l'état fondamental en réémettant un rayonnement à des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément.

Étant donné que chaque atome émet un ensemble de raies spectrales à des longueurs d'ondes caractéristiques, parfaitement connues et répertoriées, et que l'intensité des rayonnements est proportionnelle à la quantité d'éléments à doser : une comparaison des rayonnements émis, analysés par un dispositif optique et traités par informatique, avec ceux obtenus lors de l'étalonnage de l'appareil permet de caractériser chaque élément qualitativement et quantitativement. Le plasma est un gaz partiellement ionisé et électriquement neutre. A l'intérieur de celui-ci, les températures atteintes, de l'ordre de 5000 à 6000°C, permettent d'analyser une grande partie des éléments du tableau périodique.

Le spectromètre d'émission atomique utilisé est un ULTIMA 2000 de Jobin-Yvon (Figure II-15). L'échantillon sous forme de solution aqueuse est introduit par un gaz d'argon dans le plasma sous forme d'aérosol. Il subit alors successivement une désolvation, une atomisation, une ionisation et une excitation.



Figure II-15 : Appareil ICP-AES ULTIMA 2000

III. Conclusions

Les différentes techniques expérimentales présentées dans ce chapitre nous permettront de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des réactifs (granulométrie, surface spécifique), mais aussi d'étudier les propriétés des pâtes de ciments et les mortiers (temps de prise, chaleur d'hydratation, porosité, résistances mécaniques) et leurs caractéristiques minéralogiques et chimiques (DRX, analyses thermogravimétrique, spectroscopie d'émission atomique).

En complément de ces techniques de base, certains essais particuliers (suivi de pH et de conductivité, mesures électrochimiques, ...) ont été définis et seront décrits dans les chapitres suivants consacrés à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

- [1] Site internet de la société chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr/>
- [2] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons – « Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity », *Journal of crystal growth*, n°283, 2005, pp. 514 – 522
- [3] D. Lemos, G. Orange – « Nouvelle phase liante pour ciments phosphomagnésiens », Brevet WO1998056732 A1, 1998
- [4] T. Goto – « Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex », Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 2006, 243 pages
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller – « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, n°60, 1938, pp. 309 – 319
- [6] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda – « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, n°73, 1951, pp. 373 – 380
- [7] NF 15-433 – « Détermination du retrait et du gonflement », Février 1994, 5 pages
- [8] NF EN 196-3 A1 – « Méthodes d'essais des ciments. Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité », Janvier 2009, 13 pages
- [9] EN 196-9 – « Méthodes d'essais des ciments. Partie 9 : Chaleur d'hydratation – méthode semi-adiabatique », Décembre 2010, 20 pages.
- [10] L. Stefan – « Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires », Thèse de l'École Normal Supérieure de Cachan et de l'Université de Laval, Canada, 2009, 302 pages
- [11] NF P18-459 – « Essai pour béton durci. Essais de porosité et de masse volumique », Mars 2010, 9 pages
- [12] EN 196-1 – « Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques », Février 2005, 14 pages

Chapitre III.
Analyse des mécanismes réactionnels des
ciments phosphomagnésiens

Ce chapitre est consacré à des essais qui visent deux objectifs indépendants : appréhender la réactivité de la magnésie et analyser les conditions de précipitation de la k-struvite.

Pour le premier objectif, nous avons cherché à diminuer la réactivité de la magnésie via une réduction de sa surface spécifique par calcination à haute température. Pour le second objectif, nous avons mis en place un suivi de pH et de conductivité afin d'étudier et de comprendre les mécanismes régissant la formation de la k-struvite en solution.

I. Maitrise de la réactivité de l'oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium est un composé basique, la source de cette basicité vient des ions O^{2-} dont le nombre de covalence est inférieur à 6. Les défauts de surface de l'oxyde de magnésium entraînent la réduction du nombre de covalence des ions O^{2-} donc une augmentation de sa basicité (cf. Chapitre I). En outre, plus la surface de la magnésie présente de défauts de structure et plus sa surface spécifique est importante, donc plus sa réactivité est importante.

La réaction entre l'oxyde de magnésium et le KH_2PO_4 est très exothermique et la prise du ciment est quasi instantanée [1]. Dans ces conditions il n'est donc pas possible de former une pâte satisfaisante, en effet le temps de prise est trop court pour permettre la moindre utilisation de ce ciment, de plus il ne forme pas une pâte homogène, mais des agglomérats d'aspect poudreux et non lié entre eux (Figure III-1). La réactivité du MgO doit donc être réduite afin d'augmenter le temps de prise et de diminuer la chaleur dégagée durant la réaction.



Figure III-1 : Essai de prise avec une magnésie pure non traitée (Rapport molaire $MgO/KH_2PO_4 = 1$, rapport massique E/C = 0,20)

La réactivité de la magnésie dans un milieu acide dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la température, la concentration de l'acide ou encore la surface spécifique de la magnésie [2].

Afin de réduire la réactivité de la magnésie nous allons donc chercher à réduire la surface spécifique du MgO. Birchal et al. [3] ont montré que la température de calcination de la magnésie était la principale variable affectant la surface spécifique et donc la réactivité.

La calcination à haute température des oxydes (Fe_2O_3 [4], ZnO [5], BeO [6], Al_2O_3 [7]) entraîne une réorganisation de la microstructure ainsi qu'une diminution de leur réactivité. Les phénomènes mis en œuvre lors de la calcination à haute température sont les mêmes que ceux ayant lieu durant un frittage. Le frittage est une opération permettant par diffusion atomique à chaud d'établir des ponts de matière entre les particules et de réduire la porosité [7]. La réduction de la porosité et l'augmentation de la taille des particules entraînent une diminution de la surface spécifique [8].

Plusieurs classes de réactivité ont été déterminées pour la magnésie allant de soft-burned (magnésie très réactive) à dead-burned (magnésie très peu réactive). (cf. Chapitre I partie I.7.1) ([9], [10]).

Des essais à différentes températures et différents temps de calcination ont été réalisés avec un oxyde de magnésium pur. Le MgO en poudre est placé dans des creusets en platine rhodié qui sont introduits dans un four et subissent une montée en température à raison de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Après un maintien de la température durant 3 ou 24 heures, le refroidissement des échantillons a lieu dans le four durant 4 heures.

Les surfaces spécifiques, mesurées à l'aide de la méthode BET, ainsi que les résultats au test de réactivité à l'acide citrique sont données dans le Tableau III-1. Plus la température et le temps de calcination sont élevés, plus la surface spécifique est faible et plus la réactivité est faible. Ces résultats sont en accord les travaux de Strydom et al. [11] qui ont mis en évidence la diminution du taux d'hydratation du MgO avec l'augmentation de la température de calcination.

La calcination à 1500°C permet l'obtention des magnésies de classe dead-burned. La surface spécifique la plus faible est obtenue pour la température de calcination la plus élevée et le temps le plus long : 1500°C pendant 24 heures.

Tableau III-1 : Evolution de la surface spécifique du MgO en fonction de la température et du temps de calcination

Température de calcination du MgO	Temps de calcination du MgO	Surface spécifique BET (m^2/g)	Temps de réactivité à l'acide citrique (s)
Non calciné	/	68	39
1000°C	3 h	42	
1000°C	24 h	27	70
1200°C	3 h	10	245
1200°C	24 h	7	565
1500°C	3 h	1	> 900
1500°C	24 h	0,5	> 900

La Figure III-2 présente les courbes d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons de MgO non calcinés et calcinés à différentes températures durant 3 et 24 heures.

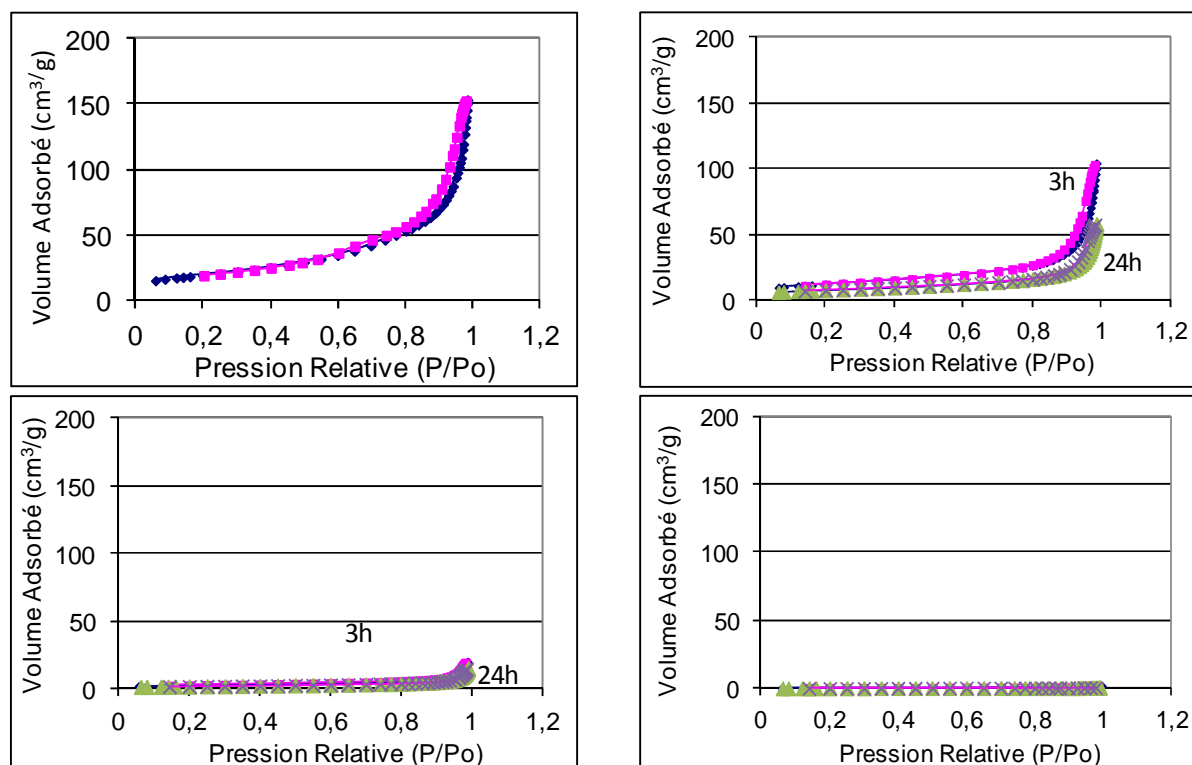


Figure III-2 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur du MgO non calciné (a), calciné à 1000°C pendant 3h et 24h (b), calciné 1200°C pendant 3h et 24h (c) et à 1500°C pendant 3h et 24h (d)

À partir des hystérésis observées sur les isothermes d'adsorption-désorption il est possible de calculer la porosité du matériau par la méthode BJH [12 – 13]. L'hystérésis est à peine visible pour la magnésie non calcinée ce qui révèle une porosité très faible, la calcination du MgO à des températures supérieures ne conduit pas à l'apparition de porosité au sein du matériau. Les grains formés durant la calcination ne possèdent pas une porosité supérieure à celle des grains de MgO avant calcination.

Le Tableau III-2 présente les caractéristiques de la pâte de ciment obtenue en ajoutant au MgO du KH_2PO_4 (en quantité stœchiométrique) et de l'eau dans un rapport massique E/C = 0,20 (avec C = MgO + KH_2PO_4). Seuls les essais avec la magnésie dead-burned permettent d'obtenir une pâte (Figure III-3). Le temps de prise mesuré est de 26 minutes.

L'utilisation de la classe dead-burned est donc une condition minimale pour obtenir un mélange dont la prise ne soit pas instantanée.



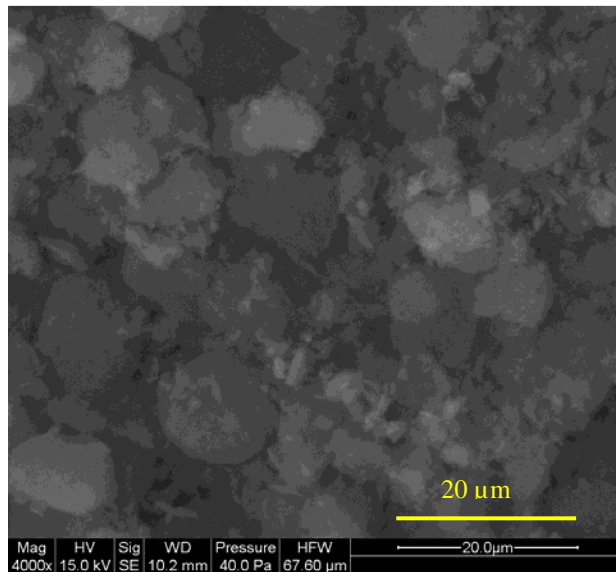
Figure III-3 : Pâte de ciment phosphomagnésien formée avec de la magnésie calcinée à 1500°C pendant 24 heures ($MgO/KH_2PO_4 = 1$ et $E/C = 0,20$)

Tableau III-2 : Caractéristiques du MgO initial et de la pâte de ciment formée par ajout de KH_2PO_4

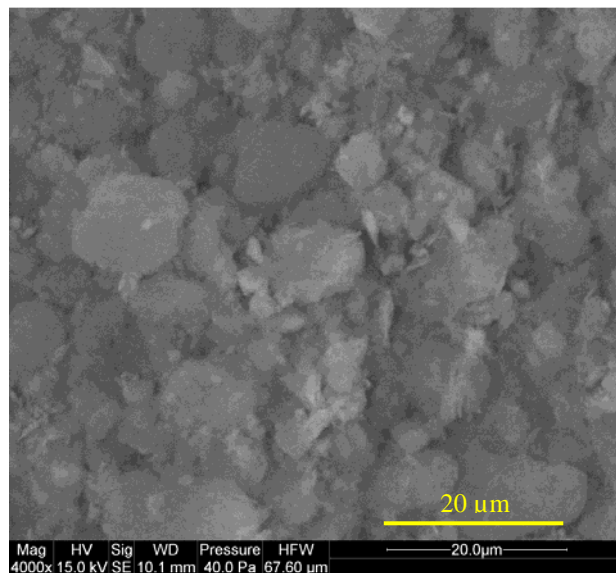
MgO	Surface spécifique BET (m^2/g)	Classes de MgO	Temps de prise initiale	Observations après réaction avec le KH_2PO_4
Non calciné	68,4	Soft burned	Instantanée	Ne forme pas de pâte
Calciné à 1000°C pendant 24h	26,9	Soft burned	Instantanée	Ne forme pas de pâte
Calciné à 1500°C pendant 24h	0,5	Dead burned	26 minutes	Forme une pâte qui prend rapidement

La Figure III-4 présente respectivement les observations MEB du MgO non calciné (A), calciné à 1000°C pendant 24 h (B) et calciné à 1500°C pendant 24 h (C). Les observations montrent très peu de différence entre les échantillons non calcinés et ceux calcinés à 1000°C. Pour une calcination à 1500°C les grains les plus petits ont disparu ce qui est lié à une réorganisation de la microstructure par fusion locale des grains aux interfaces [4 – 8].

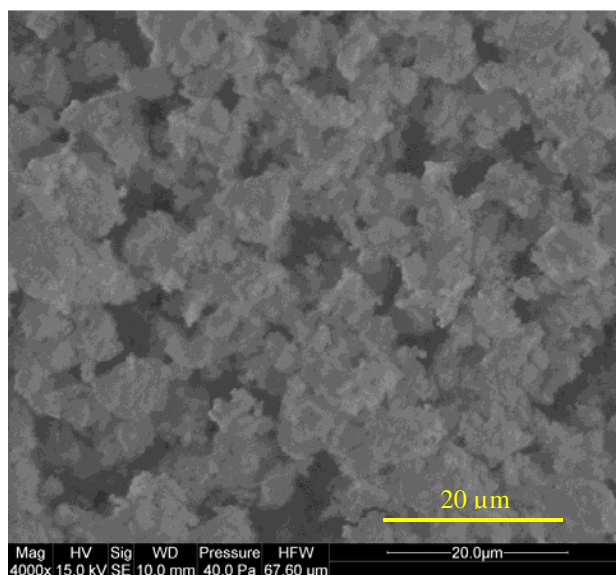
Les diagrammes DRX (Figure III-5) révèlent des pics plus grands et plus fins signe d'une amélioration de la cristallinité du MgO. La calcination va permettre un réarrangement de la microstructure aussi connu sous le terme de restauration. Il va y avoir une réduction des défauts atomiques, des lacunes et des dislocations entraînant une amélioration de la cristallinité du MgO [14].



A

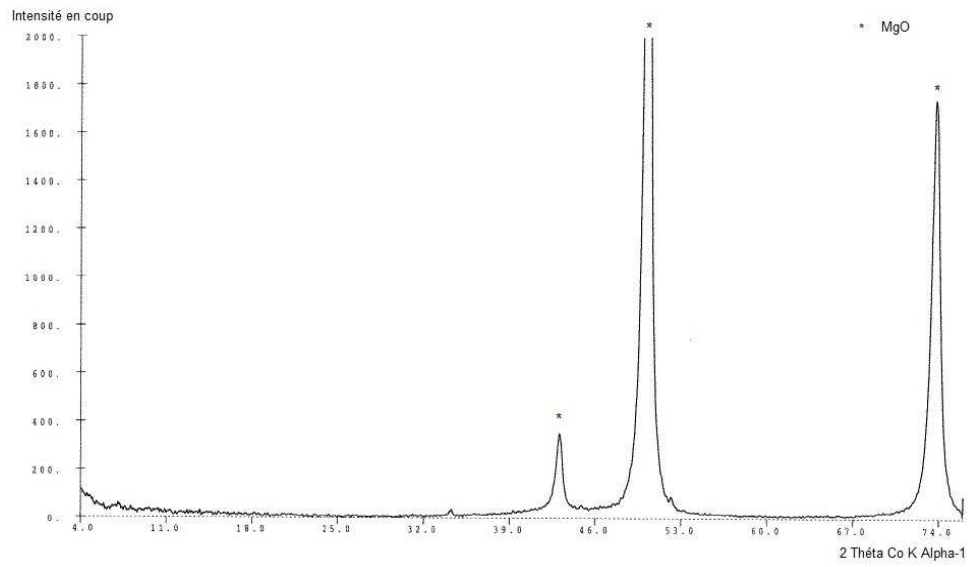


B

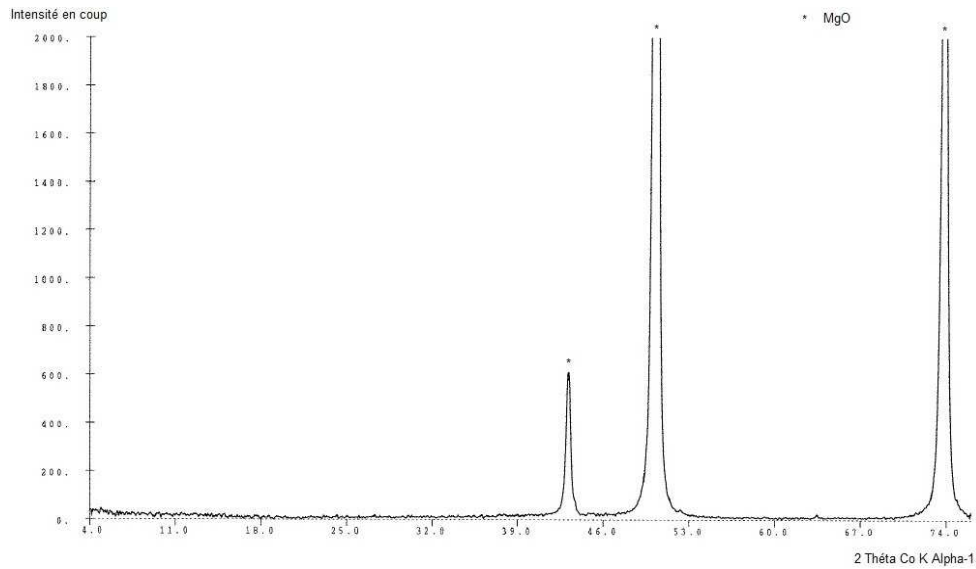


C

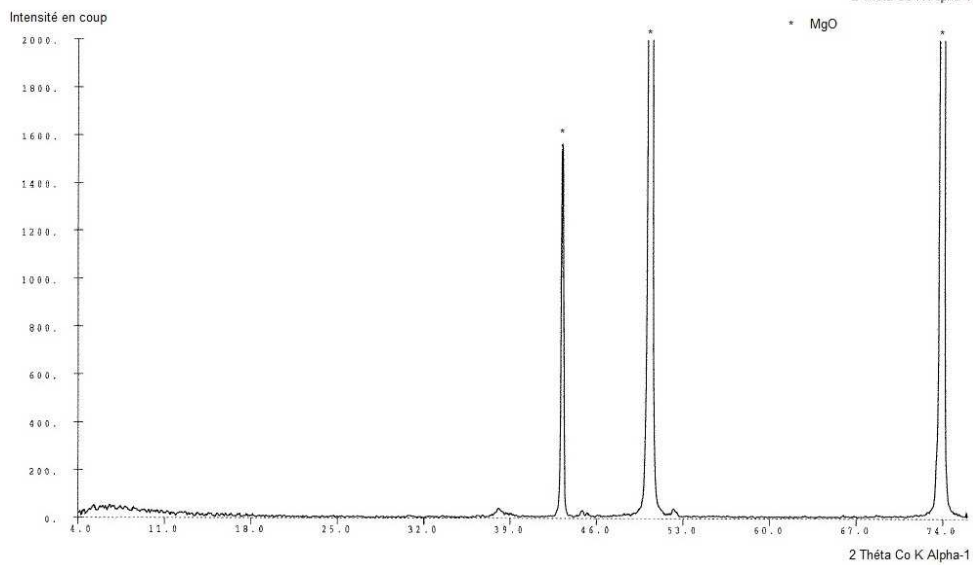
Figure III-4 : Clichés MEB du MgO non calciné (A), calciné à 1000°C pendant 24 heures (B) et calciné à 1500°C pendant 24 heures (C)



A



B



C

Figure III-5 : Diagramme DRX du MgO non calciné (A), calciné à 1000°C pendant 24 heures (B), calciné à 1500°C pendant 24 heures (C)

La calcination des grains de MgO à haute température entraîne une diminution de la surface spécifique, car il y a un réarrangement des surfaces, un grossissement des grains de MgO et une diminution de la porosité. Une calcination à 1500°C pendant 24 heures permet d'obtenir une magnésie de classe « Dead-burned » (Tableau III-1). Ces paramètres de calcination ont été retenus pour préparer le MgO pur, utilisé pour les essais de précipitation en solution présenté dans la partie III de ce chapitre.

II. Choix de la magnésie commerciale

Nous avons testé différentes magnésies commerciales calcinées à haute température afin de choisir celle qui présente les caractéristiques les plus intéressantes pour réaliser une pâte de ciment phosphomagnésien pour la cimentation des déchets. Le temps de prise du ciment phosphomagnésien est souhaité le plus long possible tout en restant inférieur à 24 heures. Les caractéristiques physico-chimiques des magnésies commerciales ont été données dans le chapitre II. Le rapport molaire MgO/KH₂PO₄ choisi pour cette étude est fixé à 1 (quantité stœchiométrique) et le rapport massique E/C à 0,2. Les caractéristiques des pâtes de ciments sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Caractéristiques des pâtes de ciment en fonction de la magnésie commerciale utilisée

Type de MgO	Surface spécifique du MgO (m ² .g ⁻¹)	Prise initiale (min)	Temps de réactivité à l'acide citrique (s)
DBM95 – 200 mesh	0,69	26	>900
DBM90 – 200 mesh	0,75	30	>900
DBM90 – 60 mesh	1,6	15	>900

Le test à l'acide citrique confirme l'appartenance des magnésies commerciales à la classe Dead Burned. Le temps de prise de la pâte de ciment réalisée avec la magnésie DBM90 – 60 mesh est le plus court en raison de la surface spécifique plus importante de cet oxyde de magnésium entraînant une réactivité plus importante.

A l'issu de ces essais nous avons sélectionné l'oxyde de magnésium commercial DBM90 – 200 mesh en raison de son temps de prise plus important.

III. Influence du pH sur la précipitation de la k-struvite

Afin de mieux appréhender les conditions de la formation de la k-struvite (KH₂PO₄) dans les pâtes de ciments phosphomagnésiens nous avons réalisé un suivi de la réaction d'une

solution de KH_2PO_4 à 200 g/L avec du MgO calciné à 1500°C pendant 24 heures et introduit dans la solution sous forme solide en proportion stœchiométrique.

III.1 Suivi de la réaction entre MgO et KH_2PO_4

La réaction entre le MgO et le KH_2PO_4 en solution a été étudiée via un suivi pH-métrique et un suivi de conductivité. Le suivi et le maintien du pH dans les solutions ont été réalisés à l'aide d'un titrateur automatique reliée à une sonde de pH. Les mesures de conductivité sont réalisées à l'aide d'une sonde de conductivité Tetracon 96 reliée à un conductimètre (Figure III-6). Le MgO et le KH_2PO_4 sont ajoutés en proportion stœchiométrique (Cf Annexe IV-1).

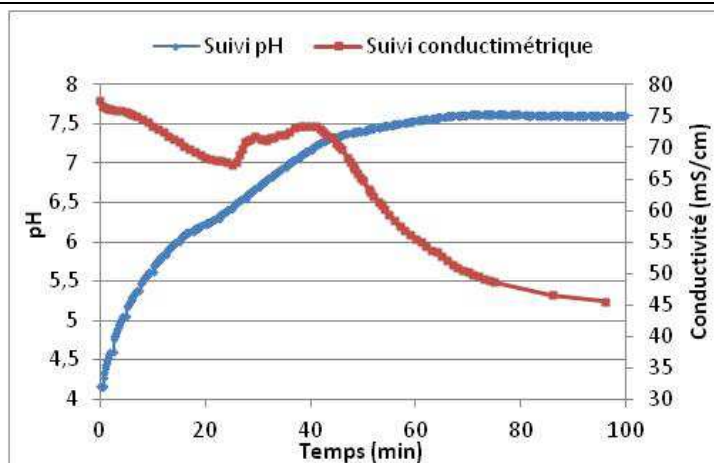


Figure III-6 : Photographies du titrateur automatique Titroline Alpha Plus (A) et de la sonde de mesure de conductivité (B)

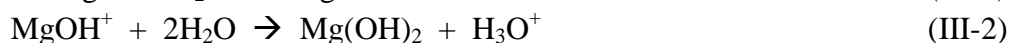
La Figure III-7 présente le suivi du pH et de la conductivité de la solution. Ce suivi a été effectué sur 3 solutions identiques afin de s'assurer de la répétabilité des résultats.

La conductivité de la solution évolue en trois phases successives :

- Dans un premier temps, entre le début de la réaction et 25 minutes, la conductivité de la solution décroît (de 76 à 67,5 mS/cm). Cette diminution de la conductivité est due à une précipitation dans la solution.
- Dans un deuxième temps, de 25 minutes à 42 minutes, la conductivité augmente soudainement jusqu'à 73 mS/cm. Cette augmentation de la conductivité de la solution correspond à la dissolution d'un composé précédemment formé. La courbe présente un point d'inflexion aux alentours de 20 minutes qui marque le début de la dissolution.
- Dans un troisième et dernier temps, de 42 minutes jusqu'à la fin du suivi, la conductivité diminue de manière constante jusqu'à 45 mS/cm. Il y a précipitation d'un nouveau composé.

Figure III-7 : Suivi du pH et de la conductivité dans une solution $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{MgO}$

En ce qui concerne le pH, il augmente continuellement tout au long de la réaction. Cette augmentation est principalement due à l'apparition d'ions OH^- , produits lors de la dissolution du MgO dans la solution [15].



L'augmentation du pH durant la réaction influe sur la précipitation des espèces. Abbona et al. [16] ont étudié la précipitation de la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de la newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à partir d'une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et de sulfate de magnésium (MgSO_4). Ils ont déterminé qu'un pH acide favorisait l'apparition de newberyite. D'après ces auteurs le calcul du rapport des sursaturations de la solution vis-à-vis de la struvite et de la newberyite permet de déterminer, à partir des concentrations initiales, le produit qui va précipiter le premier. Nous avons appliqué cette démarche au couple newberyite/k-struvite en faisant l'hypothèse que ces deux composés solides vont se former successivement au cours de l'essai.

III.2 Calcul des sursaturations de la newberyite et de la k-struvite

Le degré de sursaturation (β) d'un composé chimique en solution est défini comme le rapport des produits d'activité ionique des ions qui le compose sur le produit de solubilité du composé. Nous avons considéré les solutions comme suffisamment diluées pour négliger les coefficients d'activités. Les degrés de sursaturation de la k-struvite et de la newberyite s'expriment donc par les relations :

$$\beta_{(\text{k-struvite})} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{K}^+] [\text{PO}_4^{3-}] / K_{\text{sp}} (\text{k-Struvite}) \quad (\text{III-4})$$

$$\beta_{(\text{newberyite})} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{HPO}_4^{2-}] / K_{\text{sp}} (\text{newberyite}) \quad (\text{III-5})$$

Avec : $K_{\text{sp}} (\text{k-struvite}) = 2,4 \times 10^{-11}$ [17]

$K_{\text{sp}} (\text{newberyite}) = 1,6 \times 10^{-6}$ [18]

Si $\beta < 1$, la solution est sous-saturée et le composé considéré ne précipite pas alors que si $\beta > 1$, la solution est sursaturée et il peut y avoir précipitation du composé.

Le phosphate va se dissocier sous différentes formes en fonction du pH de la solution. À partir de l'équation de conservation de la masse (III-6) et des équations d'équilibres (IV-7 à IV-9), il est possible d'exprimer les concentrations $[\text{PO}_4^{3-}]$ et $[\text{HPO}_4^{2-}]$ en fonction de la concentration totale de phosphate en solution $[\text{P}_{\text{total}}]$, de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et des constantes de dissociation de l'acide phosphorique k_1 , k_2 , et k_3 ((III-10) et (III-11)) [19].

$$[\text{P}_{\text{total}}] = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{III-6})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = k_1 \quad (\text{III-7})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = k_2 \quad (\text{III-8})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = k_3 \quad (\text{III-9})$$

$$[\text{HPO}_4^{3-}] = k_1 \times k_2 \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{P}_{\text{total}}] / ([\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_1 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_1 \times k_2 \times [\text{H}_3\text{O}^+] + k_1 \times k_2 \times k_3) \quad (\text{III-10})$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = k_1 \times k_2 \times k_3 \times [\text{P}_{\text{total}}] / ([\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_1 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_1 \times k_2 \times [\text{H}_3\text{O}^+] + k_1 \times k_2 \times k_3) \quad (\text{III-11})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec : } k_1 &= 7,3 \times 10^{-3} \\ k_2 &= 1,1 \times 10^{-7} \\ k_3 &= 6,5 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

À partir des équations précédentes, il est ainsi possible de déterminer le rapport $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite})$:

$$\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite}) = K_{\text{sp}}(\text{k-struvite}) \times [\text{H}_3\text{O}^+] / (K_{\text{sp}}(\text{newberyite}) \times k_3 \times [\text{K}^+]) \quad (\text{III-12})$$

Lorsque la solution est saturée par rapport à la newberyite et à la k-struvite ($\beta(\text{newberyite}) > 1$ et $\beta(\text{k-struvite}) > 1$), le rapport des sursaturations $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite})$ permet de déterminer quelle espèce va précipiter dans la solution. C'est ainsi que si ce rapport est très supérieur à 1 la précipitation de la newberyite est favorisée alors que si ce rapport est très inférieur à 1 c'est la précipitation de la k-struvite qui est favorisée.

La relation (III-12) met en avant l'influence déterminante du pH sur le rapport $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite})$ et donc sur la précipitation de la k-struvite ou de la newberyite dans la solution. Une augmentation de pH favorise la précipitation de la k-struvite tandis qu'une diminution du pH favorise celle de la newberyite.

Ne connaissant pas l'évolution de la concentration des réactifs au fur et à mesure de l'avancement de la réaction entre le MgO et le KH_2PO_4 , seul le rapport des sursaturations à l'état initial est calculable. Le calcul du rapport $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite})$ au pH initial de

la solution (pH de 4,2) est égal à 908, c'est-à-dire que la newberyite se forme dès le début de la réaction. (Annexe IV-2)

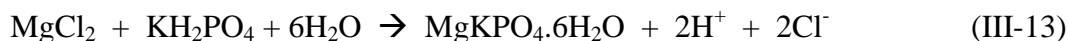
Nous avons émis l'hypothèse suivante concernant le comportement de la solution : avec la consommation des ions magnésium et phosphate lors de la précipitation de la newberyite les degrés de sursaturation de la newberyite mais aussi de la k-struvite diminuent. Le pH de la solution augmentant continuellement, le rapport des sursaturations va diminuer et ensuite s'inverser ($\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite}) < 1$), favorisant alors la précipitation de la k-struvite.

L'augmentation du pH provoque également la dissolution de la newberyite, un point d'inflexion est visible sur la courbe de conductivité aux alentours du pH 6, elle correspond au début de la dissolution de la newberyite. La dissolution de la newberyite va libérer dans la solution des ions magnésium et phosphate, qui vont entraîner une augmentation des coefficients $\beta(\text{newberyite})$ et $\beta(\text{k-struvite})$. Le rapport des sursaturations s'étant inversé avec l'augmentation du pH, seule la k-struvite peut alors précipiter dans la solution.

Afin de vérifier nos hypothèses, nous avons réalisé des essais à pH contrôlé afin d'étudier la composition minéralogique des précipités formés en fonction du pH.

III.3 Précipitation des composés phosphomagnésiens à pH maîtrisé

Des solutions parfaitement contrôlées en termes de concentrations des différentes espèces et de pH ont été utilisées. Le MgO est remplacé par du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui est beaucoup plus soluble ce qui permet de s'affranchir de la cinétique de dissolution du MgO. Le rapport stœchiométrique est maintenu entre MgCl_2 et KH_2PO_4 avec des concentrations de 0,80 mol/L (Annexe IV-1). Le pH est imposé à la solution et est maintenu constant tout au long de la réaction grâce à l'ajout, contrôlé par un titrateur, d'une solution de KOH (1M). En effet la précipitation de la k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) s'accompagne de la libération des ions H^+ dans la solution (cf. équation (III-14)), pour maintenir le pH constant il sera donc nécessaire d'ajouter une base.



Pour chaque solution le rapport des sursaturations $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite})$ peut alors être calculé.

La Figure III-8 présente les diagrammes de diffraction des rayons X, pour les précipités obtenus respectivement à pH 5, 6, 7 et 8.

Les précipités obtenus à pH 5 et à pH 6 sont identiques, ayant comme phase principale la newberyite. À pH 7, la k-struvite apparaît en tant que phase secondaire du précipité, la phase principale étant toujours la newberyite. À pH 8 le précipité ne contient plus que de la k-struvite.

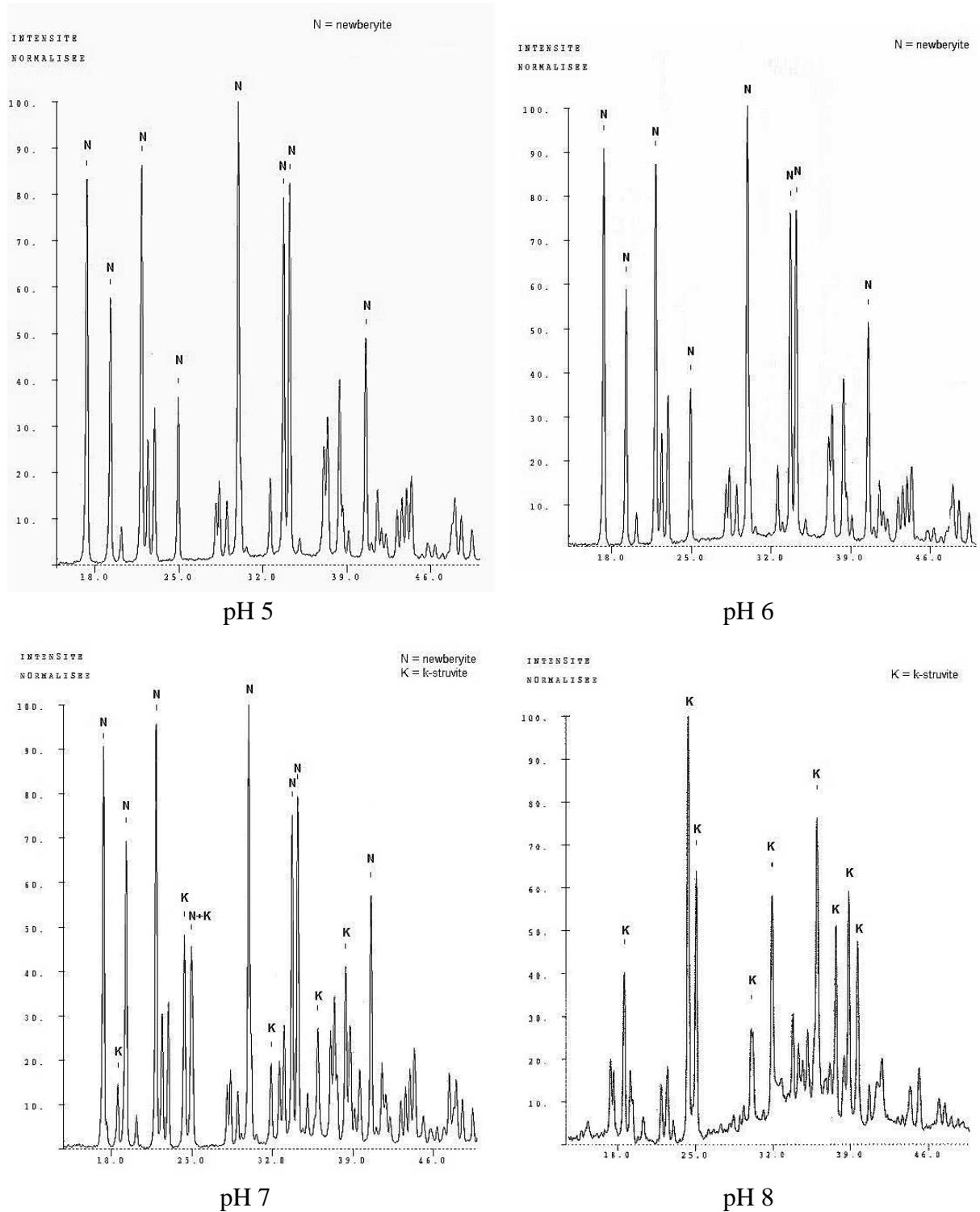


Figure III-8 : Diagrammes DRX des précipités obtenus aux pH 5, 6, 7 et 8

La Figure III-9 présente les analyses thermogravimétriques (ATG/ATD) du précipité obtenu à pH 5.

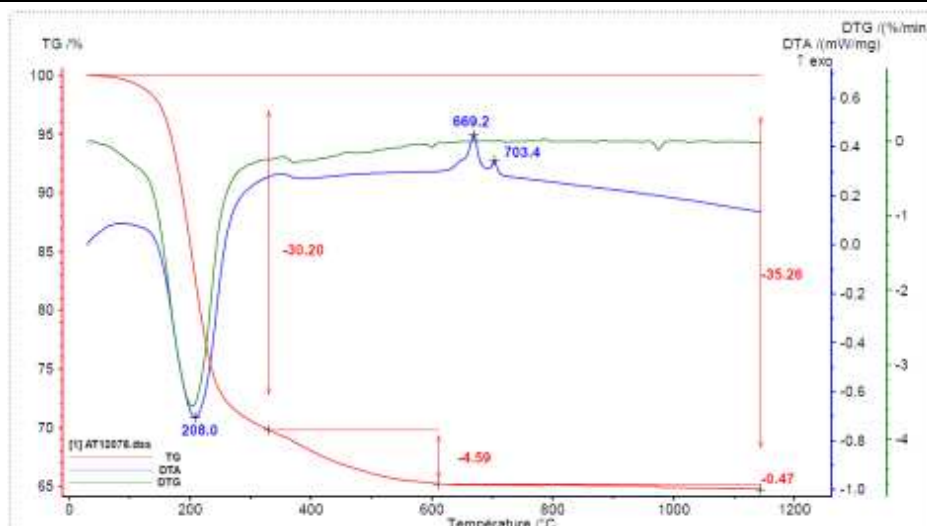


Figure III-9 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH 5

Les deux pertes de masses observées correspondent à la décomposition thermique de la newberyite [20].

- Entre 0 et 300°C, avec un pic endothermique à 208°C, la perte de masse correspond à la déshydratation de la newberyite :



La perte de masse pour l'échantillon à pH 5 est de 30,20% ce qui est très proche de la perte de masse théorique qui est de 30% pour la newberyite.

- Entre 300 et 600°C, sans pic endothermique, la perte de masse correspond à la décomposition de la newberyite en pyrophosphate ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) :



La perte de masse pour l'échantillon à pH 5 est de 4,59% ce qui est également très proche de la perte de masse théorique qui est de 5% pour la newberyite.

A 669,2°C, on observe la présence d'un pic exothermique qui n'est pas associé à une perte de masse, il s'agit d'un pic de recristallisation. Le pic exothermique observé à 669,2°C est relié à la cristallisation du pyrophosphate à partir d'un amorphe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui cristallise en $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [21].

À pH 6 les mêmes réactions sont observées, seule la newberyite précipite (Figure III-10).

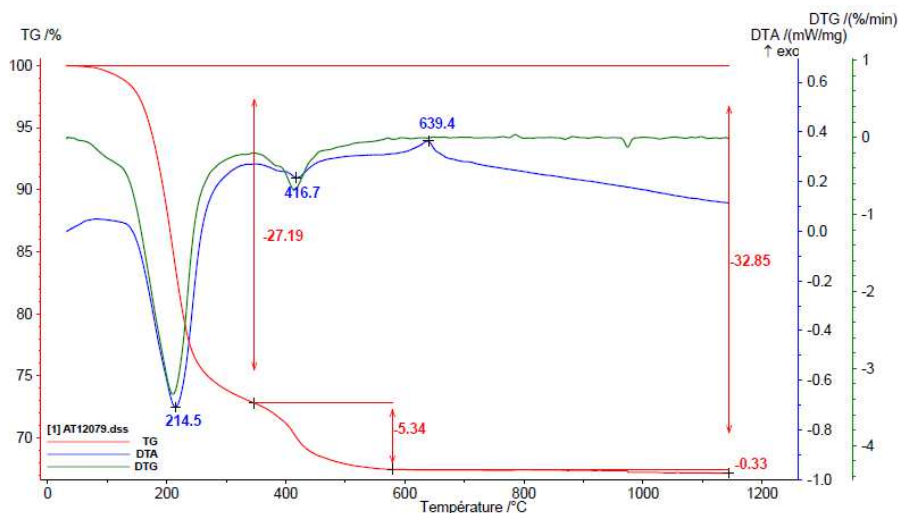


Figure III-10 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH 6

La Figure III-11 présente les analyses thermogravimétriques (ATG/ATD) du précipité obtenu à pH 7.

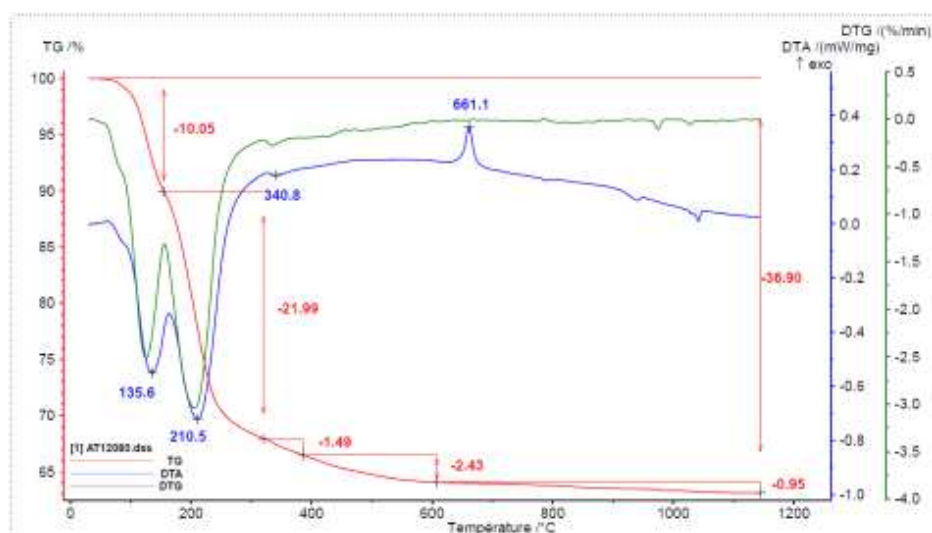
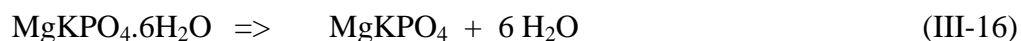


Figure III-11 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur le précipité formé à pH 7

Trois pertes de masses successives sont observées sur la Figure III-11.

- Entre 30° à 155°C, le pic endothermique à 135,6°C correspondant à la déshydratation de la k-struvite [22] :



- Entre 155°C et 300°C, la perte de masse associée au pic endothermique à 210,5°C correspond à la déshydratation de la newberyite (III-14).
- Entre 300 et 600°C, la perte de masse correspond à la décomposition de la newberyite en pyrophosphate (III-15).

Le pic exothermique à 661,1°C correspond à la cristallisation du pyrophosphate amorphe.

Le précipité obtenu à pH 7 est un mélange de newberyite et de k-struvite.

La Figure III-12 présente les analyses thermogravimétriques (ATG/ATD) du précipité obtenu à pH 8. Une seule perte de masse est observée entre 30°C et 185°C, avec un pic endothermique à 157,5°C. Cette perte de masse correspond à la déshydratation de la k-struvite (III-16).

La perte de masse de 50,06% est supérieure à la perte théorique (40,6%) liée à la décomposition de la k-struvite. Une erreur de manipulation semble être à l'origine de cette perte de masse supplémentaire (un étuvage trop court). Les pertes d'eau liées à l'humidité de l'échantillon et à la déshydratation de la k-struvite se cumulent et un seul pic endothermique est observé.

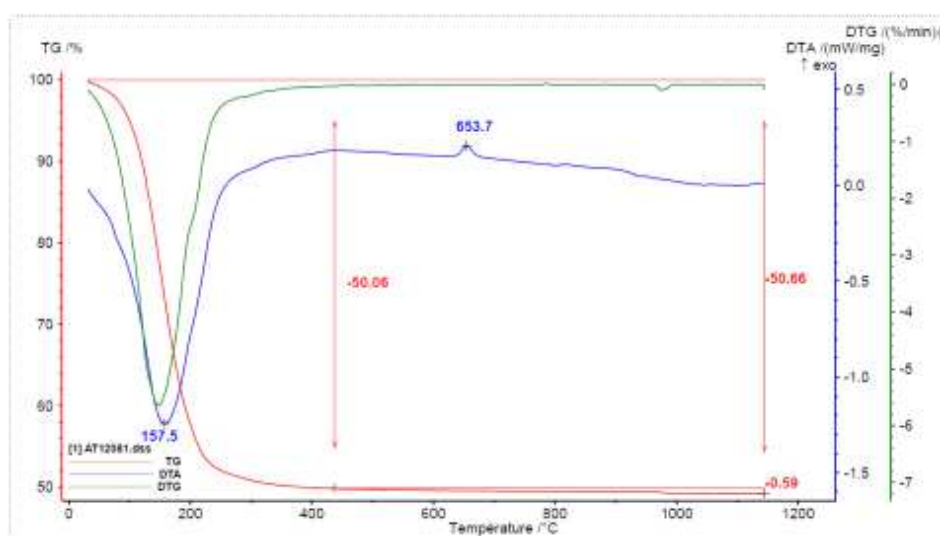


Figure III-12 : Analyse thermogravimétrique réalisée sur le précipité formé à pH 8

On ne distingue pas les pics correspondant à la formation de la newberyite et sa décomposition en pyrophosphate cependant la présence d'un très petit pic exothermique à 653,7°C correspondant au pic de cristallisation du pyrophosphate est observable. L'échantillon contiendrait donc des traces de pyrophosphate.

À partir des résultats des analyses thermogravimétriques, il est possible de calculer la proportion de chacun des produits pour les précipités obtenus aux différents pH (cf. Annexe IV-3.). Le Tableau III-4 présente les compositions des phases précipitées, obtenues à partir des mesures ATG.

Connaissant la concentration initiale de chacun des réactifs ainsi que le pH de chaque solution, il est possible de calculer le rapport des sursaturations β (newberyite) / β (k-struvite) afin de valider par le calcul nos hypothèses concernant le comportement de la solution.

Tableau III-4 : Compositions des précipités en fonction du pH de la solution

Composition (% massique)	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Newberyite	100%	100%	73%	0%
k-struvite	0%	0%	24,7%	100%

Le Tableau III-5 donne les rapports des sursaturations calculées à partir des concentrations initiales et du pH imposé à la solution (cf. Annexe IV-2).

Jusqu'à pH 6, le rapport β (newberyite) / β (k-struvite) est très supérieur à 1 et la seule phase observée est la newberyite. Cela confirme que la diminution de la conductivité observée dans le premier temps lors du suivi de la réaction (partie III.1 de ce chapitre) est bien liée à la précipitation de la newberyite jusqu'à pH 6

Tableau III-5 : Nature des phases solides en fonction du pH : aspect thermodynamique et expérimentation

pH	5	6	7	8
β (newberyite) / β (k-struvite)	$5,74 \times 10^2$	$5,74 \times 10^1$	5,74	$5,74 \times 10^{-1}$
Phases observées	Newberyite	Newberyite	Newberyite + k-struvite	k-Struvite

Bien que le rapport β (newberyite) / β (k-struvite) soit aussi supérieur à 1 le précipité obtenu à pH 7 est composé d'un mélange de newberyite et de k-struvite. Abbona et al.[16] ont constaté, lors de l'étude de la cristallisation de la newberyite et de la struvite, que pour des rapports de sursaturation compris entre 2 et 4 la struvite et la newberyite peuvent cristalliser simultanément, malgré un rapport des sursaturations supérieur à 1.

Les auteurs expliquent ce phénomène à partir de l'équation simplifiée du taux de nucléation :

$$J = N_0 \gamma \exp \left[- \frac{fv^2 \sigma^2}{(kT)^2 (\ln \beta)^2} \right] \quad \text{(III-17)}$$

Avec N_0 la solubilité de l'espèce dans la solution, γ la fréquence de nucléation, f le facteur de forme, v le volume d'une molécule dans le cristal, σ la tension de surface du cristal et β la sursaturation de l'espèce en solution.

Les auteurs considèrent que le produit fv^2 est quasiment identique pour la struvite et la newberyite. De plus, l'influence du facteur cinétique $N_0 \gamma$ est négligeable devant le second terme en exponentielle. Toujours d'après les auteurs, le taux de nucléation de la struvite ne sera supérieur à celui de la newberyite que si les tensions de surfaces des cristaux de struvite sont plus faibles que les tensions de surface des cristaux de newberyite ($\sigma_N > \sigma_S$). La faible tension de surface des cristaux de struvite serait donc à l'origine de sa formation simultanée

avec celle de la newberyite. De la même façon la k-struvite précipite malgré un rapport $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite}) > 5$. La précipitation simultanée des deux produits est due aux tensions de surface des cristaux de k-struvite qui sont inférieures à celles des cristaux de newberyite permettant à la k-struvite de précipiter malgré les conditions de sursaturation défavorables.

A pH 8 le rapport des sursaturations est inférieur à 1, seule la précipitation de la k-struvite peut avoir lieu à ce pH.

L'ensemble des essais à pH imposés a permis de vérifier les hypothèses concernant les précipitations de newberyite et de k-struvite en fonction des conditions de pH. Ces essais ont montré que la réaction entre le magnésium et le dihydrogénophosphate de potassium mène à la formation de k-struvite à partir de pH 7 mais qu'il y a formation d'un produit intermédiaire, la newberyite pour des pH inférieurs à 7.

Lors de la réaction entre le MgO et le KH_2PO_4 (cf. Figure III-7) le pH de la solution augmente continuellement en raison de la dissolution de l'oxyde de magnésium. Or le rapport de sursaturation $\beta(\text{newberyite}) / \beta(\text{k-struvite})$ est influencé par le pH. A pH faible ce rapport est élevé ce qui favorise la précipitation de la newberyite alors qu'à pH fort ce rapport est inférieur à 1 et favorise la précipitation de la k-struvite.

La newberyite va donc précipiter dès le début de la réaction. Lorsque le pH augmente, la newberyite se dissout, en libérant des ions dans la solution. Ces derniers précipitent alors sous forme de k-struvite. Le mécanisme de précipitation de la k-struvite décrit ci-dessus a été observé pour des solutions, nous allons chercher à vérifier si ce comportement est transposable à une pâte de ciment.

IV. Comportement d'une pâte de ciment phosphomagnésien

L'hydratation du ciment Portland est bien connue, et peut être divisée en 5 périodes. La Figure III-13 présente l'évolution de la conductivité et de la chaleur d'hydratation d'un ciment portland.

Période 1 : Période d'initiation. Il s'agit de la période qui suit la mise en contact de l'eau et du ciment. Durant cette période, il se dégage une quantité de chaleur importante liée à la réaction des C_3S et des C_3A . Les ions calcium ainsi que des silicates d'aluminium sont relâchés dans la solution interstitielle. Autour des grains de ciment il se forme une couche amorphe riche en Al et Si. Après une dizaine de minutes des aiguilles d'ettringite (trisulfoaluminate) se forment dans la matrice et à la surface des grains.

Période 2 : Période d'induction ou période dormante. Le dégagement de chaleur est faible et la dissolution des ions dans la solution se poursuit. La fin de la période dormante

arrive lorsque la portlandite commence à précipiter. La précipitation de la portlandite a lieu lorsque les ions Ca^{2+} et OH^- sont suffisamment concentrés [23]. Pendant la période dormante, ils vont se dissoudre lentement et une fois la solution saturée la précipitation peut avoir lieu.

Période 3 : Période d'accélération. A la fin de la période d'induction un fort dégagement de chaleur est observé. Ce dégagement de chaleur est lié à la précipitation des hydrates (C-S-H et portlandite) à partir des C_3S et C_2S . Les C-S-H se forment autour des grains de ciment et de l'ettringite. La portlandite forme des cristaux massifs dans la matrice. Il se forme de plus en plus de C-S-H autour des grains qui vont s'interconnecter et former un squelette solide. Il s'agit de la prise finale du ciment. Une croissance supplémentaire d'aiguille d'ettringite est constatée à la fin de la période d'accélération.

Période 4 : Période de décélération. Il se forme de plus en plus d'hydrates, la couche de C-S-H devient de plus en plus épaisse et peu perméable, ce qui ralentit le phénomène d'hydratation.

Période 5 : Période de diffusion. Avec l'épaississement de la couche d'hydrates, l'hydratation devient contrôlée par la diffusion de l'eau à travers la couche d'hydrates. La concentration en sulfate dans la solution diminue, l'ettringite se dissout pour former du monosulfoaluminate.

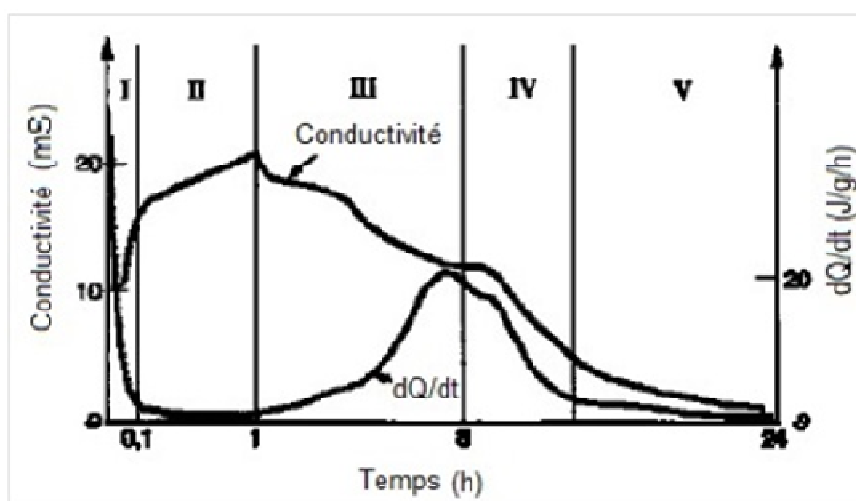


Figure III-13 : Chaleur d'hydratation et évolution de la conductivité du ciment Portland (d'après Vernet et Cadoret [24])

Pour comparaison la Figure III-14 présente la chaleur de réaction et le suivi de la conductivité d'un ciment phosphomagnésien. La mesure de la chaleur de réaction a été réalisée à l'aide d'un calorimètre de Langavant sur une pâte de ciment possédant un rapport molaire $\text{Mg/P} = 1$ et un rapport massique $\text{E/C} = 0,20$.

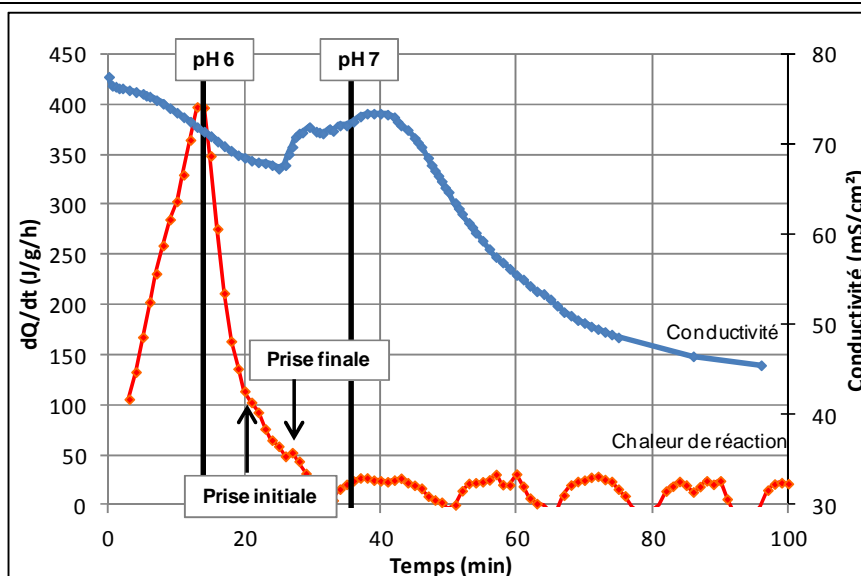


Figure III-14 : Chaleur de réaction et suivi de la conductivité d'un ciment phosphomagnésien

Le Tableau III-6 présente une représentation schématisée des réactions dans une pâte de ciment phosphomagnésien.

Période 1 : Période initiale. La réaction débute dès que les réactifs sont mélangés ensemble. Le pic de chaleur et la diminution de conductivité sont liés à la formation de newberyite entre pH 4 et pH 6. Les cristaux de newberyite peuvent adopter différentes morphologies, forme de plaquettes ou de pseudo-octaèdres, en fonction du pH de précipitation [18].

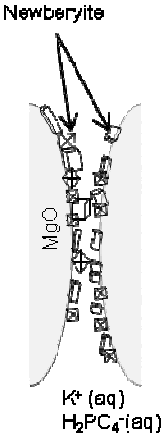
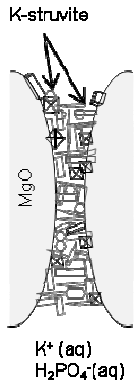

Période 2 : Période d'accélération. Entre pH 6 et pH 7, les cristaux de k-struvite se forment et mènent à la prise du ciment. Avec l'augmentation du pH la newberyite commence à se dissoudre, cette dissolution promeut la formation de la k-struvite (mise en solution d'ions Mg^{2+} et HPO_4^{2-}).

Période 3 : Période de décélération. Après pH 7, la newberyite est totalement dissoute et la k-struvite va continuer à se former lentement, comme l'indique la lente diminution de la conductivité.

La différence principale par rapport au ciment Portland est l'absence de phase dormante. La mise en solution des espèces est beaucoup plus rapide et la saturation de la solution est rapidement atteinte. La précipitation a lieu peu de temps après la dissolution. Cette absence de phase dormante est la raison pour laquelle le ciment phosphomagnésien prend rapidement.

Afin de confirmer le comportement de la pâte de ciment phosphomagnésien, la précipitation / dissolution de la newberyite et la formation de la k-struvite, une pâte de ciment phosphomagnésien a été caractérisée par diffraction des rayons X à 2 heures et à 26 heures afin de suivre l'évolution des phases cristallines au sein de la pâte.

Tableau III-6 : Prise d'un ciment phosphomagnésien

Période	I - Initiale	II - Accélération	III – Décélération
pH	pH 4 à pH 6	pH 6 à pH 7	> pH 7
Aspect	 <p>Newberyite</p>	 <p>K-struvite</p>	 <p>K-struvite</p>
Phases	Newberyite	Newberyite + k-struvite	k-struvite

L'oxyde de magnésium commercial DBM 90 200mesh et le dihydrogénophosphate de potassium sont les réactifs utilisés pour la confection des pâtes de ciment phosphomagnésien. Les pâtes de ciment sont réalisées avec un rapport massique $E/C = 0,20$ et un rapport molaire $MgO / KH_2PO_4 = 1$.

La Figure III-15 présente les diagrammes de DRX de la pâte de ciment à 2 heures et 26 heures. La présence de newberyite est observée dans la pâte de ciment à 2 heures tandis qu'à 26 heures on ne la détecte plus. La newberyite disparaît au fur et à mesure de la réaction tandis qu'il y a de plus en plus de k-struvite formées. Ces observations sur la pâte de ciment vont dans le même sens que celles réalisées en solution, la formation de la k-struvite au sein de la pâte de ciment passe donc par une étape de précipitation dissolution de la newberyite.

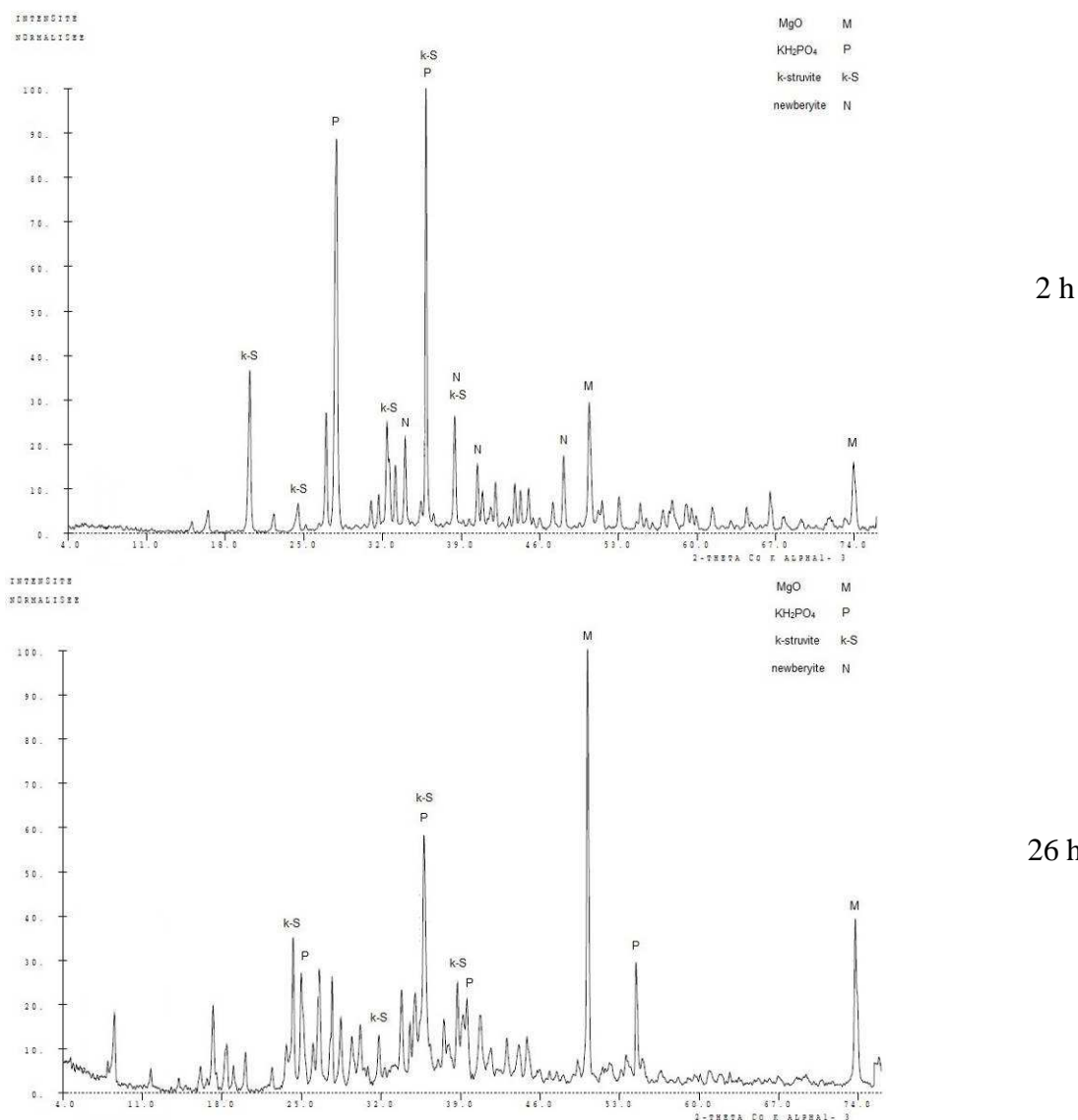


Figure III-15 : Diagrammes de DRX de la pâte de ciment à 2 heures et à 26 heures

V. Conclusions

Le contrôle de la réactivité de la magnésie est un élément essentiel pour la réalisation d'un ciment phosphomagnésien. La réduction de la surface spécifique de la magnésie par calcination du MgO à haute température est un moyen efficace de réduire la réactivité de la magnésie.

La magnésie commerciale DBM90 – 200 mesh possède une surface spécifique faible et les pâtes de ciment réalisées avec cette magnésie ont un temps de prise plus long comparativement aux autres magnésies. Pour les essais de formulations et d'étude de l'influence des paramètres dans le chapitre IV, la magnésie utilisée sera la DBM90 – 200 mesh.

Les essais de précipitation à pH maîtrisé ainsi que les suivis de pH et conductivité ont montré que la formation de la k-struvite comporte une étape de précipitation intermédiaire. En effet au début de la réaction, entre le pH 4 et le pH 6 il va y avoir précipitation de la newberyite. À partir de pH 6 l'état de sursaturation s'inverse, la newberyite va commencer à se dissoudre tandis que la k-struvite va pouvoir précipiter. Le ciment fait prise lorsque suffisamment de k-struvite a été formée. La newberyite poursuit sa dissolution jusqu'à disparition totale et la k-struvite continue à se former après la prise améliorant les résistances de la matrice cimentaire.

La formation de la k-struvite passe par une étape de précipitation – dissolution de la newberyite. Ce comportement a été observé aussi bien en solution que sur des pâtes de ciment phosphomagnésien. L'imposition d'un pH permet donc de choisir le type d'hydrate formé à l'issue de la réaction.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés du ciment phosphomagnésien (temps de prise, chaleur dégagée, aspect de la microstructure, résistance en compression, ouvrabilité, ...).

Références bibliographiques

- [1] A. Wagh – « Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first century materials with diverse applications », Elsevier, 2004, 283 p.
- [2] P. Raschman, A. Fedorockova – « Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite », Hydrometallurgy, n°71, 2004, pp. 403 – 412
- [3] V.S.S. Birchal, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli – « Technical note: The effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration », Minerals engineering, vol. 13, n° 14 – 15, 2000, pp. 1629 – 1633
- [4] S. Urek, M. Drofenik – « Influence of iron oxide reactivity on microstructure development in MnZn ferrites », Journal of materials science, n°31, 1996, pp. 4801 – 4805
- [5] N. Obradovic, S. Stevanovic, V. Zeljkovic, M.M. Ristic – « Influence of ZnO specific surface area on its sintering kinetics », Powder metallurgy and Metal ceramics, n°48, 2009, pp. 182 – 185
- [6] P.P. Budnikov, A.A. Zvyagil'skiy – « Sintering beryllium oxide », Refractories and industrial ceramics, 1961, pp. 420 – 425
- [7] M. Azar – « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition », Thèse INSA de Lyon, 2009, 140 p.
- [8] M.N. Rahaman – « Sintering of ceramics », CRC Press, 2007, p. 875
- [9] E.M. van der Merwe, C.A. Strydom, A. Botha – « Hydration of medium reactive industrial magnesium acetate », Journal of Thermal Analysis Calorimetry, n°77, 2004, pp. 49 – 56
- [10] K.P. Matabola – « The effects of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide », Master of Science, University of South Africa, 2006, 88 p.
- [11] C.A. Strydom, E.M. van der Merwe, M.E. Aphané – « The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as hydrating agent », Journal of Thermal Analysis Calorimetry, n° 80, 2005, pp. 659 – 662
- [12] F. Rouquerol – « Texture des solides poreux ou divisés », Techniques de l'ingénieur, 1968, 14 p.
- [13] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda – « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », J. Am. Chem. Soc., n°73, 1951, pp. 373 – 380

- [14] S. Bourahla – « Influence du recuit sur la recristallisation de l'alliage Al-Li », Mémoire de diplôme de magistère, Université Mentouri Constantine, 2007, 78 p.
- [15] J. Goniakowski, S. Bouette-Russo, C. Noguera – « Acido-basic properties of simple oxide surfaces: III. Systematics of H⁺ and OH⁻ adsorption », Surface Science, n°284, 1993, pp. 315 – 327
- [16] F. Abbona, H.E. Lundager Madsen, R. Boistelle – « Crystallization of two magnesium phosphate, struvite and newberyite: effect of pH and concentration », Journal of Crystal Growth, n°57, 1982, pp. 6 – 14
- [17] D. Singh, V. Mandalika, S.J. Parulekar, A.S. Wagh – « Magnesium potassium phosphate ceramic for 99Tc immobilization », Journal of Nuclear Materials, n°348, 2006, pp. 272 – 282
- [18] R. Boistelle, F. Abbona – « Morphology, habit and growth of newberyite crystal », Journal of Crystal Growth, n°54, 1981, pp. 275 – 295
- [19] W-D. Sun, J-Y. Wang, K-C. Zhang ,X-L. Wang – « Study on precipitation of struvite and struvite-K crystal in goats during onset of urolithiasis », Research in veterinary Science, n°88, 2010, pp. 461 – 466
- [20] Z. Mesikova, P. Sulcova, M. Trojan – « Synthesis and characterization of newberyite », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, n°88, 2011, pp. 187 – 194
- [21] R.C. Ropp – « Encyclopedia of the alkaline Earth compounds », 1st Ed., 2013, 267 p.
- [22] C.K. Chauchan, P.M. Vyas, M.J. Joshi – « Growth and characterization of struvite-K crystal », Crystal Research and Technology, n°46, 2011, pp. 187 – 194
- [23] H.F.W. Taylor – « Cement Chemistry », 2nd edition, 1997, 459 p.
- [24] C. Vernet, G. Cadoret – « Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performances pendant les premiers jours » Compte-rendus du colloque « Voies nouvelles du béton », Cachan, France, 1991, page 17

Chapitre IV.

*Influence des paramètres de formulation sur les
propriétés des ciments phosphomagnésiens*

Les ciments phosphomagnésiens possèdent des différences significatives avec les ciments Portlands classiques, notamment en termes de mécanismes réactionnels. En effet, le ciment Portland est un liant hydraulique qui réagit et forme des hydrates au contact de l'eau alors que le ciment phosphomagnésien est activé au contact d'un acide avec dissociation du MgO et formation de la k-struvite. Le Tableau IV-1 présente un comparatif de quelques caractéristiques entre les ciments Portland et les ciments phosphomagnésiens.

Tableau IV-1 : Différences de comportement entre le ciment portland et le ciment phosphomagnésien

Types de ciment	Ciment Portland	Ciment Phosphomagnésien
Type de liant	Hydraulique : $OPC + H_2O \rightarrow C-S-H + CH$	Activé par acide : $MgO + KH_2PO_4 \rightarrow MgKPO_4 \cdot 6H_2O$
Temps de prise	Entre 2 et 5 heures	Entre 5 et 15 min
Résistance en compression	A 28 jours : 90% de la résistance totale	A 3 jours : 90% de la résistance totale
Exothermie à 28 jours (J/g)	Hydratation totale CEM I	MgO + KH ₂ PO ₄ (mélange équimolaire)
	450	1381

L'exothermie d'un ciment Portland est plus faible et aussi plus étalée dans le temps par rapport au ciment phosphomagnésien. Ce dernier peut atteindre des températures importantes, de l'ordre de 80°C, dans un intervalle de temps très court.

Tel que montré dans la partie bibliographique, les propriétés des ciments phosphomagnésiens au jeune âge (prise, résistance en compression, ...) ainsi que celles du matériau mature dépendent fortement des réactions initiales.

Dans le cadre d'une application industrielle :

- La prise est trop rapide et peut entraîner des difficultés de mise en œuvre du matériau. Il est donc nécessaire de retarder la prise du ciment phosphomagnésien,
- le dégagement de chaleur lié à la prise est important et à lieu dans un intervalle de temps court. Sur des volumes industriels la température atteinte est importante, ce qui peut générer des contraintes à l'intérieur du matériau (retrait thermique). Il est donc nécessaire de diminuer la chaleur dégagée au cours de la réaction
- la fluidité du matériau à l'état frais doit être suffisante pour pouvoir s'adapter facilement à différentes méthodes de mise en œuvre.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des réactifs sur les propriétés du matériau obtenu : temps de prise, chaleur dégagée durant la réaction, résistance en compression, porosité, aspect des cristaux formés et leurs compositions chimiques. L'étude porte sur l'influence de la teneur en eau, du rapport molaire magnésium sur phosphate et de la teneur en retardateur de prise (borax).

I. Influence de l'eau sur les propriétés des pâtes de ciment

Les formulations présentées dans ce paragraphe sont réalisées avec un rapport molaire $MgO/KH_2PO_4 = 1$ ($Mg/P = 1$). L'oxyde de magnésium utilisé est le DBM90 dont les caractéristiques sont données dans le chapitre II.

I.1 Influence du rapport E/C sur l'ouvrabilité

Dans le cadre d'une utilisation industrielle, la pâte de ciment peut être amenée à être injectée ou à devoir présenter une certaine ouvrabilité pour pouvoir être adaptable à un grand nombre de procédés de mise en œuvre. L'ouvrabilité représente la capacité du matériau à pouvoir être mis en œuvre. À l'état frais, l'ouvrabilité est généralement déterminée par un simple essai d'affaissement ou « slump test » fournissant des données sur la contrainte seuil. Afin d'appréhender les propriétés rhéologiques du matériau, un essai de mesure de la contrainte seuil a été proposé.

Les matériaux cimentaires sont des suspensions concentrées de particules dans un fluide. On parle de fluide à seuil lorsque le fluide se déforme de façon élastique pour des contraintes faibles. Au-delà d'une certaine contrainte, dite contrainte seuil, le matériau a un comportement de liquide visqueux, il s'écoule et se déforme de façon irréversible [1].

Un fluide dit de Herschel-Bulkley est caractérisé par trois paramètres (τ_0 = contrainte seuil, η = la consistance et n = indice de fluidité d'Herschel-Bulkley).

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad (\text{IV-1})$$

Avec τ = la contrainte (Pa)
et $\dot{\gamma}$ = taux de cisaillement (s^{-1})

La Figure IV-1 présente les courbes d'écoulement schématisées. Lorsque que l'indice de Herschel-Bulkley n est égal à 1 le fluide est alors dit fluide de Bingham et lorsque la contrainte seuil est nulle le fluide est alors appelé fluide newtonien.

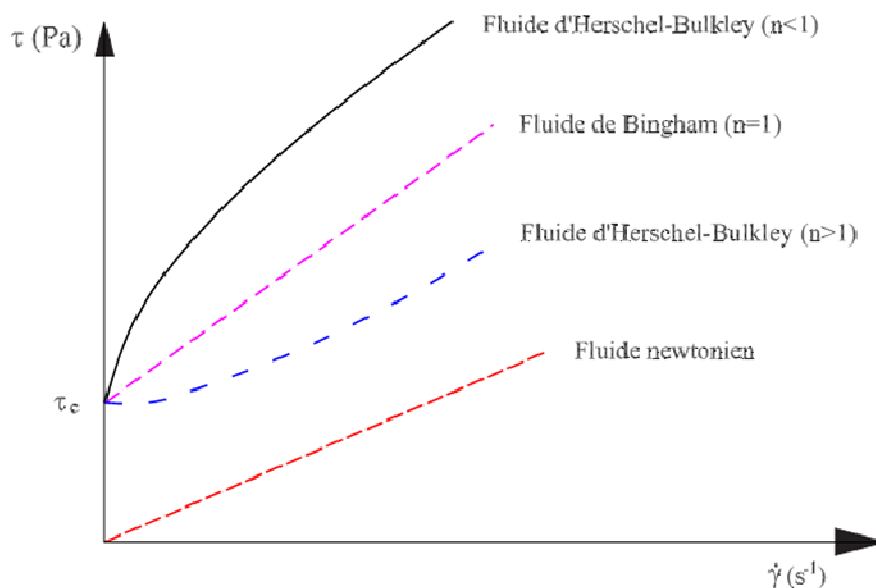


Figure IV-1 : Relation entre le taux de cisaillement et la contrainte pour différents types de fluides [2]

D'après Roussel et Coussot [3], lors d'un essai d'affaissement si la pâte respecte la condition de l'équation (IV-2), elle est considérée dans un régime de cisaillement pur :

$$H \ll R \quad (IV-2)$$

Avec H = la hauteur finale de la galette de ciment
 R = le rayon moyen d'étalement de la galette

Dans ce cas, on peut faire l'hypothèse que la viscosité et l'effet de l'inertie sont négligeables et il est alors possible d'exprimer τ_0 par la relation suivante [4] :

$$\tau_0 = \frac{225\rho g\Omega^2}{128\pi^2 R^5} \quad (IV-3)$$

Avec Ω = le volume de l'échantillon
 ρ = la masse volumique de la pâte de ciment
 g = l'accélération de pesanteur

De plus Roussel et Coussot [3] ont montré que pour un volume suffisamment important l'étalement du ciment n'était pas influencé par la géométrie du récipient.

Les mesures d'affaissement fournissent une information sur la contrainte seuil τ_0 . Cette valeur représente la contrainte nécessaire à appliquer au matériau pour qu'il s'écoule, plus cette valeur est élevée et moins le ciment sera facilement mis en œuvre. Nous avons choisi de mesurer la contrainte seuil du matériau pour rendre compte de son ouvrabilité.

Les différentes pâtes de ciment sont testées sans ajout de retardateur de prise. Les rapports E/C utilisés sont 0,15 ; 0,20 et 0,25. Le Tableau IV-2 présente les caractéristiques des pâtes de ciment en fonction de leur dosage en eau et la Figure IV-2 présente l'évolution de la contrainte seuil en fonction du rapport E/C. Plus la quantité d'eau introduite dans la pâte est importante et plus son seuil est faible. La contrainte seuil est deux fois plus faible entre les rapports massiques E/C = 0,15 et E/C = 0,20.

Par comparaison avec le ciment Portland la contrainte seuil des ciments phosphomagnésiens est très faible malgré un rapport E/C faible. En effet, pour un rapport E/C = 0,15 la contrainte seuil du ciment phosphomagnésien est de 4,51 Pa tandis que pour un ciment Portland réalisé avec un rapport E/C = 0,50, la contrainte seuil est de l'ordre de 7 Pa [5]. Une pâte de ciment Portland réalisée avec un rapport E/C = 0,5 possède une bonne ouvrabilité et présente un faible ressuage.

Pour une faible augmentation du rapport E/C de 0,05, le matériau est déjà moins stable puisqu'il présente un léger ressuage (cf. Tableau IV-2). En effet, l'observation des « galettes » de pâtes formées, confirme que la pâte réalisée avec le rapport E/C = 0,20 présente un léger ressuage observable sur les rebords de la galette. Les endroits présentant du ressuage sont de couleur plus claire. La pâte réalisée avec le rapport E/C = 0,25, présente le ressuage le plus important. De plus, la forme non circulaire de la galette trahit une hétérogénéité de la pâte de ciment.

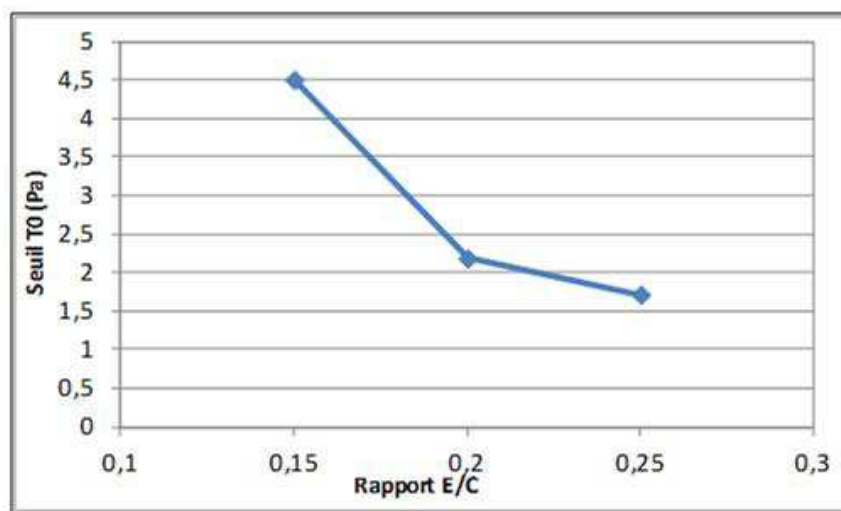
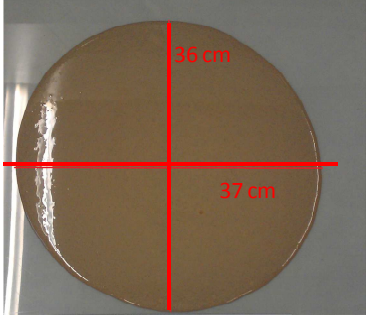
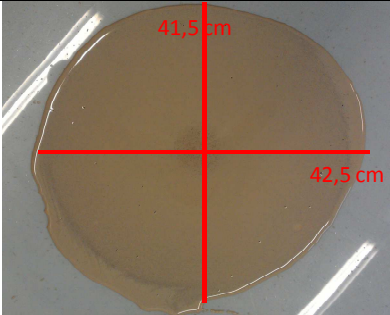
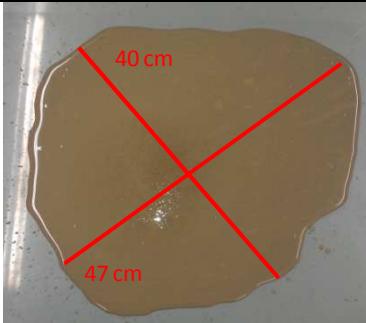


Figure IV-2 : Contrainte seuil en fonction du rapport massique E/C

Tableau IV-2 : Caractéristiques d'étalement de la pâte en fonction du rapport massique E/C

Rapport massique E/C	Diamètre moyen d'étalement (m)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Photographie des échantillons
E/C = 0,15	365	4,51	
E/C = 0,20	420	2,19	
E/C = 0,25	435	1,72	

I.2 Influence du rapport E/C sur le temps de prise

La Figure IV-3 présente les temps de prise initial et final mesurés au prisomètre Vicat. Les mesures de temps de prise ont été effectuées trois fois sur chacun des quatre échantillons de ciment réalisés sans ajout de retardateur de prise et avec des rapports massiques E/C de 0,15 ; 0,20 ; 0,22 et 0,25.

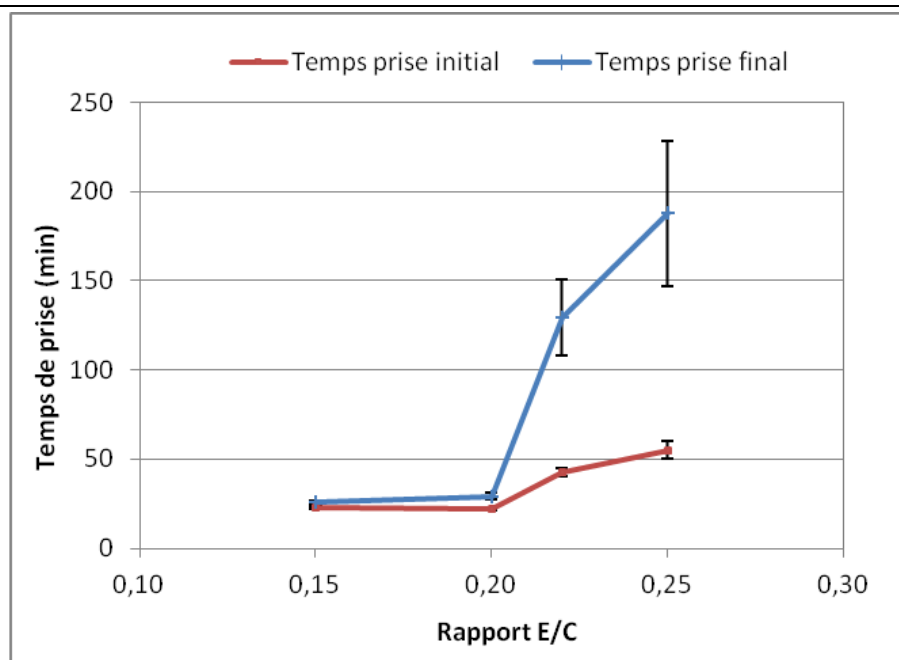


Figure IV-3 : Influence du rapport E/C sur le temps de prise

D'après la Figure IV-3, il n'y a quasiment pas de différence entre la prise initiale et la prise finale pour les rapports E/C faibles ($E/C = 0,15$ et $E/C = 0,20$). Cela montre un comportement spécifique du matériau, la structuration est très rapide et la prise finale intervient peu de temps après le début de prise (Chapitre I partie III-3). La formation de la matrice à lieu dans une plage de temps très courte. Pour des rapports E/C importants ($E/C = 0,22$ et $E/C = 0,25$) le temps de prise initial augmente tandis que le temps de prise finale est très fortement retardé.

La Figure IV-4 présente la comparaison des profils de prise entre les échantillons réalisés avec les rapports $E/C = 0,20$ et $E/C = 0,22$. Malgré une différence de seulement 0,02 entre les rapports E/C, le comportement des échantillons est très différent.

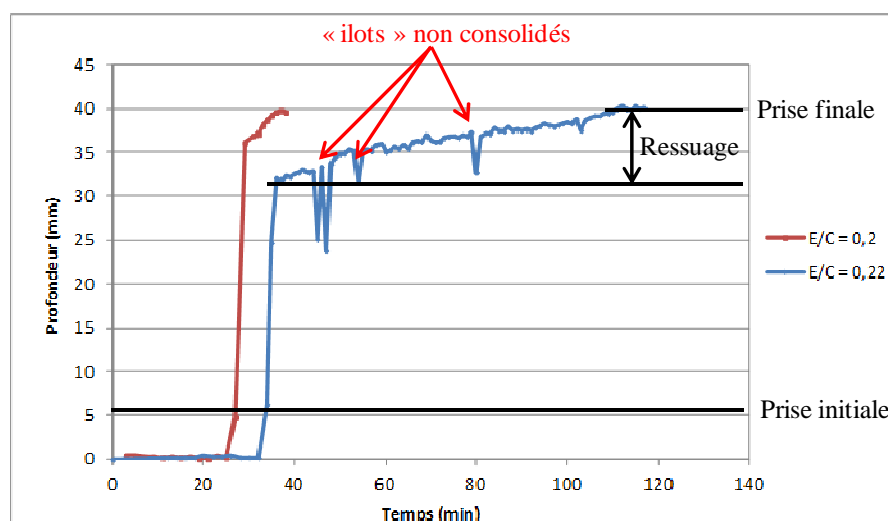


Figure IV-4 : Comparaison des profils de prise des échantillons réalisés avec des rapports E/C de 0,20 et 0,22

L'observation des profils de prise montre que l'échantillon réalisé avec un rapport E/C = 0,22 présente un comportement en deux temps. L'échantillon se comporte comme s'il contenait deux phases superposées possédant des comportements différents : la partie inférieure de l'échantillon se comporte de la même manière que l'échantillon réalisé avec un rapport E/C = 0,20 malgré un léger décalage dans le temps, cependant la partie supérieure de l'échantillon ne semble se consolider que très lentement. La séparation entre les deux phases a lieu 8 mm avant la surface (rupture de pente).

De plus, le profil de prise de l'échantillon E/C = 0,22 présente des variations importantes dans l'enfoncement de l'aiguille à partir de 8 mm avant la surface. Ces « ilots » de matière mal consolidés indiquent un matériau hétérogène (Figure IV-4). Les écarts types sur le temps de prise final des ciments (Figure IV-3) rendent compte aussi de l'hétérogénéité du ciment. Elle est très faible pour les faibles rapports E/C et devient très élevée pour les rapports massiques E/C élevés.

Les observations visuelles (Figure IV-5) révèlent un problème lié à la ségrégation. Les échantillons avec une teneur en E/C supérieure à 0,20 présentent deux phases : l'une riche en MgO, la zone ségrégée, et l'autre plus riche en eau, la zone de ressuage. Ce qui est en accord avec les observations du paragraphe précédent.

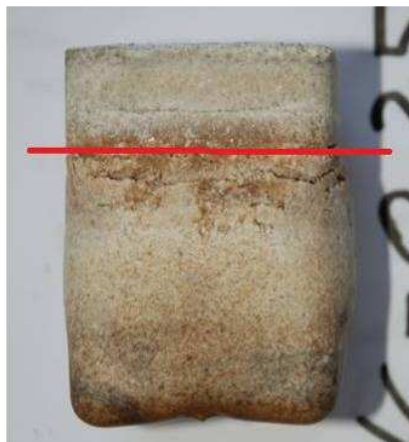


Figure IV-5 : Photographie d'un échantillon réalisé avec un E/C = 0,25. (Au-dessous du trait rouge la zone ségrégée riche en MgO, au-dessus la zone pauvre en MgO)

Pour des rapports E/C importants, le matériau est mal consolidé en surface. La mesure du temps de prise ne rend pas compte d'un temps de prise réel, mais est le résultat d'artefacts de mesure induits par le ressuage et la sédimentation.

I.3 Ségrégation

Tel que montré pour les rapports massiques E/C les plus élevés (0,22 et 0,25) un ressuage et une ségrégation sont observés lors des mesures de temps de prises. Afin de mettre en

Influence des paramètres de formulation sur les propriétés des ciments phosphomagnésiens

évidence la sédimentation des matériaux avec l'augmentation du rapport E/C nous avons réalisé deux éprouvettes de ciment (H = 40 cm et $\phi = 5$ cm), l'une avec un rapport E/C = 0,20 et l'autre avec un rapport E/C = 0,25. Les deux éprouvettes ont été découpées en 5 morceaux de longueur identique (Figure IV-6a et Figure IV-6b). La densité de chacun des morceaux à ensuite été mesurée (Figure IV-6c).

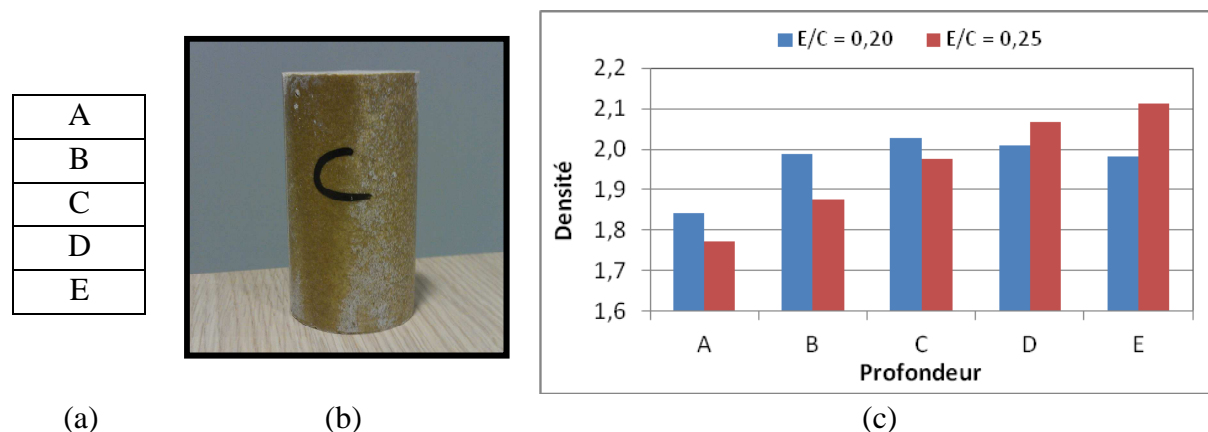


Figure IV-6 : Découpe d'une éprouvette de ciment et numérotation de chacune des tranches (a), exemple d'un échantillon obtenu à 28 jours (b) et courbe de l'évolution de la densité en fonction de la position de chacun des morceaux dans l'éprouvette (c)

Les histogrammes de densité confirment la ségrégation des pâtes de ciment réalisées avec un rapport E/C important (E/C = 0,25). Les morceaux de la partie inférieure ont une densité plus élevée alors que les morceaux de la partie supérieure possèdent une densité plus faible, elles sont constituées par l'eau de ressuage et d'une quantité moindre de grains de MgO.

Les mesures de densité de l'échantillon réalisé avec un rapport E/C = 0,20 révèlent que la partie supérieure possède une densité moindre par rapport aux autres morceaux de cet échantillon. Ce qui est révélateur de la présence d'un ressuage sur le dessus de l'échantillon.

Ces résultats concernant la différence de densité entre le haut et le bas de l'échantillon viennent confirmer les observations déjà réalisées dans les parties précédentes sur la sédimentation des échantillons avec un rapport E/C important (0,22 et 0,25).

Dans la pâte de ciment phosphomagnésien la dissolution des grains de MgO n'est que de l'ordre de 10% [6], les grains de MgO non dissous se comportent donc comme des granulats. La différence entre la masse volumique de la pâte de ciment et celle des grains de MgO est importante (Tableau IV-3) ce qui explique la forte sensibilité à la ségrégation de la pâte, d'autant plus que la masse volumique du ciment diminue avec l'augmentation du rapport E/C.

D'après la différence entre les masses volumiques des ciments et des granulats, une pâte de ciment phosphomagnésien est plus sensible à la ségrégation qu'un mortier normalisé réalisé avec du ciment Portland.

Tableau IV-3 : Comparaison des masses volumiques des ciments et des granulats

Matériaux	Masse volumique (g/cm ³)
Ciment Portland	2,7 – 3
Sable Normalisé	2,6
Ciment phosphomagnésien (E/C = 0,20)	1,8 – 2
MgO (DBM 90)	3,15

I.4 Influence du rapport E/C sur la chaleur dégagée

Les mesures de chaleur de réaction sont obtenues par calorimétrie semi-adiabatique (calorimètre de Langavant). La Figure IV-7 présente les courbes calorimétriques en fonction du temps pour les rapports E/C de 0,15, 0,20 et 0,25. Le Tableau IV-4 présente les valeurs cumulées de chaleur atteinte pour chacune des pâtes à 5 heures, 48 heures et à 120 heures.

La présence de deux pics exothermiques est observable sur les trois courbes, le premier situé vers 4 heures et le second aux alentours de 25 – 30 heures.

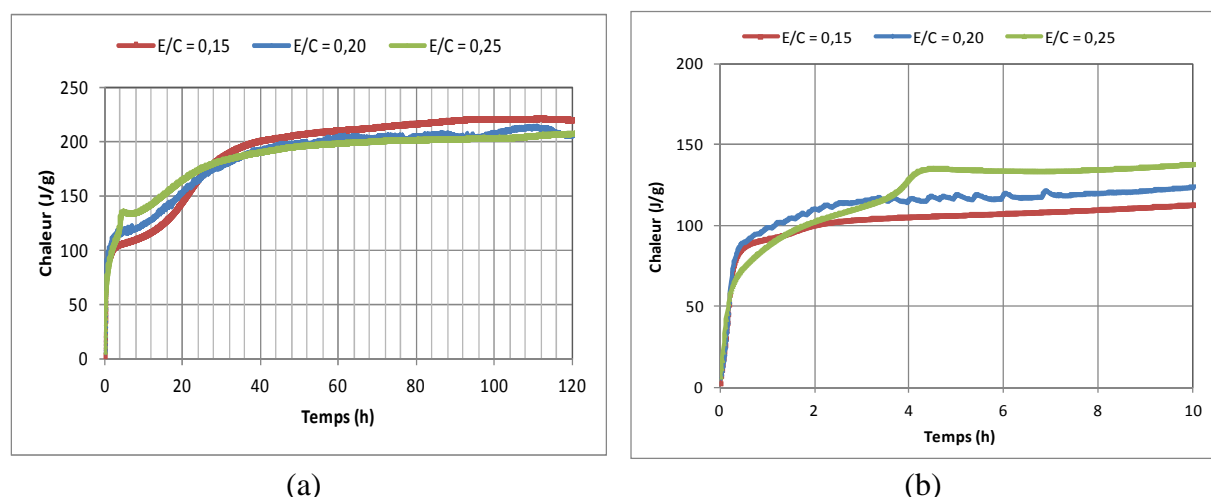


Figure IV-7 : Chaleur cumulée pour différents rapports massiques E/C (a), agrandissement de la courbe entre 0 et 10 heures (b)

Tableau IV-4 : Chaleur cumulée dégagée au bout de 4 heures et de 48 heures en fonction du rapport E/C

Rapport E/C	0,15	0,20	0,25
Chaleur à 5h (J/g)	104	119	135
Chaleur à 48h (J/g)	205	196	194
Chaleur à 120h (J/g)	220	205	210
Température maximale (°C)	76,1	72,4	73,2

D'après la Figure IV-7b, les courbes de chaleur sont similaires entre 0 et 2 heures, les cinétiques de réaction sont les mêmes. À partir de 2 heures, un ralentissement des cinétiques

de dégagement de chaleur est observable pour les rapports $E/C = 0,15$ et $E/C = 0,20$ tandis que la cinétique de dégagement de chaleur reste constante jusqu'à 5 heures pour le rapport $E/C = 0,25$.

Bien qu'à 120 heures la chaleur dégagée est similaire pour les trois pâtes de ciment, à 5 heures la chaleur totale dégagée par la pâte de ciment, réalisée avec le rapport E/C le plus important, est supérieure à celle des autres rapports E/C . Cela signifie que la cinétique de réaction est plus importante.

Un comportement similaire est observable sur le ciment Portland, on observe un ralentissement de la cinétique d'hydratation du ciment pour les rapports E/C les plus faibles (Figure IV-8). Cela est dû au manque d'espace pour la formation de nouveaux hydrates, la réaction d'hydratation n'est donc plus contrôlée par le phénomène de précipitation, mais par le phénomène de diffusion qui est plus lent.

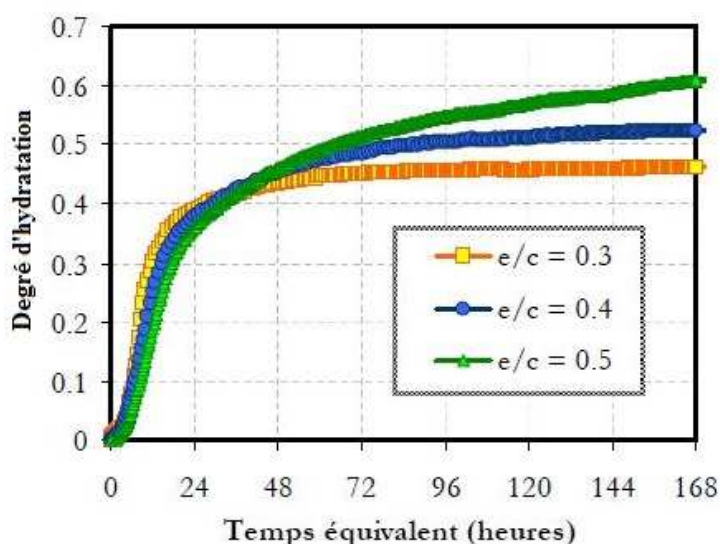


Figure IV-8 : Degré d'hydratation des pâtes de ciment Portland pour différent rapport e/c [7]

Le volume plus important occupé par la pâte de ciment phosphomagnésien réalisée avec $E/C = 0,25$, va lui permettre de former plus d'hydrates par précipitation que les pâtes avec un rapport E/C plus faible. Ce qui explique la différence de cinétique entre les pâtes observées sur la Figure IV-7.

La Figure IV-9 présente les pics de flux de chaleur observés durant les premières heures de la réaction. Le « 0 » est pris 5 minutes après le début du malaxage. Un premier pic de flux de chaleur est observé dès le début de la réaction (12 minutes) et un second pic, très peu intense, apparaît entre 1 et 4 heures en fonction des échantillons. Dans la pâte de ciment, un certain nombre de réactions endothermiques et exothermiques se produisent simultanément durant les premières minutes de la réaction, ce qui rend difficile l'interprétation de chacun des pics observés.

En effet, les réactions suivantes ont lieu durant les premières heures :

- la dissolution de KH_2PO_4 au fur et à mesure de sa consommation,
- la dissolution de MgO ,
- la formation et la dissolution de newberyite,
- la formation de k-struvite

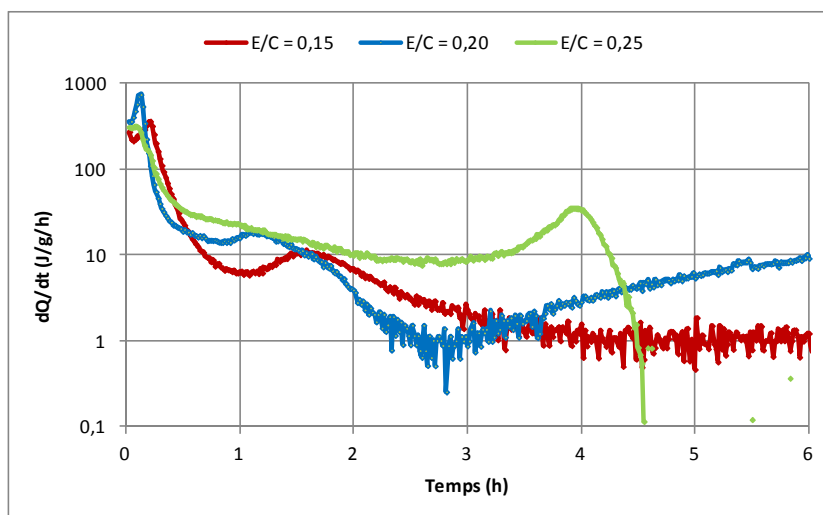


Figure IV-9 : Flux de chaleur dégagée pour les ciments réalisés avec différents rapports massiques E/C (entre 0 et 6 heures)

Le premier pic, le plus intense, a pu être relié à la formation de la k-struvite passant par une étape de précipitation/dissolution de la newberyite (cf. chapitre III partie IV). La réaction se poursuit après la prise et de la k-struvite supplémentaire va pouvoir se former dans les pores de la pâte de ciment.

Un pic supplémentaire de chaleur, très large et peu intense, a pu être observé sur les courbes entre 8 heures et 36 heures (Figure IV-10 et Annexe IV-1). La présence de ce pic semble être liée à la formation d'un produit supplémentaire. Nous y reviendrons dans la partie II.3 de ce chapitre.

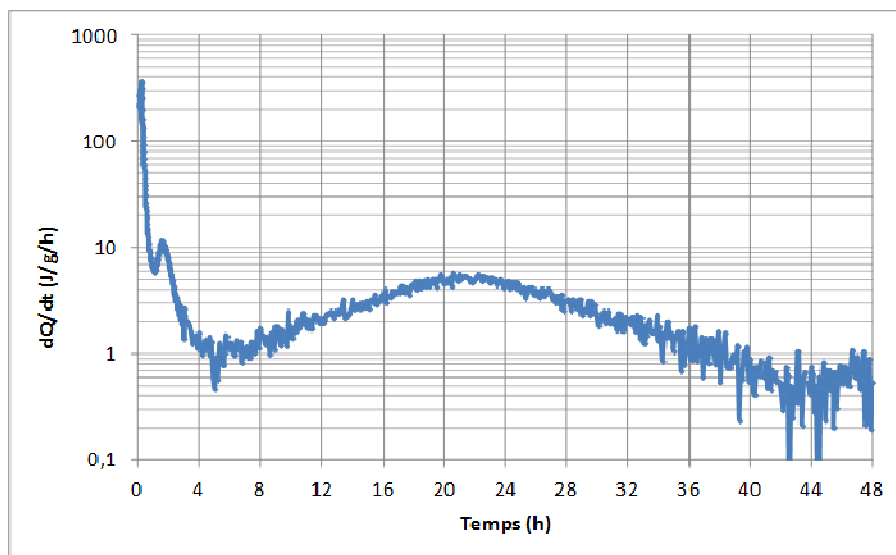


Figure IV-10 : Flux de chaleur dégagée par le ciment réalisé avec un rapport massique E/C = 0,15

I.5 Influence du rapport E/C sur la microstructure

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des surfaces fracturées pour les échantillons avec des rapports E/C = 0,15 (Figure IV-11 et Figure IV-12) ; E/C = 0,20 (Figure IV-13) ; E/C = 0,25 (Figure IV-14).

L'échantillon avec un rapport E/C = 0,15 est composé de gros cristaux de forme arrondie ainsi que d'une multitude de cristaux plus petits de forme aciculaire (Figure IV-12). Les gros grains mesurent entre 200 et 400 μm de diamètre, les analyses EDAX sur les gros grains révèlent que ceux-ci ne contiennent pas de magnésium, mais uniquement du phosphore et du potassium dans des proportions atomiques assez proches. Les gros grains sont donc des cristaux de dihydrophosphate de potassium (KH_2PO_4) non dissous. Le KH_2PO_4 et le MgO possèdent respectivement une dureté sur l'échelle de Mohs de 2 et de 6. La présence en forte quantité de KH_2PO_4 dans la matrice cimentaire va, par conséquent, être défavorable au développement des résistances en compression du matériau.

La Figure IV-12 est un agrandissement des petits cristaux de forme aciculaire. Ils mesurent entre 15 et 45 μm de longueur et ne présentent pas d'orientation spécifique, mais forment des « bouquets ». Ces cristaux peuvent adopter une forme aciculaire ou une forme de plaquette très allongée selon l'axe [100]. Les analyses EDAX révèlent que les cristaux contiennent du magnésium, du phosphore et du potassium. Ce sont des cristaux de k-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les cristaux semblent contenir plus de phosphore et de potassium que de magnésium, mais il est probable que l'environnement très riche en phosphate de potassium non dissous influe sur la mesure EDAX.

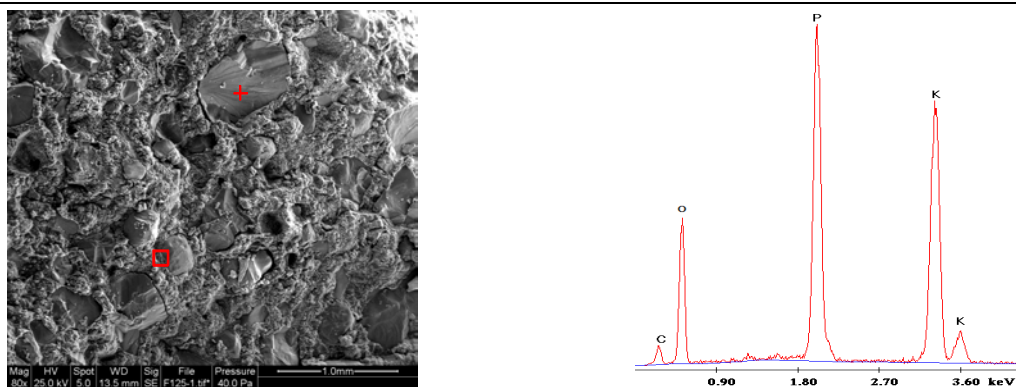


Figure IV-11 : Observation au MEB de l'échantillon avec un rapport E/C = 0,15 (grossissement 80x, Mg/P = 1, échéance 28 jours) et analyse EDAX du gros grain (croix rouge)

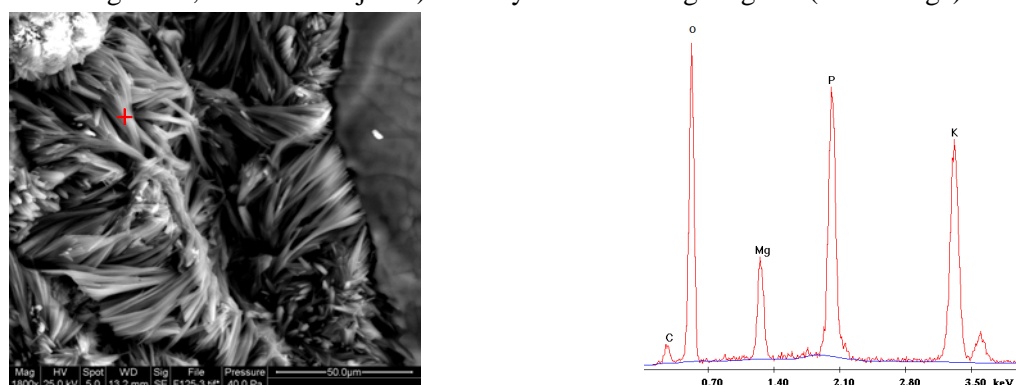


Figure IV-12 : Zoom de la zone délimitée par le carré rouge sur la Figure IV-11 (grossissement 1800x) et analyse EDAX réalisée sur les cristaux (croix rouge)

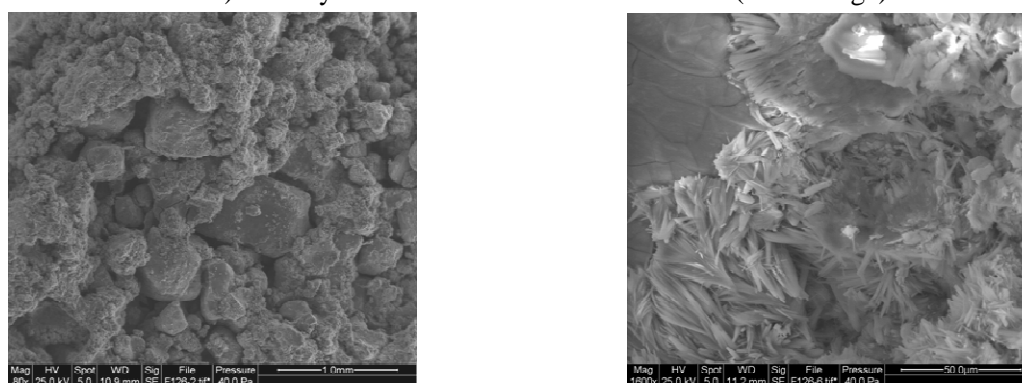


Figure IV-13 : Observations au microscope à balayage électronique des échantillons avec un rapport E/C = 0,20 grossissement 80x et 1600x (Mg/P = 1, échéance 28 jours)

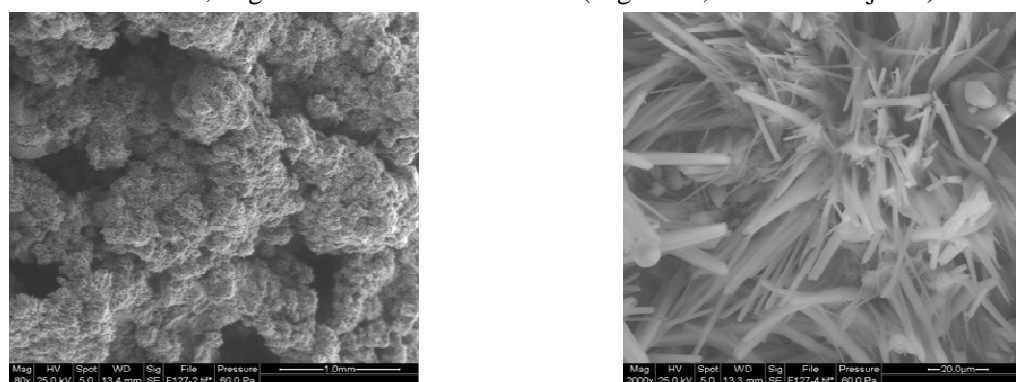


Figure IV-14 : Observations au microscope à balayage électronique des échantillons avec un rapport E/C = 0,25 (phase inférieure) grossissement 80x et 2000x (Mg/P = 1, échéance 28 jours)

D'après Abbona et al. [8], la forme des cristaux de struvite ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), qui est un isostructural de la k-struvite, dépend de la sursaturation de la solution et du pH. Chauhan et al. [9] ont observé l'effet du pH sur la formation des cristaux de k-struvite. A pH 6, les cristaux peuvent adopter une forme de plaquette, tandis que les cristaux se formant à pH 7,5 sont de forme prismatique. Les cristaux, observés sur les images MEB que nous avons réalisées, ont probablement précipité aux alentours de pH 6 plutôt qu'à pH 7,5.

Les observations MEB des échantillons réalisés avec des rapports E/C = 0,20 et E/C = 0,25 (Figure IV-12 et Figure IV-13) sont similaires à celles faites pour l'échantillon avec un rapport E/C = 0,15. Des gros cristaux de KH_2PO_4 sont présents ainsi qu'une multitude de petits cristaux de k-struvite en forme d'aiguille ou de plaquette allongée.

I.6 Influence du rapport E/C sur la composition minéralogique

La Figure IV-15 présente le diagramme DRX de la pâte de ciment réalisée avec le rapport massique E/C = 0,15. Les diagrammes DRX réalisés pour les rapports E/C = 0,20 et E/C = 0,25 sont donnés en annexe IV-2.

Les diagrammes de DRX mettent en évidence l'excès de KH_2PO_4 dans les échantillons réalisés avec un rapport $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1$ (Figure IV-15 et Annexe IV-2).

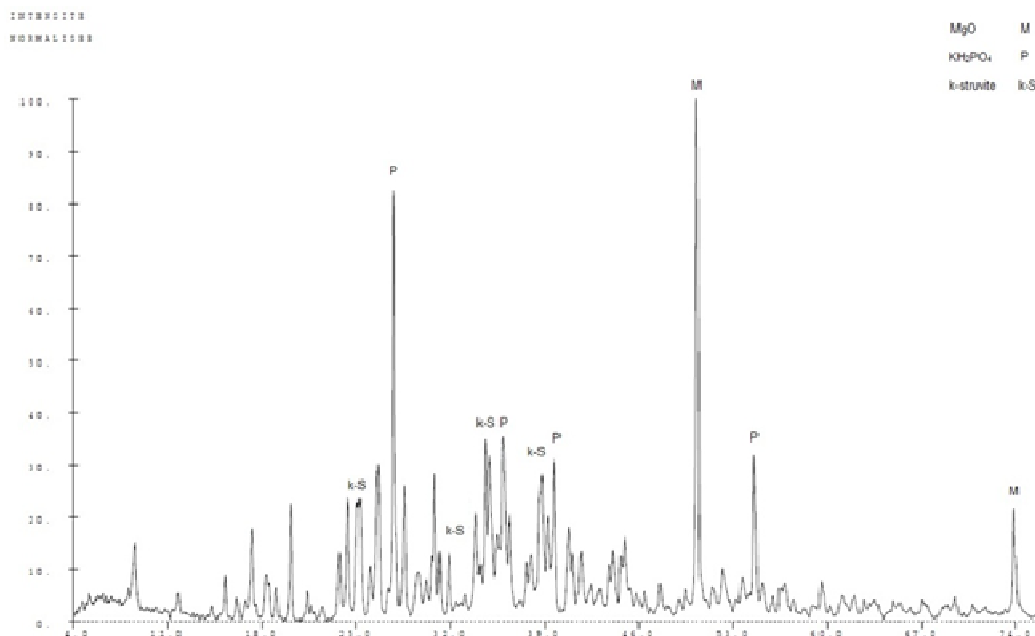


Figure IV-15 : Diagramme de diffraction des rayons x d'une pâte de ciment réalisée avec E/C = 0,15 (échéance 28 jours).

Les analyses ATD/ATG des pâtes de ciments réalisées avec différents rapports E/C conduisent à des thermogrammes similaires. La Figure IV-16 présente le thermogramme de la pâte de ciment phosphomagnésien réalisée avec un rapport massique E/C = 0,15. Les

thermogrammes des pâtes réalisées avec des rapports E/C = 0,20 et E/C = 0,25 sont donnés en annexe IV-3.

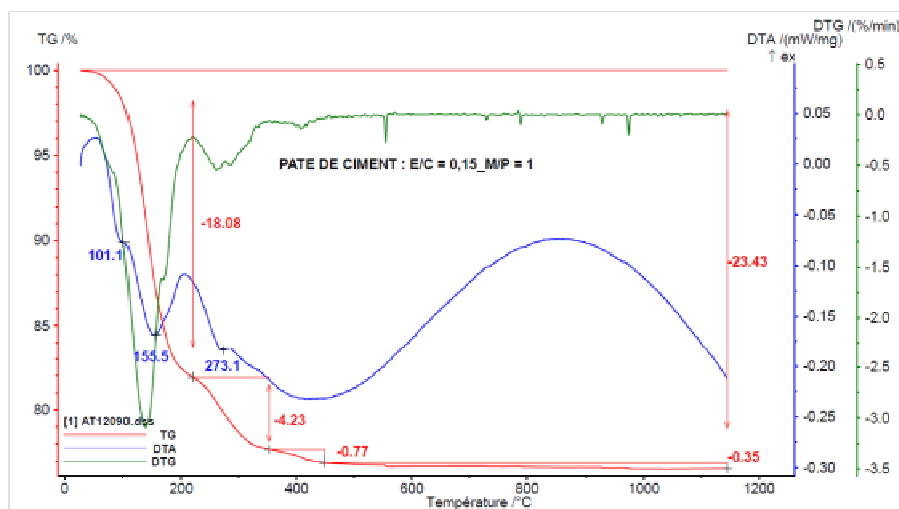
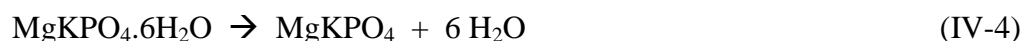


Figure IV-16 : Thermogramme de la pâte de ciment réalisée avec E/C = 0,15 (échéance 28 jours)

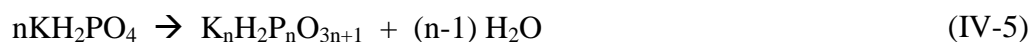
L'analyse ATD/ATG indique trois pertes de masses :

- La première présente un pic endothermique à 155°C et est attribuée à la déshydratation de la k-struvite [9].



Cependant, une légère inflexion est constatée sur la courbe à 101,1°C. Cet accident est lié au départ de l'eau résiduelle qui n'a pas réagi avec les réactifs. Ce qui signifie que pour tous les rapports E/C l'eau n'est pas entièrement consommée par la réaction.

- La seconde présente un pic endothermique à 273,1°C et est attribuée à la décomposition/polymérisation du KH_2PO_4 [10].



- La troisième ne présente pas de pic endothermique elle est située dans le domaine de décomposition de la brucite (entre 350°C et 450°C) [11].



I.7 Conclusion sur l'influence du rapport E/C

Les observations ont mis en évidence la très forte sensibilité de la pâte aux phénomènes des phénomènes de ressauge et de sédimentation. La stabilité de la pâte de ciment est sensible

au rapport E/C, en effet une faible variation de ce rapport est susceptible d'entraîner ressuage et ségrégation. Le matériau alors obtenu est hétérogène, la ségrégation des grains de MgO sera importante (densité du ciment faible devant celle du MgO).

Le rapport E/C = 0,20 est le plus adapté en raison de la maniabilité qu'il confère à la pâte de ciment tout en conservant une sédimentation très faible. Le temps de prise initiale de 22 minutes est toutefois trop faible et la température maximale atteinte par l'échantillon, mesurée par calorimètre Langavant sur une pâte de ciment, est élevée (72°C).

Le ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport molaire Mg/P = 1 contient une très forte quantité de dihydrophosphate de potassium non réagi dans la pâte, ce qui va fragiliser la pâte de ciment. La partie suivante de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'influence du rapport molaire Mg/P.

II. Influence du rapport magnésium sur phosphate sur les propriétés des pâtes de ciment

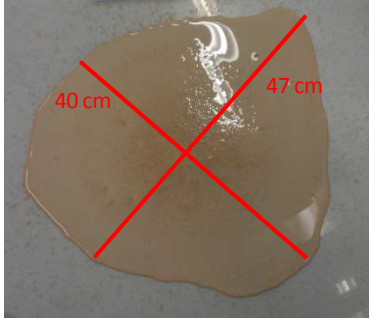

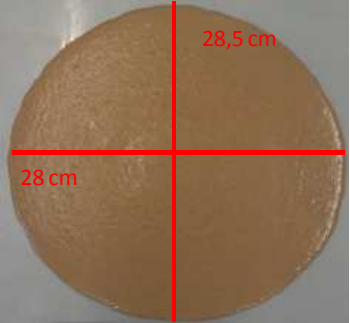
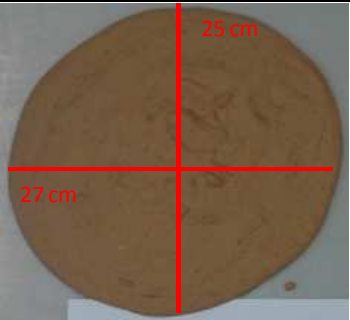
L'étude de l'influence du rapport molaire magnésium sur phosphate (Mg/P) a été effectuée sur trois nouvelles formulations de pâtes de ciments phosphomagnésiens avec des rapports molaires Mg/P de 3, 5 et 10. Le rapport massique E/C a été fixé à 0,20.

II.1 Influence du rapport Mg/P sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment

Nous avons étudié l'influence de l'augmentation du rapport molaire Mg/P sur l'ouvrabilité des pâtes. Des résultats sont donnés dans le Tableau IV-5. Pour l'échantillon Mg/P = 10, il est nécessaire d'ajouter 3% de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) afin de pouvoir effectuer les mesures d'étalement dans de bonnes conditions. En effet, les pâtes de ciment phosphomagnésien fabriquées avec un rapport $\text{Mg/P} \geq 5$ ont un temps de prise initial court qui ne permet pas de réaliser l'essai dans de bonnes conditions. Toutes les formulations contiennent donc 3% de borax afin d'étudier l'influence du seul paramètre Mg/P.

La contrainte seuil de la pâte de ciment augmente avec le rapport molaire Mg/P à partir de Mg/P = 3 (Figure IV-17). Pour les rapports molaires Mg/P = 1 et Mg/P = 3, les pâtes présentent un ressuage et sont hétérogènes (cf. Tableau IV-5).

Tableau IV-5 : Influence du rapport molaire Mg/P sur la contrainte seuil de la pâte

Rapport massique Mg/P	Diamètre moyen d'étalement (mm)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Photographie des échantillons
Mg/P = 1	420	2,09	
Mg/P = 3	460	1,37	
Mg/P = 5	280	16,78	
Mg/P = 10	260	27,76	

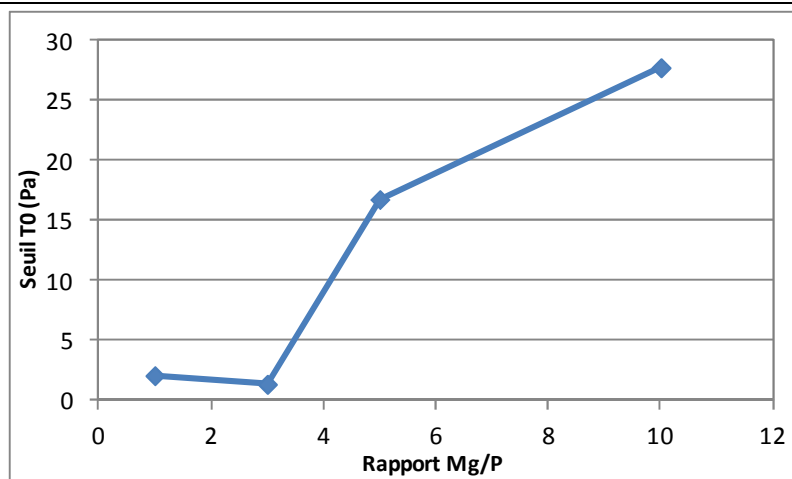


Figure IV-17 : Contrainte seuil de la pâte de ciment en fonction du rapport molaire Mg/P

II.2 Influence du rapport Mg/P sur le temps de prise

La Figure IV-18 présente les temps de prise initial et final en fonction du rapport molaire Mg/P pour un rapport massique E/C = 0,20 et sans ajout de borax. L'augmentation du rapport Mg/P a une forte influence sur le temps de prise avec sa diminution d'un facteur 3 entre les rapports Mg/P = 1 et 3.

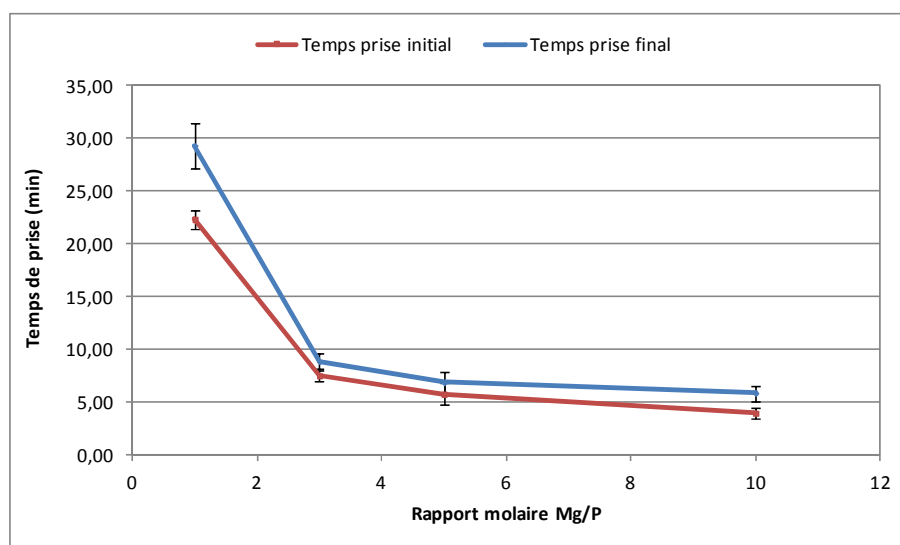


Figure IV-18 : Influence du rapport Mg/P sur le temps de prise

D'après Chau et al. [12], la formation de la k-struvite isole les grains de MgO, les empêchant de réagir avec le KH_2PO_4 présent en solution. Seule une partie des grains de MgO est donc consommée lors de la réaction (entre 10 et 15 % selon les auteurs [6], [12]). Lorsque le rapport Mg/P augmente, la quantité de grains de MgO en contact avec la solution saturée en KH_2PO_4 augmente. Il y a donc de plus de surface de MgO disponible, ce qui entraîne une plus grande réactivité de la pâte de ciment et donc une prise plus rapide.

La Figure IV-19 présente les profils de prise pour les quatre rapports Mg/P étudiés. Les profils de prise pour les rapports Mg/P = 5 et Mg/P = 10 se confondent, et sont très proches de celui obtenu pour le rapport Mg/P = 3. Les profils de prise présentent une pente abrupte (Tableau IV-6) ce qui est révélateur d'un raidissement rapide de la pâte.

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. partie I.1.1), l'allure de la courbe du profil de prise de l'échantillon réalisé avec un rapport molaire Mg/P = 1 laisse à penser à un léger ressuage. Les profils de prise viennent confirmer les observations visuelles, à savoir qu'il n'y a plus de sédimentation observée à partir du rapport Mg/P = 3.

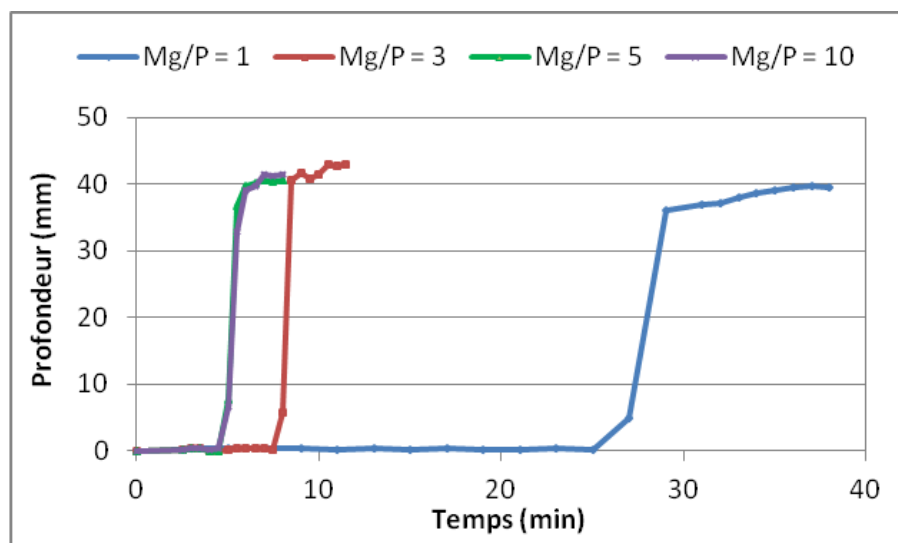


Figure IV-19: Comparaison des profils de prise pour les échantillons avec des rapports molaires Mg/P = 1, 3, 5 et 10

Tableau IV-6 : Pentés des profils de prise de la Figure IV-19

Rapport molaire Mg/P	Mg/P = 1		Mg/P = 3	Mg/P = 5	Mg/P = 10
Pentes (mm/min)	Bas : 8,98	Haut : 0,39	26,6	20	20

II.3 Influence du rapport Mg/P sur la chaleur dégagée

La Figure IV-20 présente l'évolution de la chaleur d'hydratation du ciment en fonction du rapport Mg/P et le Tableau IV-7 rassemble les valeurs des chaleurs atteintes à 4 heures et 48 heures.

Les échantillons avec un rapport molaire Mg/P = 1 et Mg/P = 3 présentent deux pics de chaleur, à 4 heures et 48 heures, tandis que les échantillons avec un rapport molaire Mg/P = 5 et Mg/P = 10 ne présentent qu'un seul pic à 4 heures (cf. Figure IV-20). A 4 heures, la chaleur totale dégagée est la même pour tous les échantillons indépendamment de leur rapport molaire Mg/P (cf. Tableau IV-7).

Tableau IV-7 : Chaleur cumulée après 4 heures et 48 heures en fonction du rapport Mg/P ainsi que la température maximale atteinte par les pâtes de ciment

Rapport Mg/P	Mg/P = 1	Mg/P = 3	Mg/P = 5	Mg/P = 10
Chaleur à 4h (J/g)	115	115	123	123
Chaleur à 48h (J/g)	196	212	118	133
Température maximale atteinte (°C)	72,8	79,2	80,3	76,9

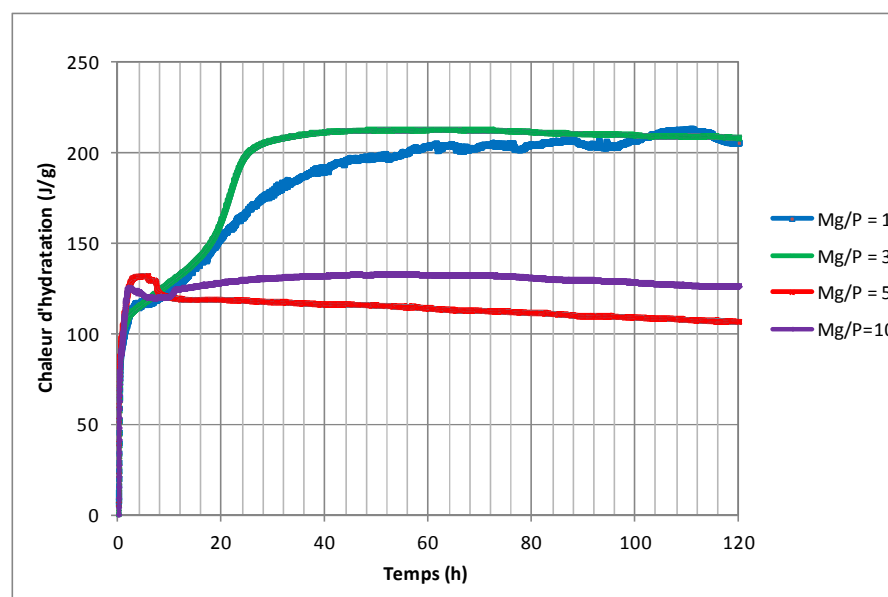


Figure IV-20 : Chaleur cumulée en fonction du rapport molaire Mg/P

La présence d'un deuxième pic indique l'existence d'une réaction exothermique supplémentaire au sein de la matrice. Lorsque la concentration en phosphate de potassium diminue, à partir du rapport Mg/P = 5, le second pic disparaît totalement.

La Figure IV-21 présente les courbes de flux de chaleur entre 0 et 4 heures pour les pâtes de ciments réalisées avec différents rapports molaires Mg/P. Le Tableau IV-8 regroupe les valeurs de flux de chaleur dégagée pour le premier pic.

Tableau IV-8 : Flux exothermiques pour le premier pic en fonction du rapport Mg/P

Rapport molaire Mg/P	Mg/P = 1	Mg/P = 3	Mg/P = 5	Mg/P = 10
Chaleur (J/g/h)	333	400	1052	434

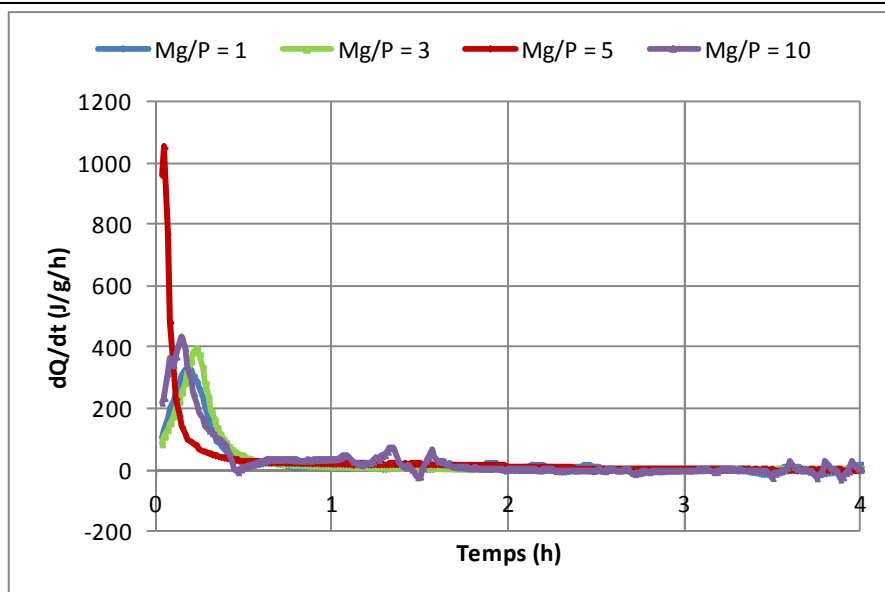


Figure IV-21 : Flux exothermiques pour les ciments réalisés avec différents rapports molaires Mg/P

Le pic de flux de chaleur de l'échantillon Mg/P = 5 est très intense et peu étalé. Cela signifie que la formation de la k-struvite est plus rapide pour le rapport molaire Mg/P = 5. Nous avons vu dans la partie II.2 que le temps de prise est de plus en plus court avec l'augmentation du rapport Mg/P, la k-struvite se forme plus rapidement en raison d'une quantité de réactif plus importante (la surface de MgO disponible est le facteur limitant). Cependant d'après la Figure IV-21, nous constatons que le premier pic de chaleur pour le rapport Mg/P = 10 est moins intense et plus étalé que le pic correspondant au ciment réalisé avec un rapport Mg/P = 5.

Le Tableau IV-9 montre que la fraction volumique totale des solides reste constante avec l'augmentation du rapport Mg/P, mais que ce volume est majoritairement occupé par les grains de MgO à partir du rapport Mg/P = 3. Pour un même volume de solides, la surface spécifique est de plus en plus importante et la densité en MgO augmente.

Nous avons donc émis l'hypothèse que, pour le ciment réalisé avec un rapport molaire Mg/P = 10, les grains de MgO sont très resserrés ce qui rend la mise en contact avec la solution de KH_2PO_4 est plus difficile. De plus, du fait de cette structure dense en MgO, la prise intervient plus tôt car une quantité moins importante de k-struvite suffit.

Tableau IV-9 : Fractions volumiques des solides en fonction du rapport Mg/P = 10

	Mg/P = 1	Mg/P = 3	Mg/P = 5	Mg/P = 10
Fraction volumique MgO	0,255	0,405	0,461	0,530
Fraction volumique KH_2PO_4	0,392	0,207	0,142	0,082
Fraction volumique des solides	0,647	0,612	0,603	0,612
Surface spécifique des solides (cm^2/g)	3,284	3,762	3,954	4,262

La Figure IV-22 présente la courbe de flux de chaleur entre 2 heures et 28 heures pour la pâte de ciment réalisée avec un rapport molaire Mg/P = 3. Les courbes pour les pâtes de ciment réalisées avec Mg/P = 1, Mg/P = 5 et Mg/P = 10 sont données en annexe IV-4.

Un second pic de flux de chaleur n'est observé que pour les échantillons possédant un rapport molaire $\text{Mg/P} \leq 3$. Les pics dénotent d'une réaction légèrement exothermique (dégagement d'une dizaine de J/g/h) qui se déroule sur une dizaine d'heures.

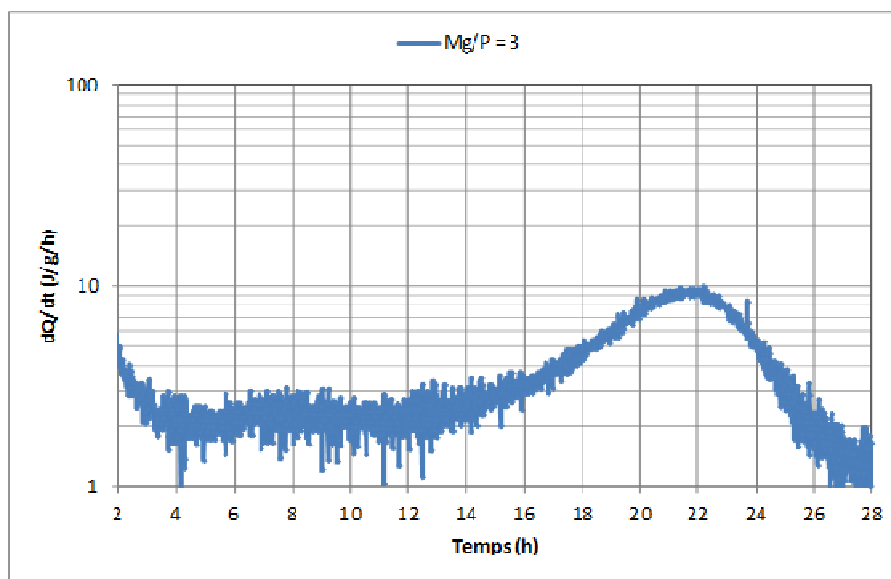


Figure IV-22 : Courbe de chaleur entre 2 et 28 heures pour une pâte de ciment réalisée avec un rapport molaire Mg/P = 3

Si le premier pic de chaleur s'explique par la formation de k-struvite (Chapitre III partie IV), la présence d'un second pic de chaleur sur certains échantillons n'est pas expliqué. Les échantillons qui présentent le second pic de chaleur sont réalisés avec un faible rapport molaire Mg/P. Or, il est possible de distinguer une formation de cristaux blancs à la surface

des échantillons réalisés avec un rapport molaire $Mg/P \leq 3$ (Figure IV-23). Tandis que l'on ne distingue pas ces cristaux pour les rapports molaires $Mg/P > 3$ (Figure IV-24).

Merrigan [15] définit le phénomène d'efflorescence comme la formation ou l'incrustation en surface de cristaux de sels par évaporation ou transformation chimique. Pour Uchida et al. [16] et Bhatti et al. [17], deux types d'efflorescences sont à distinguer : l'efflorescence primaire et l'efflorescence secondaire

- Le premier type est lié à la formation de cristaux à la surface des matériaux. Les dépôts apparaissent sur les matériaux cimentaires généralement lorsque la solution interstitielle chargée en sels minéraux migre vers la surface sous l'influence de la chaleur d'hydratation plus importante au cœur de l'échantillon. Lorsque la solution interstitielle atteint la surface, elle s'évapore et les sels minéraux cristallisent à la surface.
- Le second type n'est pas lié à la formation du ciment, mais est le résultat d'agressions extérieures, par des sels comme les chlorures ou les phosphates [16].



Figure IV-23 : Photographie d'un échantillon réalisé avec un rapport $Mg/P = 3$



Figure IV-24 : Photographie d'un échantillon réalisé avec un rapport $Mg/P = 10$

D'après nos observations, les cristaux se forment à la fois à la surface de l'échantillon, mais aussi dans le volume de la pâte. Pour Diken [18], la formation de ces cristaux est liée à la quantité de KH_2PO_4 non dissous dans la pâte. Il a constaté qu'il y a moins d'efflorescence lors de l'utilisation d'un rapport molaire Mg/P élevé, car il y a moins de sels susceptibles de

Influence des paramètres de formulation sur les propriétés des ciments phosphomagnésiens

migrer et de cristalliser à la surface. En effet, en considérant que 10% des grains de MgO réagissent avec le KH_2PO_4 pour former de la k-struvite, la quantité théorique de KH_2PO_4 présente à la fin de la réaction a pu être calculée (Tableau IV-10).

Tableau IV-10 : Quantité de réactifs et quantité de KH_2PO_4 non dissout théoriquement présent en fin de réaction

Rapport Mg/P	MgO (% massique)	KH_2PO_4 (% massique)	KH_2PO_4 non dissout en fin de réaction (% massique)
1	23	77	69
3	47	53	37
5	60	40	19
10	75	25	0

Nous allons déterminer si le second pic de chaleur, observé aux alentours de 24 heures pour les échantillons contenant un faible rapport molaire Mg/P, est lié à la présence des cristaux blancs observés pour ces faibles rapports. La Figure IV-26 présente le diagramme de DRX des cristaux récupérés à la surface du ciment phosphomagnésien (Figure IV-25) réalisé avec le rapport molaire Mg/P = 3 et conservé dans un sac plastique. Le taux d'humidité est plus important dans le sac plastique qu'à l'air libre, l'échantillon sèche plus lentement ce qui est favorable à la croissance des cristaux à la surface du ciment [15].



Figure IV-25 : Efflorescence à la surface de l'échantillon réalisé avec un rapport Mg/P = 3

La phase cristalline principale détectée correspond au pyrophosphate de potassium ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Du di-hydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) a également été détecté. De plus, une série de raies que nous ne sommes pas parvenus à identifier ont été observées. Ces raies inconnues sont aisément reconnaissables par leurs positions sur le diagramme de DRX : raies à 11,8 Å et à 10,7 Å (cf. encadré rouge sur la Figure IV-26).

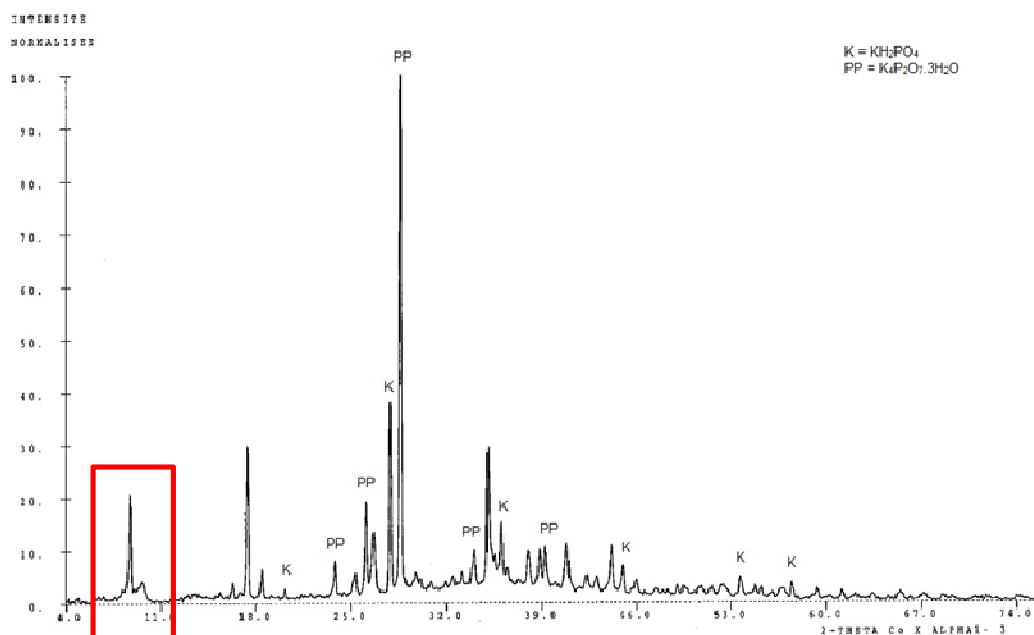


Figure IV-26 : Diagramme de DRX des cristaux d'efflorescence récupérés à la surface du ciment phosphomagnésien

Le Tableau IV-11 présente les résultats des diagrammes de DRX obtenus pour les échantillons de ciment réalisés avec un rapport $\text{Mg/P} = 1$ et $\text{Mg/P} = 5$. Chacun des échantillons a été analysé à deux échéances, 2 heures et 26 heures. Les diagrammes de DRX relatifs aux résultats exposés dans le Tableau IV-11 sont donnés en annexe IV-5.

Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent donc que, pour la pâte de ciment réalisée avec un rapport molaire $\text{Mg/P} = 1$, il y a entre 2 heures et 26 heures, outre la disparition de la newberyite au profit de la k-struvite, l'apparition des raies à $11,8 \text{ \AA}$. Ces cristaux inconnus se forment entre 2 heures et 26 heures sur le ciment réalisé avec le rapport $\text{Mg/P} = 1$

Tableau IV-11 : Produits formés pour chacun des diagrammes DRX (donné en annexe IV-5)

	Rapport Mg/P = 1 échéance 2 heures	Rapport Mg/P = 1 échéance 26 heures	Rapport Mg/P = 5 échéance 2 heures	Rapport Mg/P = 5 échéance 26 heures
k-struvite	+	++	++	++
Newberyite	++	-	-	-
Présence des raies à 11 \AA	-	++	-	-

- Absence ; + présence en faible quantité ; ++ présence

Pour la pâte de ciment réalisée avec le rapport molaire $\text{Mg/P} = 5$, les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent qu'à 2 heures et à 26 heures il n'y a pas formation de ces cristaux. Le dégagement de chaleur supplémentaire observé entre 2 heures et 26 heures, pour les pâtes de ciment réalisées avec les rapports $\text{Mg/P} = 1$ et $\text{Mg/P} = 3$, peut donc être attribué à la cristallisation de ce produit inconnu.

II.4 Influence du rapport Mg/P sur la porosité ouverte

L'essai de porosité à l'eau permet d'obtenir la porosité ouverte du matériau. Le Tableau IV-12 présente la porosité accessible à l'eau et la masse volumique apparente des échantillons en fonction du rapport Mg/P. Les pâtes de ciment réalisées avec les rapports Mg/P = 5 et Mg/P = 10 présentent des porosités et des masses volumiques très proches (environ 40% et 1,9 kg/m³ respectivement).

Tableau IV-12 : Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente en fonction du rapport Mg/P

Pâte de ciment	Porosité ouverte	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Mg/P = 3	62,35 (± 0,85)%	1,23 (± 0,02)
Mg/P = 5	37,26 (± 0,43)%	1,86 (± 0,01)
Mg/P = 10	39,65 (± 0,17)%	1,93 (± 0,00)

La pâte de ciment réalisée avec le rapport Mg/P = 3 possède la porosité la plus importante ainsi, que la masse volumique la plus faible. D'après le Tableau IV-10, à la fin de la réaction pour le rapport molaire Mg/P = 3, le KH₂PO₄ non réagi représente 37% du ciment. Nous avons donc émis l'hypothèse que, lorsque l'eau pénètre au sein des pores du ciment durant l'essai de porosité, le KH₂PO₄ se dissout augmentant ainsi la porosité.

Une analyse ICP (Tableau IV-13) a été réalisée afin de déterminer la composition chimique de l'eau ayant servi à l'essai de porosité. L'analyse chimique met en évidence une concentration élevée en potassium (K₂O = 3759 mg/L soit 0,08 mol/L de potassium) et en phosphore (PO₄ = 3000 mg/L soit 0,03 mol/L de phosphore) ce qui confirme cette hypothèse.

Tableau IV-13 : Résultats de l'analyse chimique de l'eau ayant servi à l'essai de porosité ouverte sur l'échantillon avec un rapport Mg/P de 3

Référence		Méthode	Concentration (mg/L)
Silice totale	SiO ₂	ICP-AES	19,29
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	ICP-AES	0,21
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	ICP-AES	0,02
Oxyde de calcium	CaO	ICP-AES	13,63
Oxyde de magnésium	MgO	ICP-AES	126,85
Oxyde de sodium	Na ₂ O	ICP-AES	228,22
Oxyde de potassium	K ₂ O	ICP-AES	3759,12
Anhydride sulfurique	SO ₃	ICP-AES	10,42
Oxyde de phosphore	PO ₄	ICP-AES	3000,57

De plus, les pâtes de ciment réalisées avec le rapport molaire Mg/P = 1 contiennent une quantité de KH_2PO_4 non réagi plus importante que pour le rapport Mg/P = 3 (69% du matériau). Les pâtes de ciment ne résistent pas à l'eau, elles s'effondrent dès leur immersion. Leur porosité à l'eau n'est donc pas mesurable.

II.5 Influence du rapport Mg/P sur les résistances en compression

Les essais de compression ont été réalisés aux échéances 1, 3, 7 et 28 jours. Après démoulage, les éprouvettes ont été conservées sous film plastique à température ambiante jusqu'aux échéances d'essai.

La Figure IV-27 présente l'évolution des résistances en compression des pâtes de ciment réalisées avec les rapports molaires Mg/P de 1, 3, 5 et 10.

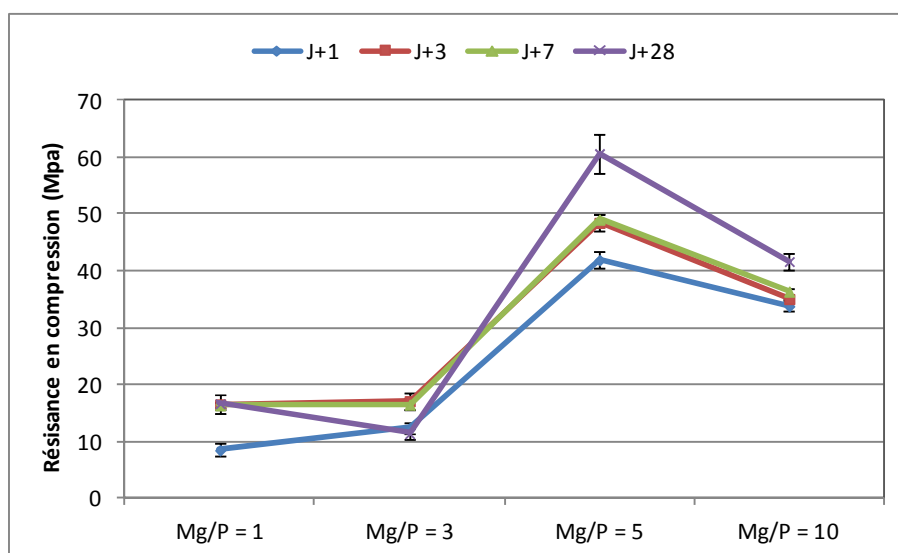


Figure IV-27 : Suivi des résistances en compression en fonction du rapport Mg/P

Les résistances en compression des éprouvettes avec les rapports molaires Mg/P = 1 et Mg/P = 3 suivent une évolution similaire. D'après le Tableau IV-14, les résistances en compression restent constantes et inférieures à 20 MPa. Les éprouvettes réalisées avec le rapport Mg/P = 5 développent les résistances en compression les plus élevées.

Tableau IV-14 : Résistance en compression à 28 jours en fonction du rapport molaire Mg/P

Rapport Mg/P	Mg/P = 1	Mg/P = 3	Mg/P = 5	Mg/P = 10
Résistance en compression à 28 jours	16,6 ± 1,7	11,6 ± 1,0	60,7 ± 3,5	43,5 ± 1,9

D'après le Tableau IV-10, en fin de réaction pour les rapports Mg/P = 1 et Mg/P = 3, la pâte de ciment contient une forte quantité de KH_2PO_4 non réagi. Sachant que les grains de KH_2PO_4 sont plus fragiles que le MgO (dureté Mohs respectivement de 2 et de 6) et que les

grains de KH_2PO_4 ont une faible cohésion avec la matrice cimentaire (Figure IV-28). La forte présence de KH_2PO_4 fragilise la matrice cimentaire.

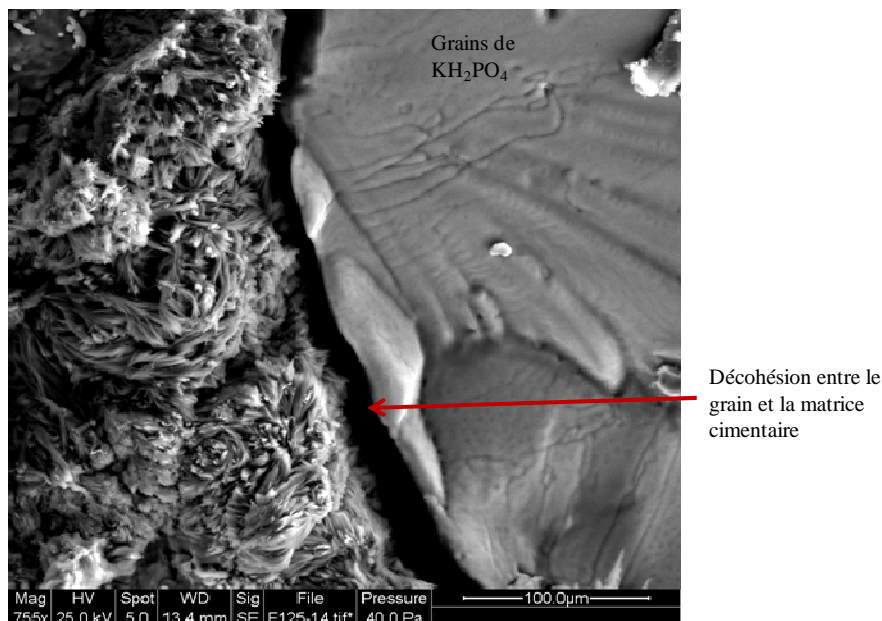


Figure IV-28 : Image MEB du décollement d'un grain de KH_2PO_4 pour un échantillon réalisé avec $\text{Mg/P} = 1$

Les résistances en compression pour les ciments réalisés avec le rapport $\text{Mg/P} = 10$ sont plus faibles que pour ceux réalisés avec le rapport $\text{Mg/P} = 5$. Qiao et al. [19] proposent une explication à cette diminution des résistances. Lorsque le rapport Mg/P est trop important, il n'y a plus assez de KH_2PO_4 dans la pâte pour former de la k-struvite en quantité suffisante et assurer la bonne tenue des échantillons, d'où une diminution des résistances en compression. Nous avons calculé, pour les rapports $\text{Mg/P} = 5$ et $\text{Mg/P} = 10$, la quantité de KH_2PO_4 qui est consommée lorsque 10% du MgO réagit pour former de la k-struvite (Tableau IV-15). Nous constatons alors qu'il y a juste suffisamment de KH_2PO_4 dans la pâte d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport $\text{Mg/P} = 10$, pour que la réaction de formation de k-struvite soit totale.

Nous avons émis l'hypothèse que la réaction est très rapide (surface de MgO disponible importante) ce qui nuit à la cristallisation de k-struvite et entraîne une diminution des résistances en compression.

Tableau IV-15 : Consommation théorique du KH_2PO_4 pour les rapports $\text{Mg/P} = 5$ et 10

Rapport molaire Mg/P	Mg réactif soit 10% du MgO total (% massique)	KH_2PO_4 consommé en cas de réaction totale avec le MgO (% massique)	Quantité initiale de KH_2PO_4 dans la pâte (% massique)
5	6	20,26	40
10	7,5	25,33	25

II.6 L'influence du rapport Mg/P sur la microstructure

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons de ciment à 90 jours. Il s'agit d'observations sur des fractures fraîches.

Les cristaux observés pour l'échantillon avec un rapport Mg/P = 3 (Figure IV-29) sont similaires aux cristaux de k-struvite déjà observés pour le rapport Mg/P = 1 (cf. Chapitre III partie I.5). Ils peuvent se présenter sous la forme d'aiguilles qui ne sont pas orientées dans une direction particulière (des « bouquets » d'aiguilles) ou de plaquettes allongées le long de l'axe [001]. La présence de gros grains de KH_2PO_4 n'a pas été constatée.

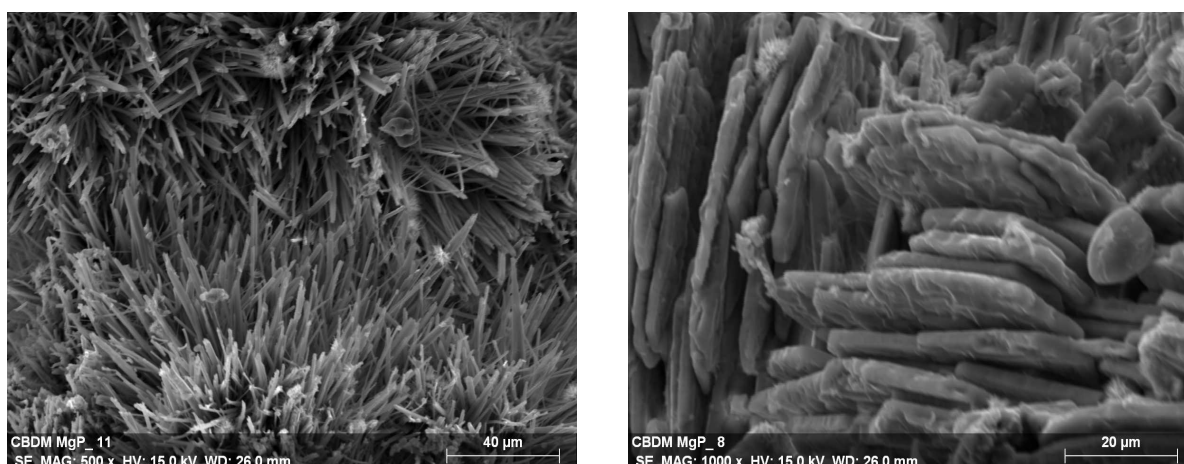


Figure IV-29 : Images MEB du ciment avec un rapport molaire Mg/P = 3, cristaux en forme d'aiguilles (droite) et en forme de plaquettes allongées (gauche) (échéance 90 jours)

Lorsque le rapport Mg/P est égal à 5, un changement dans la forme des cristaux est observé (Figure IV-30). Les cristaux adoptent une forme de plaquettes qui tendent à s'élargir et à former des prismes. L'analyse EDAX (Figure IV-30) confirme que les cristaux, qu'ils soient sous forme de plaquettes ou de prismes, contiennent du magnésium, du potassium et du phosphore.

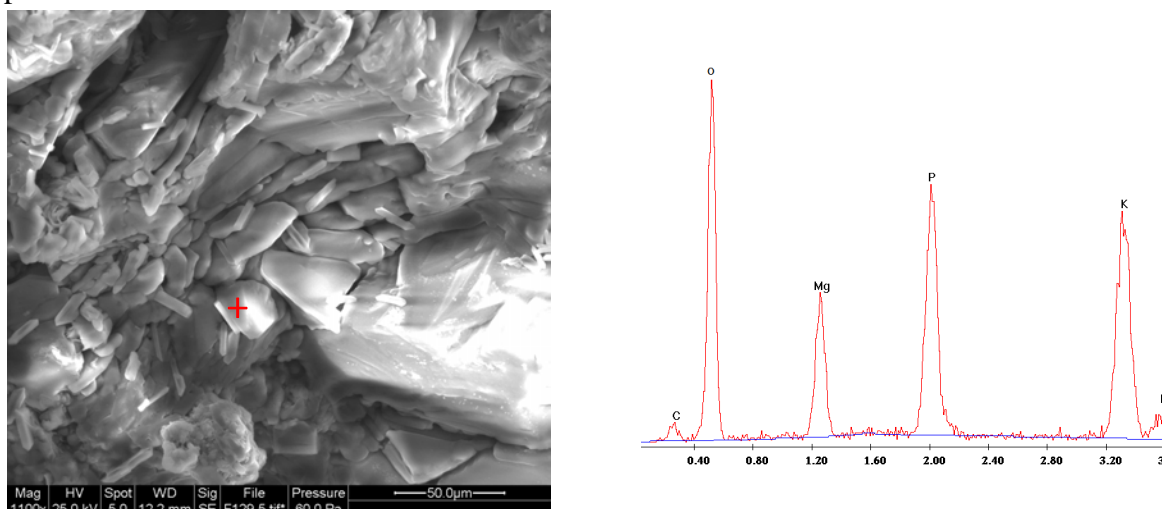


Figure IV-30 : Image MEB de l'échantillon Mg/P = 5 et analyse EDAX d'un cristal de forme hexagonale (croix rouge) (échéance 90 jours)

Pour un rapport Mg/P = 10 (Figure IV-31), les cristaux sont mal cristallisés. L'analyse EDAX des cristaux révèle la présence de magnésium, de potassium et de phosphate en quantité similaire. Il s'agit de cristaux de k-struvite. A l'intérieur des pores et des anfractuosités du matériau, il est possible d'observer des cristaux de forme prismatique de k-struvite.

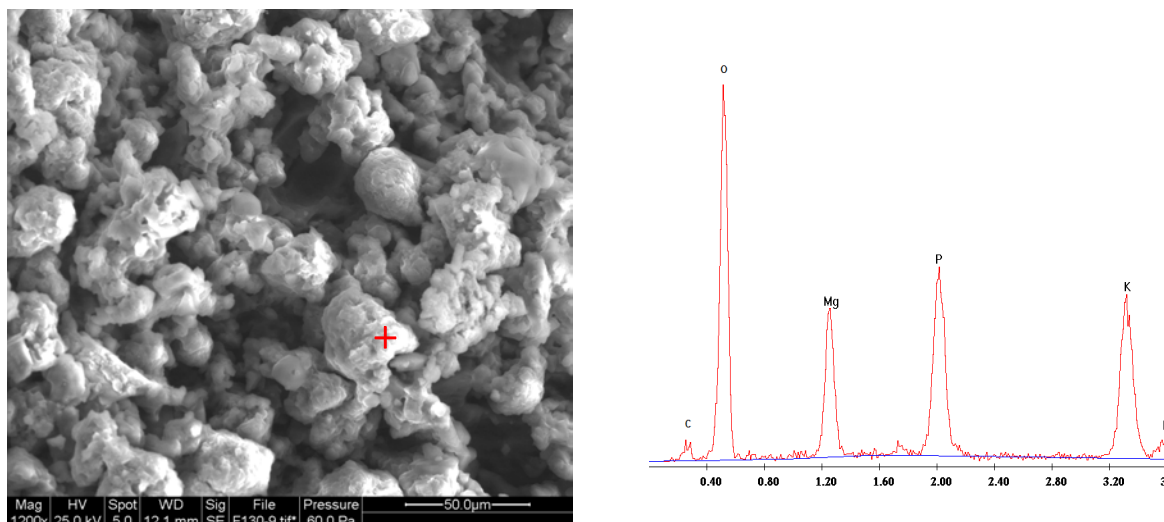


Figure IV-31 : Image MEB de l'échantillon Mg/P = 10 et analyse EDAX d'un amas cristallin (croix rouge)

Comme précisée dans la partie I.5, la forme des cristaux de k-struvite est très fortement impactée par le pH de précipitation. Plus le pH de précipitation est élevé et plus ils ont tendance à adopter des formes prismatiques plutôt que des formes en plaquette. Lorsque le rapport molaire Mg/P augmente, les cristaux adoptent une forme prismatique signe qu'ils ont cristallisé à un pH plus élevé [9]. En effet, la surface spécifique de MgO disponible dans le ciment est plus importante et il va donc y avoir plus de MgO à se dissocier dans un même intervalle de temps. Ce qui provoque une augmentation plus rapide du pH de la solution et influe sur la forme des cristaux de k-struvite.

La présence de cristaux xénomorphes de k-struvite pour un rapport Mg/P = 10 est liée selon Chau et al. [12] à l'excès de MgO dans la pâte de ciment. La différence de morphologie des cristaux est donc plutôt liée à une différence au niveau des conditions de cristallisation. Un très fort rapport Mg/P va mener à la formation d'un nombre important de cristaux de k-struvite faiblement cristallisés du fait de la forte surface spécifique de MgO disponible pour la réaction. Cette observation au microscope semble confirmer l'hypothèse faite précédemment, les cristaux sont moins bien formés pour le rapport Mg/P = 10 et cela nuit à la résistance en compression.

Les observations au MEB ont mis en évidence la présence d'amorphe dans tous les ciments phosphomagnésiens (Figure IV-32). En effet, Regy et al. [20] ont montrés que la struvite existe à la fois sous forme d'amorphe et sous forme de cristaux au sein des ciments phosphomagnésiens. D'après Ding et al. [21], le gel amorphe remplit le squelette cristallin

formé par les grains de MgO et les cristaux de k-struvite. L'existence de cette phase amorphe assure une microstructure continue des ciments phosphomagnésiens.

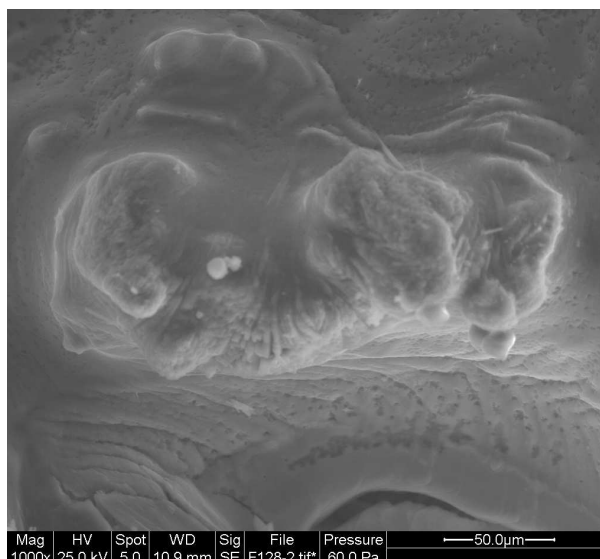


Figure IV-32 : Image MEB d'une zone amorphe dans le ciment phosphomagnésien réalisé avec le rapport molaire Mg/P = 3

II.7 Conclusion sur l'influence du rapport Mg/P

Le rapport Mg/P influe fortement sur les caractéristiques de la pâte de ciment. Le temps de prise diminue avec l'augmentation du rapport Mg/P. Les résistances en compression sont également fortement impactées et augmentent avec l'augmentation du rapport Mg/P jusqu'à ce que le KH_2PO_4 devienne le réactif limitant de la réaction. A ce moment, les cristaux de k-struvite sont mal cristallisés et les résistances en compression diminuent.

De plus, un faible rapport molaire Mg/P entraîne la formation d'un composé cristallin inconnu visible à la surface des échantillons, mais aussi au sein de la pâte. Ce composé est susceptible d'entraîner un gonflement de la pâte de ciment.

Parmi les rapports Mg/P étudiés, le ciment réalisé avec le rapport molaire Mg/P = 5 a la plus élevée des résistances en compression ainsi qu'une efflorescence et un ressuage faible. Cependant, le temps de prise est très court (environ 5 min) et le flux de chaleur d'hydratation mesuré est très important (environ 1050 J/g/h). Le rapport Mg/P = 5 a été utilisé pour la suite des essais afin d'étudier l'influence de l'ajout d'un retardateur de prise dans la pâte de ciment phosphomagnésien.

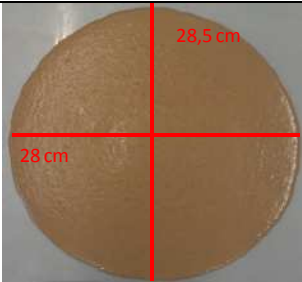
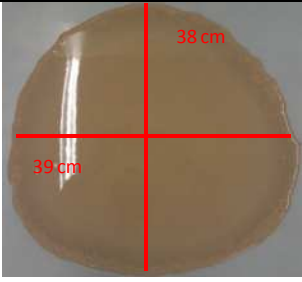
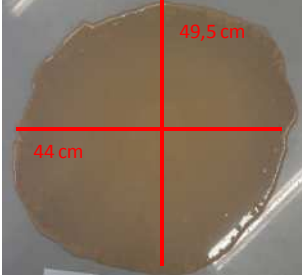
III. Influence du retardateur de prise

Le retardateur de prise utilisé est le di-sodium tétraborate décahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou borax). Le borax est introduit par rapport à la masse de ciment ($\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$). Afin d'étudier l'influence du retardateur de prise, trois pourcentages de borax ont été utilisés : 3%, 5% et 10% en masse par rapport au ciment. Les pâtes de ciment sont réalisées de la même manière que dans la partie I, avec un rapport massique E/C fixé à 0,20 et un rapport molaire Mg/P de 5.

III.1 Influence du retardateur de prise sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment

La contrainte seuil des pâtes de ciment avec différents dosages en borax a été mesurée. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV-16 et la Figure IV-33 présente l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la quantité de borax introduite dans la pâte.

Tableau IV-16 : Influence du rapport massique borax sur ciment sur la contrainte seuil des pâtes de ciment

Rapport massique Borax sur ciment (%)	Diamètre moyen d'étalement (mm)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Photographie des échantillons
3	280	16,78	
5	390	3,61	
10	470	1,34	

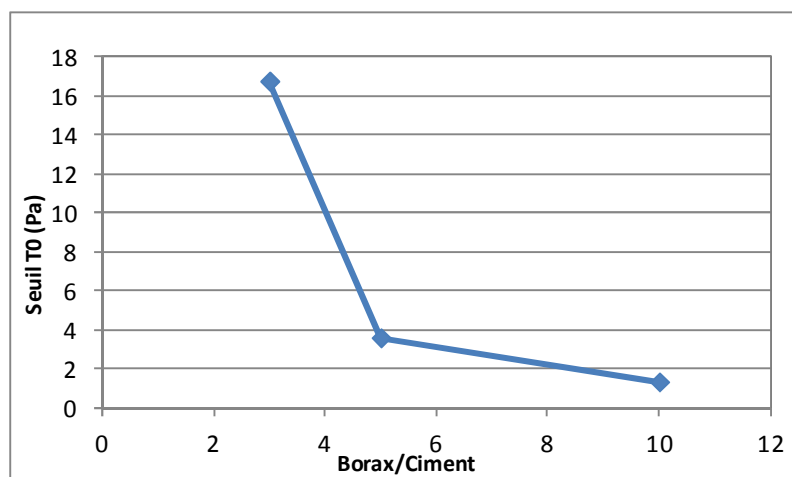


Figure IV-33 : Contrainte seuil des pâtes de ciment en fonction du rapport massique borax sur ciment

L'échantillon réalisé avec 5% de borax présente un léger ressuage et celui réalisé avec 10% de borax présente un ressuage plus marqué. De manière générale, l'ajout de borax diminue la contrainte seuil du matériau. Nous avons vu dans la bibliographie (Chapitre I partie I.7.4.1) que selon Yang et Qian [22], la formation d'une couche de lünebergite à la surface du MgO entraîne une cinétique moindre de consommation de l'eau. L'eau reste plus longtemps disponible. Or, nous avons vu dans la première partie de ce chapitre (partie I.1) qu'une quantité plus importante d'eau diminue la contrainte seuil du matériau.

III.2 Influence de la quantité de borax sur le temps de prise

La Figure IV-34 et le Tableau IV-17 présentent l'influence de l'ajout de borax sur le temps de prise des ciments phosphomagnésiens. Le borax retarde efficacement le temps de prise. Un ajout de 5% dans la pâte permet de doubler le temps de prise initial. Lorsque la concentration en borax atteint 10%, la réaction est fortement inhibée et la pâte reste liquide près de 35 minutes.

Tableau IV-17 : Temps de prise initial et final en fonction de la quantité de borax

Quantité de borax introduit dans la pâte (%)	0	3	5	10
Temps de prise initial (min)	6	10	13	35
Temps de prise final (min)	7	12	15	45

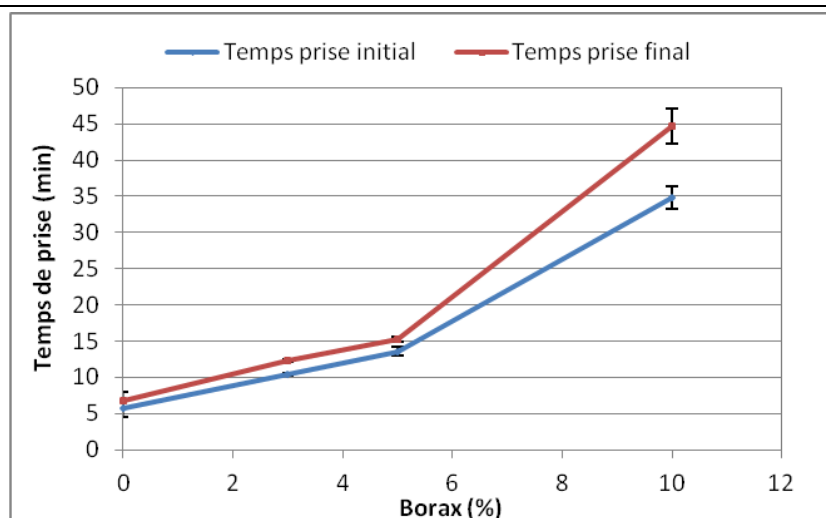


Figure IV-34 : Influence du borax sur le temps de prise d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport massique E/C = 0,20 et un rapport molaire Mg/P = 5

Yang et Qian [22] supposent que le retard de prise induit par le borax est dû à la formation d'une couche de Lünebergite ($Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$) à la surface des grains de MgO. Cette couche inhibe la réaction des ions K^+ et PO_4^{3-} à la surface du MgO. Les ions de la solution diffusent lentement au travers la couche de lünebergite et de la k-struvite se forme à la surface du MgO. Cette croissance de k-struvite à la surface des grains de MgO s'accompagne d'une augmentation du volume qui entraîne la destruction du film protecteur de lünebergite. Lorsque cette couche protectrice cède, la solution est mise en contact avec le MgO et la réaction de formation de la k-struvite est accélérée. La prise finale a alors lieu en quelques minutes.

Les essais de prise Vicat confirment l'hypothèse de Yang et Qian. En effet, en présence de borax, la prise initiale est décalée dans le temps et à partir du moment où le ciment commence à faire prise, la prise finale survient dans les 2 minutes suivantes.

III.3 Influence du retardateur de prise sur la chaleur d'hydratation

La Figure IV-35 présente le suivi de la chaleur d'hydratation pour des pâtes de ciment contenant différentes quantités de borax et le Tableau IV-18 présente les chaleurs atteintes à 4 heures et à 48 heures.

Tableau IV-18 : Chaleur cumulée au bout de 4 heures et 48 heures

Rapport borax sur ciment	Sans Borax	3%	5%	10%
Chaleur à 4 heures (J/g)	124	109	120	109
Chaleur à 48 heures (J/g)	118	189	178	203

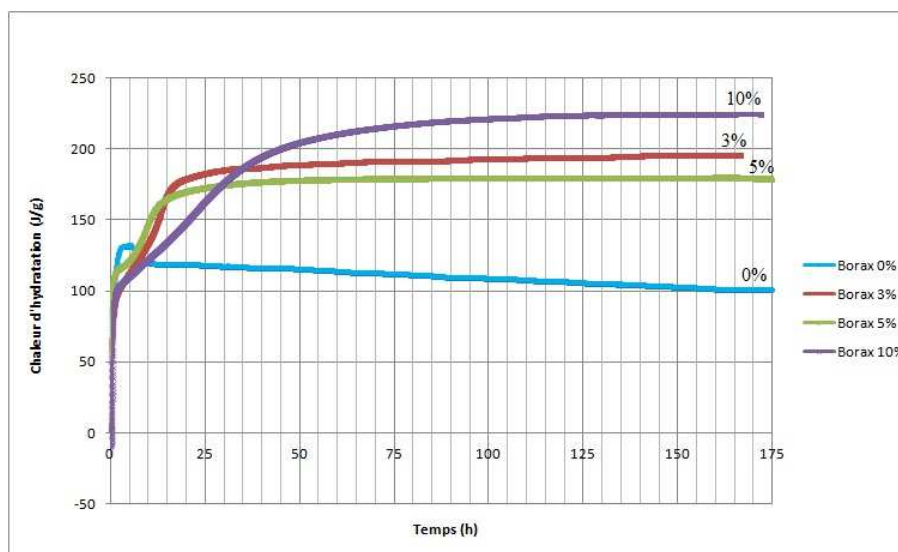


Figure IV-35 : Chaleur cumulée pour les différentes quantités de borax ($E/C = 0,20$; $Mg/P = 5$)

Les courbes de chaleur cumulée pour les échantillons contenant 3% et 5% de borax ont une allure similaire : un premier pic de chaleur peu marqué à 5 heures puis un second pic très marqué vers 15 heures. Le comportement de l'échantillon contenant 10% de borax est différent avec un pic faiblement marqué à 5 heures et un second pic qui est très étalé dans le temps et peu marqué.

La Figure IV-36 présente le premier pic de flux de chaleur des pâtes de ciment. Avec l'augmentation de la quantité de borax dans la pâte, les pics sont de moins en moins intenses (cf. Tableau IV-19) et de plus en plus larges. Cet effet semble confirmer la théorie de Yang et Qian sur l'influence du borax. La formation d'une couche de lünebergite à la surface du MgO peut être responsable de l'inhibition de la réaction de dissociation du MgO, ce qui entraîne un retard dans la formation de la k-struvite (cf. partie III.2).

Tableau IV-19 : Flux de chaleur dégagée lors du premier pic de chaleur en fonction de la quantité de borax introduite dans la pâte

Rapport borax/ciment	Sans borax	3%	5%	10%
Chaleur (J/g/h)	1052	724	345	280

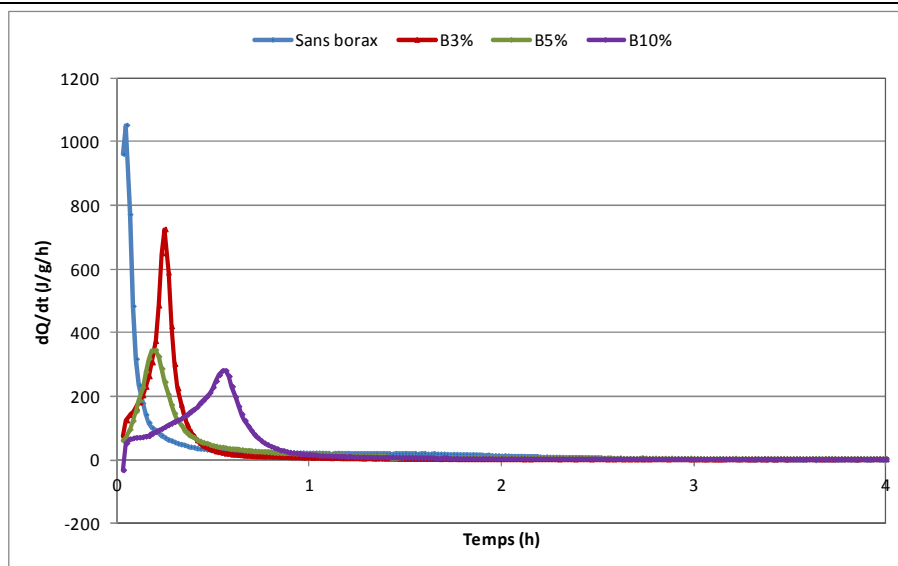


Figure IV-36 : Flux de chaleur dégagée pour les pâtes réalisées avec différents rapports massiques borax sur ciment

Un second pic de flux de chaleur est observé entre 4 et 32 heures pour les échantillons contenant du borax. Il s'agit d'un pic peu intense, mais très large (cf. Annexe IV-7).

Contrairement à ce qui a pu être observé pour les courbes de chaleurs d'hydratations des pâtes de ciments réalisées avec un rapport $Mg/P \leq 3$ (partie II.3), pour lesquels le second pic de chaleur était lié à la présence de cristaux entraînant une efflorescence. Le second pic de chaleur pour les échantillons contenant du borax peut être relié à une lente formation de la k-struvite.

En effet, les observations visuelles, ainsi que les analyses de diffraction des rayons X réalisées sur les pâtes de ciment à 28 jours (Figure IV-37 et annexe IV-8) indiquent qu'il n'y a pas formation d'un produit cristallin inconnu au alentour de 11 \AA .

Le MgO est la phase principale des pâtes de ciments, la k-struvite est la phase secondaire et des traces de $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ ont été observées. L'absence totale de raies caractéristiques à 11 \AA (cf. Figure IV-26) sur les diagrammes de DRX confirme que le second pic de chaleur observé pour les échantillons contenant du borax n'est pas lié à la formation des cristaux observés pour les rapports molaires $Mg/P \leq 3$.

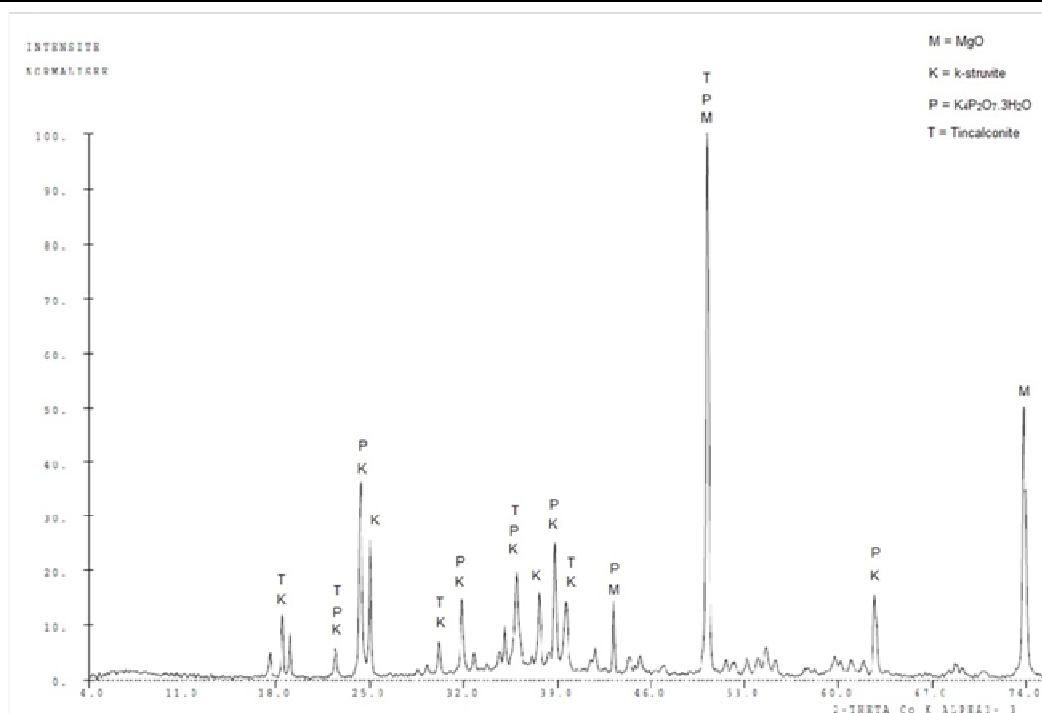


Figure IV-37 : Diagramme de DRX d'une pâte de ciment réalisée avec un rapport borax/C = 5% (échéeance 28 jours)

III.4 Influence du retardateur de prise sur la porosité ouverte

Le Tableau IV-20 présente les mesures de porosité et de masse volumique apparente en fonction des concentrations en borax. L'ajout de borax dans la pâte de ciment entraîne une augmentation de la porosité d'environ 7%. Pour des concentrations supérieures en borax la porosité n'est que peu modifiée. La masse volumique apparente quant à elle ne varie que très peu avec la quantité de borax introduite dans la pâte.

Tableau IV-20 : Influence du borax sur la porosité de l'échantillon (mesuré à 28 jours)

Borax (%)	Porosité moyenne (%)	Masse volumique apparente (g/m ³)
0	37,26 (± 0,43)%	1,86 (± 0,01)
3	44,13 (± 1,11)%	1,80 (± 0,03)
5	44,34 (± 0,98)%	1,82 (± 0,02)
10	46,53 (± 1,68)%	1,77 (± 0,04)

III.5 Influence du borax sur les résistances en compression

La Figure IV-38 présente l'évolution des résistances en compression jusqu'à 90 jours pour les pâtes réalisées avec différentes concentrations de borax.

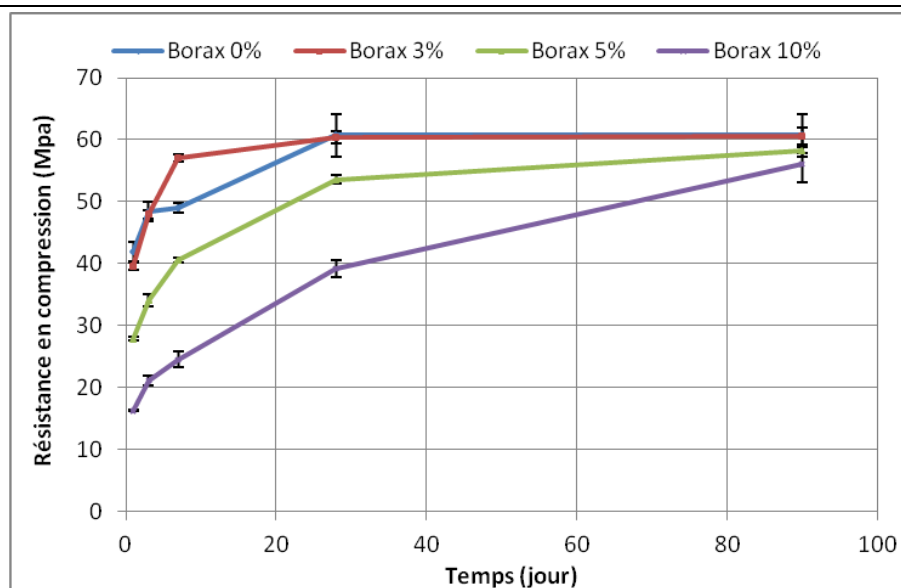


Figure IV-38 : Influence du borax sur les résistances en compression ($E/C = 0,20$; $Mg/P = 5$)

Les résistances en compression de tous les échantillons contenant du borax augmentent au cours du temps. Le borax diminue la cinétique de développement des résistances en compression au jeune âge, mais n'a pas d'influence sur les résistances en compression à long terme. A 90 jours, les résistances en compression des pâtes de ciment réalisées avec un rapport borax sur ciment de 5% et 10% sont du même ordre que celles d'un ciment sans borax.

Selon Yang et Xu [23], l'augmentation des résistances au cours du temps des échantillons contenant du borax est due à une lente cristallisation de la k-struvite au sein de la matrice cimentaire. Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons réalisé des observations au MEB de l'évolution de la microstructure des ciments pendant 28 jours.

III.6 Influence du borax sur la microstructure

Nous avons réalisé un suivi dans le temps de la microstructure des ciments phosphomagnésiens en fonction des différentes concentrations de borax, à partir des observations au microscope électronique à balayage. Le Tableau IV-21 regroupe les informations issues des observations MEB (cf. Annexe IV-10).

Tableau IV-21 : Résistance en compression, taille des cristaux et informations sur la microstructure des ciments en fonction de leur rapport massique borax sur ciment et de leur âge (rapport Mg/P = 5 et E/C = 0,20)

Borax/ciment	B0%	B5%			B10%		
Échéances (j)	Toutes	7	14	28	7	14	28
Rc (Mpa)	50 – 60	40,5	45,3	53	25	35	39
Taille des cristaux (µm)	40 – 80	5 – 10	10	50 – 100	< 5	/	20 – 50
Amorphe	Gel amorphe en faible quantité	Beaucoup d'amorphe, mais tend à diminuer en fonction du temps			Présence d'amorphe, mais tend à diminuer en fonction du temps		

Pour les échantillons ne contenant pas de borax, les observations révèlent que la microstructure n'évolue pas au cours du temps. En l'absence de retardateur de prise, les cristaux se forment rapidement et la résistance en compression maximale est atteinte dès 7 jours. Les cristaux sont de forme aciculaire ou bien se trouvent sous forme de plaquettes ou de prismes.

Pour les échantillons contenant du borax, la microstructure évolue au cours du temps. Nous avons constaté que la quantité de gel diminue au cours du temps tandis que les cristaux de k-struvite se développent lentement. Plus la quantité de borax introduite initialement dans la pâte est élevée et plus les cristaux de k-struvite croissent lentement. De plus, le gel observé correspond à de la k-struvite amorphe dont l'existence dans les ciments phosphomagnésiens a été mise en évidence Ding et al. [21].

Cette observation est en accord avec la théorie de Yang et Xu [23] et nos observations sur les résistances en compression. La lente cristallisation des cristaux de k-struvite semble contribuer à l'amélioration des résistances de la pâte de ciment phosphomagnésien au cours de temps.

III.7 Conclusion sur l'influence du borax

Le borax est supposé capable de former, au contact du MgO, une couche de lünebergite ($Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$) à la surface des grains. Cette couche est à l'origine de l'effet retardateur de prise du borax, car les ions de la solution ne peuvent diffuser que très lentement à travers cette couche protectrice [22]. Les observations que nous avons réalisées semblent confirmer la formation de cette couche de lünebergite, bien qu'il n'a pas été possible de l'observer par les analyses de DRX.

Plus la pâte contient de borax et plus les résistances en compression au jeune âge sont faibles. Nos observations confirment le fait qu'en présence de borax, il y a une lente

cristallisation de la k-struvite amorphe. Cette observation semble également confirmer l'hypothèse de Yang et Xu [23] qui supposent que le développement des résistances en compression des pâtes de ciment contenant du borax est lié à la cristallisation de la k-struvite au sein de la pâte.

IV. Conclusions

Dans le cadre de la formulation d'un ciment phosphomagnésien, notre étude a porté sur l'influence de trois paramètres (le rapport massique E/C, le rapport molaire Mg/P et la quantité de borax dans la pâte) sur les caractéristiques des pâtes de ciment phosphomagnésien.

Le rapport massique E/C influe sur l'ouvrabilité de la pâte. Plus la quantité d'eau est importante dans la pâte et plus elle est ouvrable. Un rapport E/C trop important va nuire à l'homogénéité de la pâte et conduire à l'apparition d'une ségrégation. En raison de sa densité relativement faible (1,8) la pâte de ciment phosphomagnésien est très sensible à sédimentation. Un rapport E/C = 0,20 est suffisant pour obtenir une pâte homogène et ouvrable.

En ce qui concerne le rapport molaire Mg/P, il est nécessaire qu'il soit suffisamment élevé, car une quantité de KH_2PO_4 non dissout trop importante dans la pâte va entraîner la formation de cristaux, que nous n'avons pas réussi à identifier. De plus, une mauvaise tenue à l'eau a été constatée pour les ciments réalisés avec un rapport Mg/P faible. Le KH_2PO_4 présent au sein de la pâte de ciment va pouvoir se dissoudre lors de l'immersion du ciment, ce qui peut mener à la destruction du matériau.

Le rapport Mg/P possède aussi une forte influence sur la cinétique d'hydratation, la prise est plus rapide avec l'augmentation du rapport Mg/P. De plus, les résistances en compression augmentent avec le rapport MgO, jusqu'à ce que la réaction de formation soit trop rapide et que l'espace disponible pour la croissance des cristaux ne soit plus assez important. La k-struvite alors formée est mal cristallisée et les résistances en compression diminuent.

L'addition de borax entraîne une modification des propriétés de la pâte. Le retard de prise est lié à la formation d'une couche de lünebergite à la surface des grains de MgO. Le borax provoque aussi un retard dans la cinétique de développement des résistances en compression, selon la théorie de Yang et Xu et d'après nos observations cette cinétique plus lente serait liée à une lente cristallisation des cristaux de k-struvite à partir de la k-struvite amorphe.

Références bibliographiques

- [1] H. Hafid – « Influence des paramètres morphologiques des granulats sur le comportement rhéologique des bétons frais : étude sur systèmes modèles », Thèse Université Paris-Est, 2012, 160 pages
- [2] T. Vu – « Rhéologie des suspensions non newtoniennes », Thèse d'Etat de l'Université de Paris-Est, 2010, 190 pages
- [3] N. Roussel, P. Coussot – « Fifty cent rheometer for yield stress measurements: From slump to spreading flow », *Journal of Rheology*, n°49, 2005, pp. 705 – 718
- [4] N. Roussel, C. Stefani, R. Leroy – « From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests », *Cement and Concrete Research*, n°35, 2005, pp. 817 – 822
- [5] M. H. Noel – « Ciment à comportement rhéologique ajustable », Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2009, 200 pages
- [6] F. Qiao – « Reaction mechanisms of magnesium potassium phosphate cement and its application », Thesis of Hong Kong University of Science and Technology, 2010, 204 p.
- [7] L. Stefan – « Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires », Thèse de l'École Normale Supérieure de Cachan et de l'Université de Laval Canada, 2009, 274 pages
- [8] F. Abbona, R. Boistelle – « Growth Morphology and crystal habit of struvite crystals », *Journal of Crystal Growth*, n° 46, 1979, pp. 339 – 354
- [9] C.K. Chauhan, P.M. Vyas, M.J. Joshi – « Growth and characterization of Struvite-k crystals », *Crystal Research Technology*, 2011, n°46, pp. 187 – 194
- [10] R.H. Chen, C-C. Yen, C.S. Shern, T. Fukami – « Impedance spectroscopy and dielectric analysis in KH_2PO_4 single crystals », *Solid State Ionics*, n°177, 2006, pp. 2857 – 2864
- [11] J.A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. Lopez-Salinas – « Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO », *Materials Letters*, n°35, 1998, pp. 317 – 323
- [12] C.K. Chau, F. Qiao, Z. Li – « Microstructure of magnesium potassium phosphate cement », *Construction and Building Materials*, n°25, 2011, pp. 2911 – 2917
- [13] R.J. Flatt – « Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions », Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999, 301 p.

- [14] A.S. Wagh – « Chemically bonded phosphate ceramics Twenty-first century Materials with diverse application », Elsevier, 2004, 283 p.
- [15] M. Merrigan – « Efflorescence: Cause and control », The Masonry Society Journal, 1986, 4 p.
- [16] E. Uchida, Y. Ogawa, N. Maeda, T. Nakagawa – « Deterioration of stone materials in the Angkor monuments, Cambodia », Engineering Geology, 1999, pp. 101 – 112
- [17] A.S. Bhatti, D. Dollimore, A. Dyer – « Magnesia from seawater: a review », Clay Minerals, n°19, 1984, pp. 865 – 875
- [18] G.M. Diken – « Personal communication with D. Stefanko and C. Langton », Technical Support, ICL Performance product LP
- [19] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li – « Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material », Construction and Building Materials, n°24, 2010, pp. 695 – 700
- [20] S. Regy, D. Mangin, J.P. Klein, J. Lieto – « Phosphate recovery in waste water by crystallization », <http://www.nhm.ac.uk/research-curation/research/projects/phosphate-recovery/LagepReport.PDF>, 2002, 66 pp. 613 – 618
- [21] Z. Ding, B. Dong, F. Xing, N. Han, Z. Li – « Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement », Ceramics International, n°38, 2012, pp. 6218 – 6288
- [22] J. Yang, C. Qian – « Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and potassium phosphate cement pastes », Journal of Wuhan University of Technology, Material Science Edition, 2010
- [23] Q. Yang, X. Wu – « Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete », Cement and Concrete Research, n°29, 1999, pp. 389 – 396

Chapitre V.
Analyses de certaines propriétés des pâtes de
ciment phosphomagnésien

Dans ce chapitre nous allons utiliser les plans d'expériences Box-Behnken afin de déterminer s'il existe des couplages entre les différents paramètres de formulation (le rapport massique E/C, le rapport molaire Mg/P et le rapport massique borax sur ciment).

Nous étudierons ensuite deux propriétés :

- Les variations dimensionnelles des pâtes de ciment à travers des essais de retrait en condition de dessiccation, de retrait endogène et de retrait chimique
- la lixiviation au cours du temps de différentes formulations de ciment phosphomagnésien afin d'estimer la tenue à l'eau et le relargage des éléments constitutifs du ciment (Mg, K, P).

I. Plans d'expériences Box-Behnken

Nous avons choisi de réaliser des plans d'expériences dans le cadre d'une campagne d'essais plus générale afin de vérifier si les influences des paramètres de formulation sont notables. De plus, les plans d'expériences vont nous permettre de constater ou non l'existence de couplages entre les différents paramètres de formulation du ciment phosphomagnésien. Les deux plans d'expériences étudiés portent sur le temps de prise initiale et la résistance en compression.

I.1 Généralités sur les plans Box-Behnken

Les plans d'expériences permettent d'obtenir le maximum d'informations avec un nombre optimisé d'expériences, en s'appuyant sur une modélisation mathématique et une démarche rigoureuse.

A chaque essai correspond une valeur mesurée, appelée réponse, et la valeur de cette réponse dépend de plusieurs variables ou facteurs. La valeur donnée à un facteur lors de l'essai est appelée niveau.

Lors de l'étude de l'influence d'un facteur, sa variation est limitée entre deux bornes, appelée domaine (cf. Figure V-1). Un second facteur est représenté par un second axe, définissant ainsi un repère appelé espace expérimental. Une expérience donnée correspond à un point dans ce système d'axe. Un plan d'expérience correspond donc à un ensemble de points expérimentaux (cf. Figure V-2).

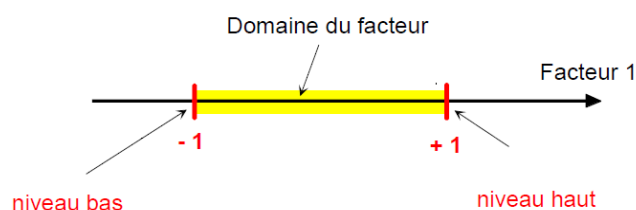


Figure V-1 : Domaine d'un facteur [1]

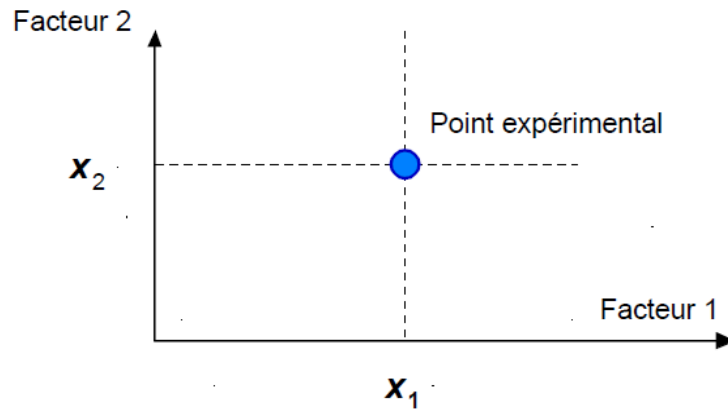


Figure V-2 : Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux [1]

A chaque point expérimental correspond une réponse et l'ensemble des réponses du domaine d'étude forme une surface de réponse (cf. Figure V-3). L'enjeu des plans d'expériences est de décrire le plus précisément cette surface de réponse avec le minimum de points expérimentaux à l'aide d'une modélisation mathématique.

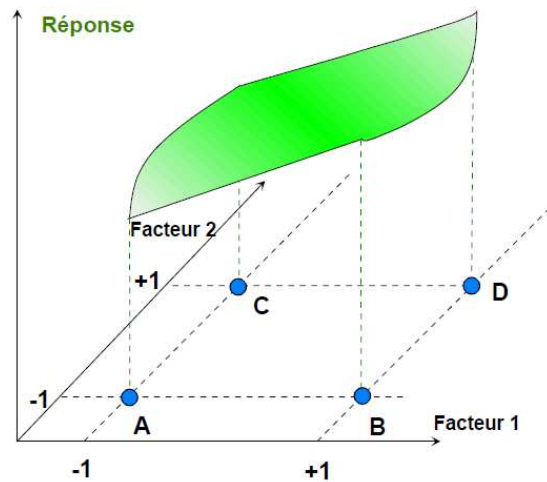


Figure V-3 : Surface de réponse associée à un domaine d'étude [1]

Le plan de type Box-Behnken est l'un des plus connus concernant l'étude de trois facteurs à trois niveaux (cf. Figure V-4).

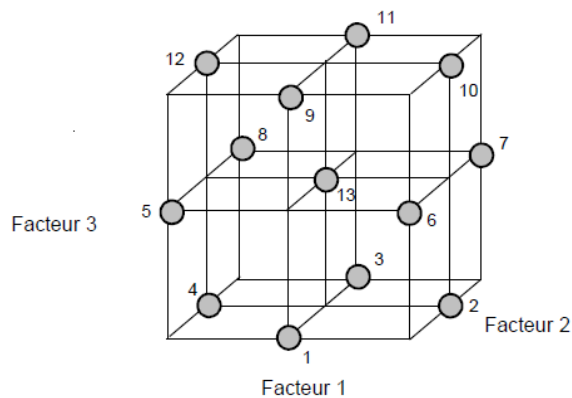


Figure V-4 : Plan Box-Behnken pour trois facteurs [1]

Les points expérimentaux sont choisis sur le milieu des arêtes du cube, soit 12 points accompagnés de plusieurs points au centre. Les points expérimentaux sont tous disposés sur une sphère centrée à l'origine du domaine expérimental.

Plusieurs points expérimentaux sont pris au centre de la sphère (généralement 3 points) afin de diminuer le risque d'erreur sur le point central, ce qui porte donc le total de points expérimentaux à 15 : un point au milieu de chaque arête, soit 12 points, et trois points au centre.

I.2 Analyse des résultats

I.2.1 Temps de prise initial

Le premier plan Box-Behnken porte sur l'étude du temps de prise initial en fonction de nos trois paramètres de formulation à savoir le rapport massique E/C, le rapport molaire Mg/P et le rapport massique borax/ciment.

Le Tableau V-1 présente les bornes inférieures et supérieures choisies pour les facteurs.

Tableau V-1 : Niveau bas et haut des facteurs du plan Box-Behnken

Facteurs	Niveau bas	Niveau haut
A : Rapport E/C	0,15	0,25
B : Rapport Mg/P	1	5
C : Rapport borax/ciment	3%	7%

Après la réalisation des essais et le traitement des résultats à l'aide du logiciel Statgraphic® le graphique de Pareto standardisé est obtenu (Figure V-5). Chaque paramètre de formulation ainsi que l'influence des couplages entre les facteurs sont représentés sur ce graphique. Chacune des barres représente l'influence d'un facteur ou d'une corrélation de deux facteurs sur la réponse. Par exemple, AB représente la corrélation entre le rapport Mg/P et le rapport E/C. Il est à noter que les facteurs quadratiques (AA, BB et CC) n'ont pas de signification physique, il s'agit uniquement de termes nécessaires à la résolution du modèle mathématique.

La droite en bleu représente la limite pour laquelle les effets des facteurs ou des corrélations sont significativement différents de zéro avec un niveau de confiance de 95%, compte tenu de l'erreur moyenne sur le résultat.

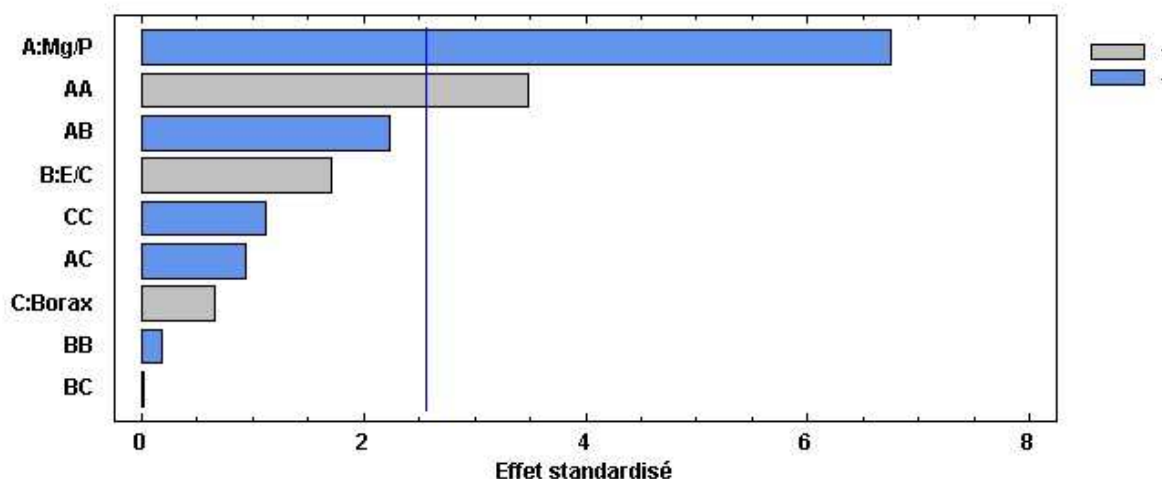


Figure V-5 : Graphique de Pareto d'après le plan Box-Behnken sur le temps de prise final

D'après le graphique de Pareto standardisé, seul le rapport molaire Mg/P possède une influence significative sur le temps de prise. Cette influence est négative, plus l'on augmente le rapport Mg/P et plus le temps de prise est faible.

Les deux autres facteurs, le rapport E/C et le pourcentage de borax, tout comme les corrélations entre les différents paramètres, n'ont pas une influence suffisante pour être considérés comme significatifs. L'influence des paramètres corrélés entre le rapport E/C et la quantité de borax est particulièrement faible.

Le plan d'expérience Box-Behnken apporte bien la confirmation de l'impact des rapports molaires Mg/P élevés sur la diminution du temps de prise.

D'après les résultats du plan, l'influence du borax entre 3 et 7% est considérée comme non significative. Or l'étude réalisée sur l'influence du borax sur le temps de prise (Chapitre IV partie I.3.2) a pourtant mis en évidence l'impact de ce dernier sur le temps de prise. Les bornes définies pour le paramètre borax dans le plan d'expériences sont donc trop restrictives et ne permettent pas d'évaluer à sa juste valeur l'impact de l'ajout du borax sur la pâte.

À partir des résultats du plan d'expérience, il est possible de tracer la surface de réponse du domaine étudié. Du point de vue du temps de prise initial la formulation du Tableau V-2 est optimale et estimée à 104 minutes.

Tableau V-2 : Valeurs estimées des facteurs à l'optimum du temps de prise initial

Facteurs	Valeurs
<i>Mg/P</i>	1,00
<i>E/C</i>	0,25
<i>Borax/C</i>	6,2%

Ces paramètres de formulation, permettant d'obtenir un temps de prise théorique maximal, se situent dans un domaine de formulation pour lequel les pâtes présentent une

sédimentation importante, de faibles résistances en compression ainsi qu'un gonflement et la forte présence d'efflorescence. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser la formule du Tableau V-2.

I.2.2 Résistance en compression

Le second plan Box-Behnken porte sur l'étude de la résistance en compression à 28 jours des éprouvettes de ciment phosphomagnésien. Les facteurs et leurs bornes sont identiques à ceux utilisés pour le plan précédent.

D'après le graphique de Pareto (Figure V-6), le rapport massique E/C et le rapport molaire Mg/P possèdent une influence significative sur la résistance en compression. Le rapport borax/ciment dans la pâte de ciment influence trop faiblement les résistances en compression de la pâte à 28 jours pour être considéré comme un paramètre significatif. Les corrélations des paramètres n'ont pas non plus d'influence sur la résistance en compression.

Le rapport E/C possède une très forte influence sur la réponse : plus la quantité d'eau ajoutée dans le ciment est importante et plus les résistances à 28 jours sont faibles. L'influence de la quantité d'eau sur les résistances en compression du ciment phosphomagnésien a été étudiée par Ding et Li [2] et ces auteurs ont fait le parallèle avec l'influence de l'eau dans les ciments Portland et ont montré qu'une augmentation du rapport E/C augmente la porosité et nuit aux résistances en compression du ciment phosphomagnésien.

Le rapport Mg/P possède quant à lui une influence positive sur la résistance en compression lorsqu'il est élevé.

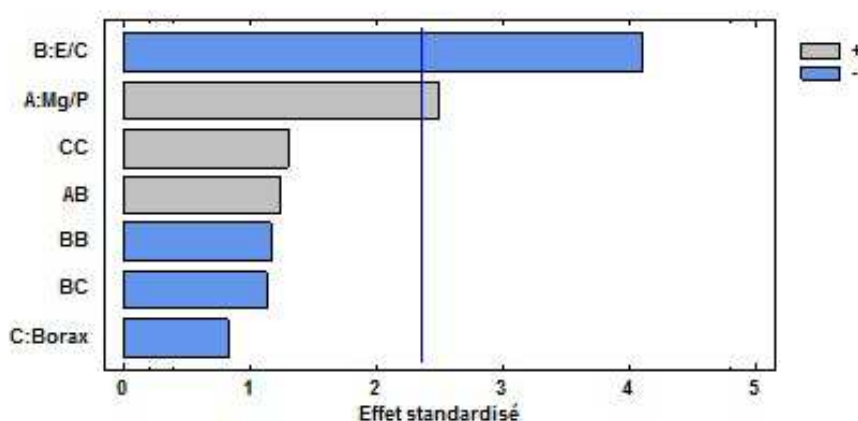


Figure V-6 : Graphique de Pareto d'après le plan Box-Behnken sur les résistances en compression

À partir des essais, il est possible de tracer la surface de réponse et ainsi de déterminer une formulation optimale permettant d'obtenir un ciment phosphomagnésien possédant la résistance en compression la plus importante (Tableau V-3).

Tableau V-3 : Valeurs estimées des facteurs à l'optimum de résistance en compression

Facteurs	Valeurs
<i>Mg/P</i>	4,999
<i>E/C</i>	0,188
<i>Borax/C</i>	3%

La résistance en compression à 28 jours correspondant à la formulation du Tableau V-3 est estimée à 50,4 MPa. Cependant, le temps de prise d'une telle pâte est très rapide (< 10 minutes).

I.3 Conclusion sur les plans Box-Behnken

Les plans d'essais Box-Behnken ont montré que les corrélations entre les différents facteurs n'ont pas d'influence significative sur les réponses étudiées à savoir le temps de prise initial et la résistance en compression. Chacun des paramètres influe indépendamment des autres sur la résistance en compression et le temps de prise.

Il est possible, grâce aux plans Box-Behnken d'obtenir des formulations permettant d'optimiser une propriété de la pâte (temps de prise ou résistance en compression) cependant cette optimisation se fait au détriment des autres propriétés.

II. Mesure des déformations de la pâte de ciment phosphomagnésien

Peu d'études expérimentales concernant les déformations des ciments phosphomagnésiens ont été présentées dans la littérature. La plupart des études qui ont été faites sont orientées vers des mortiers de réparation [3 – 5]. Dans ce contexte, il est effectivement important d'avoir des matériaux ayant des déformations faibles, afin de ne pas induire du retrait empêché entre les deux couches de matériau, qui pourrait à son tour induire de la fissuration. Ces matériaux présentent des rapports Mg/P importants, et donc la prise est très rapide – tel que montré au Tableau V-4. Pour ces matériaux, en effet, le retrait de dessiccation obtenu est réduit de 20 à 50% par rapport à un ciment Portland (Figure V-7).

Cependant, dans les applications génie civil au sens plus large, et pour les applications liées au traitement des déchets, un temps de prise aussi réduit peut être défavorable pour la bonne mise en œuvre du matériau. Dans ce cas, le rapport Mg/P a une influence primordiale sur le temps de prise. Or, nous avons montré dans le chapitre IV que pour les faibles rapports

Mg/P des produits supplémentaires se forment, et donnent lieu à une efflorescence en surface des échantillons. De plus, des gonflements ont été observés pour certains échantillons à faible rapport Mg/P.

Tableau V-4 : Temps de prise en fonction des formulations [3]

Rapport molaire Mg/P	Rapport massique borax sur MgO	Rapport massique sable sur liant	Rapport massique eau sur liant	Temps (minutes)
6	7,5	1,5	0,20	11,25
8	7,5	1	0,16	11
8	7,5	1,5	0,20	8
8	7,5	2	0,23	6,5
10	7,5	1,5	0,20	7,25
12	7,5	1,5	0,20	7

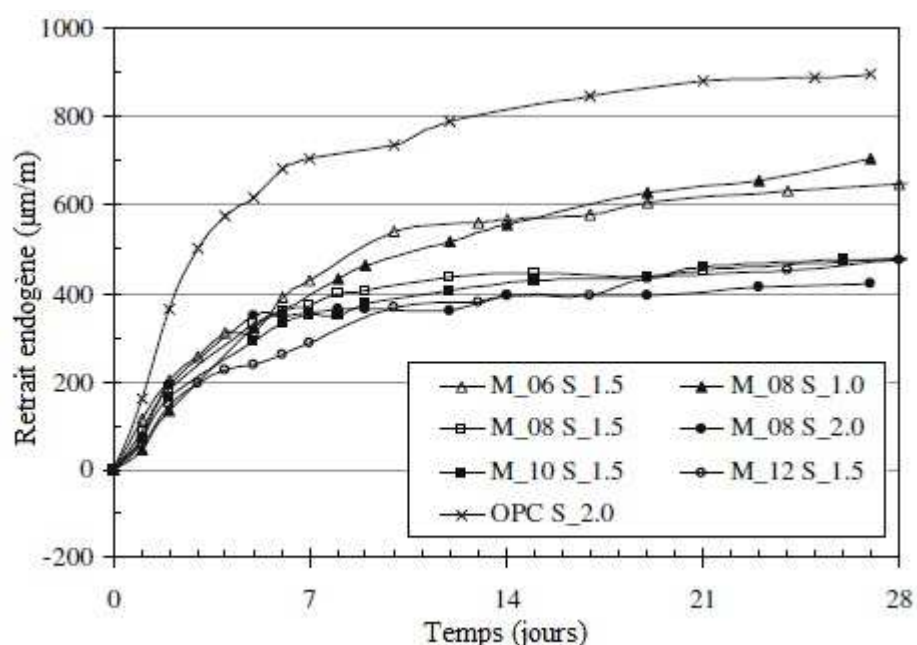


Figure V-7 : Comparaison du retrait de dessiccation entre un ciment Portland et différentes pâtes de ciments phosphomagnésiens [3]

Afin de mieux comprendre l'évolution de la déformation des ciments étudiés, des essais de retrait chimique, endogène et de dessiccation, en fonction du rapport Mg/P sont proposés dans la suite de l'étude.

II.1 Mesures de retrait chimique

Le retrait chimique du ciment Portland a été mis en évidence pour la première fois par Le Chatelier dans les années 1900. Le phénomène est dû à un bilan volumique négatif entre les réactants, notamment l'eau et le ciment et les produits de réaction formés. À l'échelle de la

pâte, ce phénomène provoque une diminution de volume comprise entre 8 et 10% de la somme des volumes des constituants de ciment anhydre et d'eau.

Cette diminution du volume est intrinsèque au ciment, mais l'observation des déformations chimiques totales des échantillons n'est pas représentative de la variation du volume externe apparent. Le retrait total enregistré est en effet plus faible et cette différence provient du fait qu'après la prise du matériau, il y a la création de vides dans les pores capillaires initialement remplis d'eau.

Effectivement, avant la prise du matériau, les déformations engendrées par la contraction Le Chatelier ne sont pas empêchées. Le comportement de type fluide visqueux du matériau permet les déformations. Cependant, une fois la prise initiale atteinte, le système présente une rigidité et il commence à s'opposer aux déformations imposées par la contraction Le Chatelier, alors que la réaction chimique continue, avec un déficit de volume. A partir de ce moment, le matériau témoigne une apparition de volume gazeux. Le retrait endogène apparaît à partir du moment où le matériau commence à gagner en rigidité, et correspond à une diminution apparente du volume.

Afin de comprendre les déformations endogènes du matériau, il faut comprendre les déformations induites par le retrait chimique. Les suivis ont été faits par des mesures gravimétriques, illustrées à la Figure V-8. La pâte de ciment est coulée dans un récipient qui est ensuite rempli d'eau et immergé dans un bain contenant de l'eau, et suspendu à une balance. Le retrait chimique est calculé à partir de la variation de masse apparente qui est enregistrée au cours de l'essai par la balance.

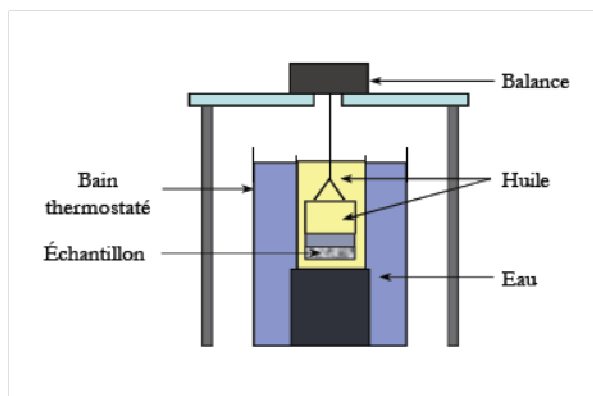
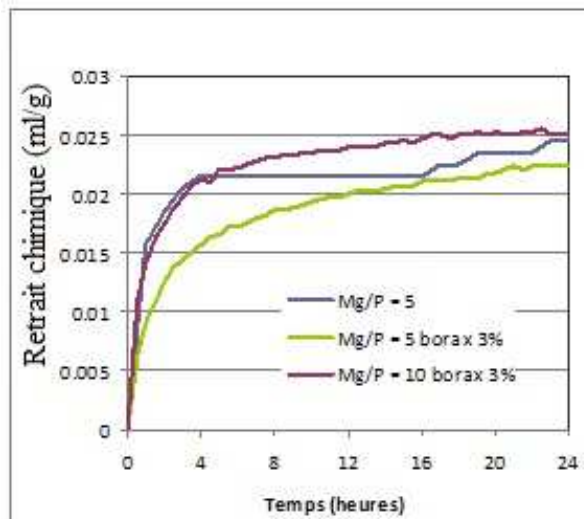
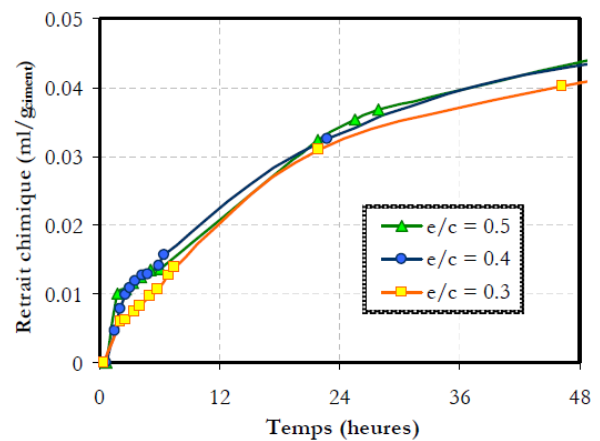


Figure V-8 : Dispositif de mesure du retrait chimique d'après Stefan [6]

Les échantillons testés ont montré une cinétique légèrement différente dans les premières 24 heures, tel que montré à la Figure V-9. Un retard dans l'hydratation de l'échantillon réalisé avec un rapport Mg/P de 5 et du retardateur est observé. Les valeurs sont légèrement inférieures à une pâte de ciment Portland, pour les mêmes échéances de temps : 0.025 ml/g de ciment phosphomagnésien contre 0.032 ml/g de ciment Portland à 24 heures.



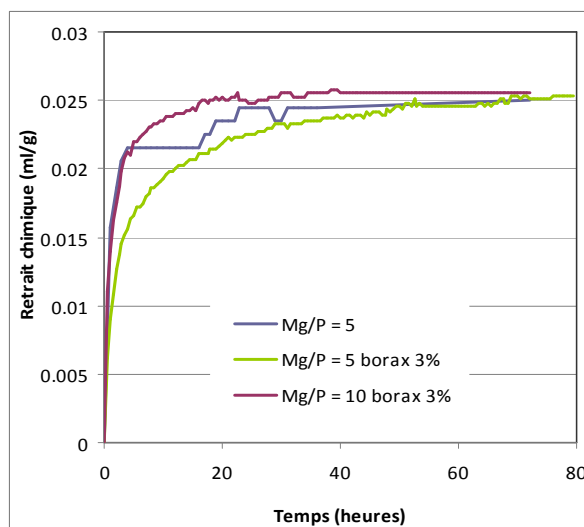
(a)



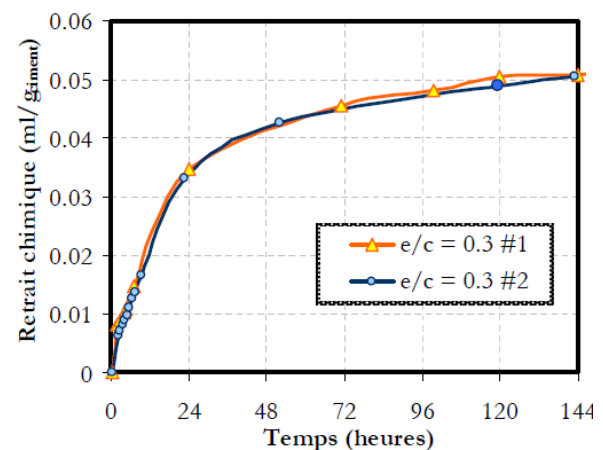
(b)

Figure V-9 : Suivi du retrait chimique des pâtes de ciments phosphomagnésiens (a) et de ciments Portland (b) pendant 24 heures

Cependant, les valeurs semblent arriver sur des plages similaires pour les trois rapports Mg/P après 3 jours d'hydratation. Les valeurs sont plus faibles que pour un ciment Portland, et surtout semblent moins évolutives, avec une stabilisation rapide des déformations enregistrées.



(a)



(b)

Figure V-10 : Suivi du retrait chimique des pâtes ciments phosphomagnésiens (a) et de ciments Portland (b)

II.2 Influence des conditions d'essais sur les valeurs des déformations endogènes

La Figure V-11 présente les mesures de retrait endogène des échantillons de rapport Mg/P = 3. La mesure linéique est faite selon la norme NF P15-433, sur des éprouvettes

4x4x16 équipées de plots métalliques [7]. Les variations dimensionnelles montrent un gonflement important pour les échantillons sans retardateur. Ces déformations semblent évoluer dans le temps, cependant 60% de la déformation totale enregistrée a lieu durant la première semaine.

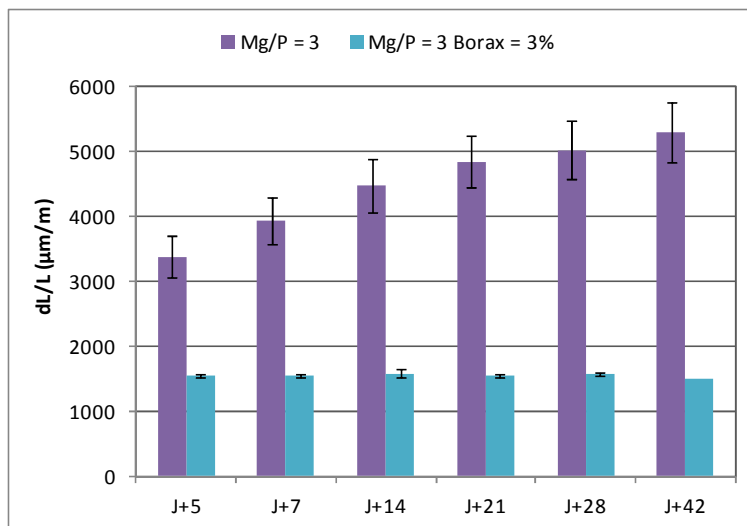


Figure V-11 : Mesures de retrait endogène sur les échantillons Mg/P = 3

Pour cette raison, un essai en continu a été réalisé, par le biais d'une mesure de retrait volumique. La pâte de ciment est coulée dans une membrane déformable, placée dans un bain thermostaté et installée sur une balance. La mesure peut donc commencer dès la fabrication des échantillons. Les résultats obtenus sont montrés à la Figure V-12.

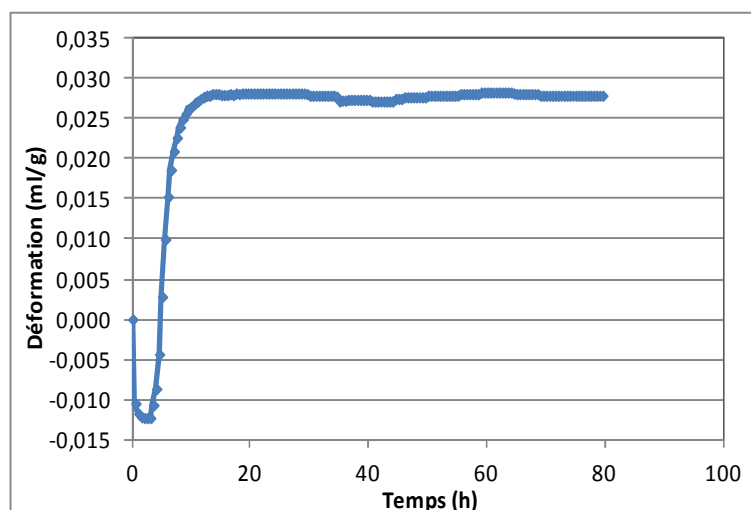


Figure V-12 : Retrait volumique d'un échantillon de ciment Mg/P = 3

Les différences entre les deux types de mesures, linéiques et volumiques, mettent en lumière un comportement du matériau qui est dépendant des conditions limites :

- pour l'échantillon qui est libre de se déformer dès sa fabrication, un gonflement important est mesuré dans les 10 premières heures ; après 20 heures il n'y a plus d'évolution des déformations ;

- pour les échantillons ayant été gardés pendant les premières 24 heures dans un moule métallique, le gonflement enregistré est plus évolutif. Cependant, après 42 jours les valeurs ne sont toujours pas stabilisées.

Ce comportement, qui semble être lié aux conditions limites imposées aux échantillons, a été observé lors des études précédentes, sans être quantifié :

- des essais de traitement des déchets à Hanford [8] ont montré un comportement différent des enrobés cimentaires (ciment phosphomagnésien + déchets). En effet, pour les échantillons qui ont été coulés dans les moules pour les essais de caractérisation du matériau, un gonflement important est observé, tel que montré à la Figure V-13a. cependant, la fabrication d'un volume plus important de matériau (sous la forme d'un colis de déchets de 180 l, de 1,34 m de hauteur et de 0,43 m diamètre) ne mène pas à un gonflement visible (Figure V-13b).



Figure V-13 : Enrobés cimentaires (a) dans des moules et (b) dans un colis de déchets [8]

- dans des études sur le ciment Sorel, Dufournet [9] observe un gonflement des échantillons, que l'auteur lie à la formation de la brucite. Cependant, lorsque les échantillons supportent une pression pendant plus longtemps (24 heures supplémentaires), le gonflement est réduit. C'est, d'après l'auteur, une « pression de fretage » qui réduit la cristallisation de la brucite, lorsqu'une pression externe est appliquée ;
- dans des études plus récentes, et sur un ciment plus classique (Portland), Lafond [10] montre un comportement similaire pour des essais d'enrobage de résines échangeuses d'ions. Lorsque les échantillons sont laissés libres de se déformer, le matériau subit un gonflement qui mène rapidement à sa fissuration. Toutefois, lorsque le même enrobé est gardé pendant plus longtemps dans les moules (14 jours), aucune fissuration n'est observée suite au démoulage des échantillons (Figure V-14).



Figure V-14 : Photographies de CEM I contenant des résines de Na^+ sous forme de billes après le démoulage réalisé à 7 jours (a) et à 14 jours (b) [10]

Bien que les phénomènes mis en jeu semblent complexes, et que leur compréhension n'est pas acquise aujourd'hui, les conditions de cure des matériaux semblent avoir un effet très important sur le développement des déformations. Dans le cas de la pâte de ciment phosphomagnésien testée, la formation des produits expansifs a lieu dans les premières heures et se stabilise à une valeur donnée avant le premier jour. Lorsque les déformations sont empêchées par les moules métalliques dans les 24 premières heures, la pression de cristallisation des produits gonflants a un comportement plus évolutif. Des essais, à des échéances de démoulage différentes, devraient être faits afin mieux quantifier l'influence des conditions limites.

Des mesures de retrait de dessiccation ont été faites sur la formulation $\text{Mg/P} = 3$. Un gonflement des échantillons est également observé, tel que montré à la Figure V-15, cependant le comportement est différent par rapport au retrait endogène :

- tout d'abord, les valeurs atteintes sont plus faibles au jeune âge ;
- le caractère évolutif des gonflements n'est plus observé dans ce cas.

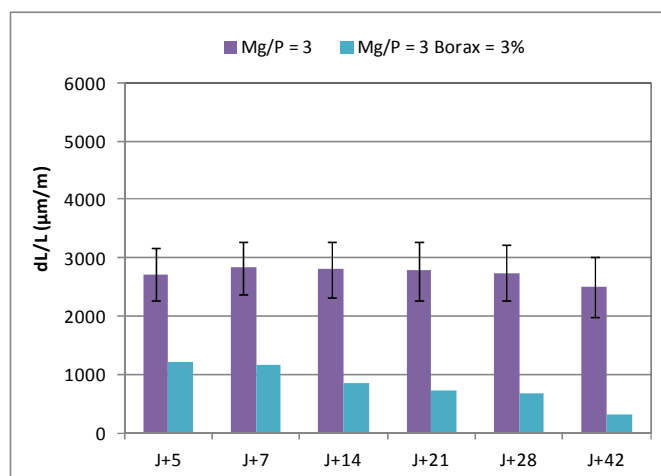


Figure V-15 : Suivi des déformations en condition de dessiccation d'une pâte de ciment phosphomagnésien avec $\text{Mg/P} = 3$

Avec le départ de l'eau par évaporation, la précipitation des produits gonflants semble être arrêtée. Il est toutefois difficile d'estimer quantitativement la valeur du gonflement lors de l'essai de dessiccation, car les valeurs enregistrées sont la somme entre le gonflement donné par les produits expansifs et le retrait de dessiccation. De plus, faire la différence entre les déformations endogènes et les déformations de dessiccation ne peut être appliqué dans ce cas, puisque les phénomènes ont une cinétique différente. La précipitation des produits expansifs est ralentie pour les conditions de dessiccation. D'ailleurs, nous avons pu constater pendant les essais que l'apport d'eau peut avoir, dans certaines conditions, un effet très nuisible sur les échantillons à faible rapport Mg/P, comme la destruction des échantillons immergés. Il en découle le fait que la formation des produits expansifs est fortement liée, non seulement à la quantité de KH_2PO_4 , mais également à l'eau se trouvant à disposition pour entretenir la réaction de précipitation.

Tel que nous l'avons vu à la Figure V-7, Qiao et al [3] ont trouvés des retraits de dessiccation moins importants pour les mortiers à base de ciment phosphomagnésien, que pour ceux à base de ciment Portland. Cependant, nous avons montré au paragraphe précédent qu'un phénomène de gonflement a lieu pour les faibles rapports Mg/P, ce qui est en accord avec les résultats des analyses montrées au chapitre IV. En effet, les essais de Qiao et al. sont faits avec des fortes quantités de magnésie. Une étude faite par Chattopadhyay [8] sur l'enrobage des déchets à base de mercure, avec un rapport Mg/P = 1 fait mention d'une expansion volumique de 35%, ce qui confirme l'effet néfaste d'un faible rapport Mg/P. Toutefois, des informations supplémentaires quant à l'évolution des déformations ne sont pas disponibles.

II.3 Influence du rapport Mg/P sur les déformations endogène et de dessiccation

Afin d'observer l'influence du rapport Mg/P sur les valeurs des déformations, des essais sur une pâte de ciment avec un rapport Mg/P = 5 ont été faits, les résultats sont présentés dans la Figure V-16. Dans cette configuration, les déformations enregistrées sont très faibles, et sont stabilisées assez rapidement. Cela confirme la consolidation rapide du matériau, qui a été mise en lumière tout au long du chapitre IV par les mesures de chaleur d'hydratation, de temps de prise, de résistances mécaniques, etc. et qui montrent une très faible évolution au-delà des premières 24 heures pour les matériaux sans retardateur.

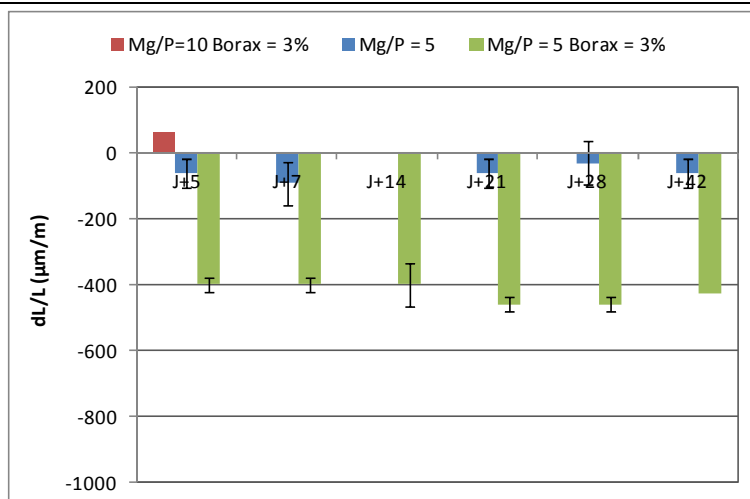


Figure V-16 : Mesures des déformations endogènes sur les pâtes de ciment réalisées avec un rapport Mg/P = 5 et Mg/P = 10

Les valeurs des déformations en conditions de dessiccation pour le rapport molaire Mg/P = 5 sont présentées à la Figure V-17. Le comportement du matériau est en effet comparable aux essais de Qiao et al. [3], du moins du point de vue qualitatif, étant donné que les formulations sont différentes. Le matériau subit un retrait et non pas un gonflement. Cela vient confirmer les constatations faites dans le chapitre IV quant à l'influence du rapport molaire Mg/P sur la formation d'un produit supplémentaire uniquement constaté pour les Mg/P faibles (≤ 3).

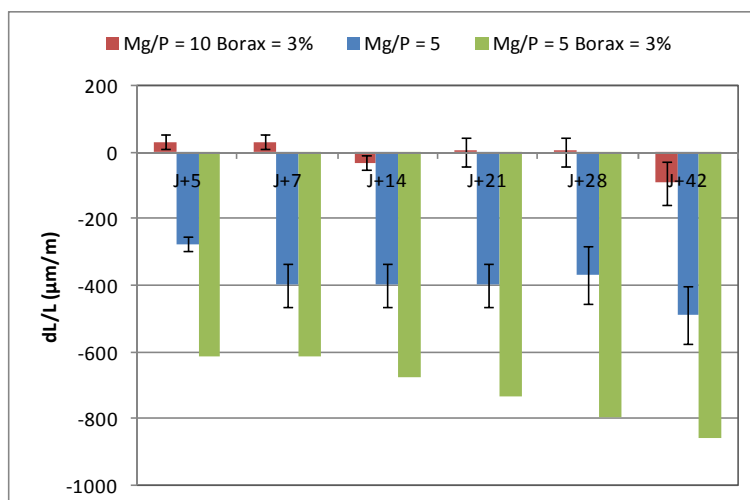


Figure V-17 : Mesures des déformations de dessiccation sur les pâtes de ciment réalisées avec un rapport Mg/P = 5 et Mg/P = 10

II.4 Influence du retardateur sur les déformations endogène et de dessiccation

Pour les faibles rapports Mg/P (3), le retardateur semble réduire les gonflements subis par la pâte de ciment. De plus, ces gonflements paraissent stables dans le temps pour les

mesures de déformation endogène (Figure V-11). Le même comportement est observé en conditions de dessiccation, avec des valeurs de gonflements plus faibles que pour les formulations n'ayant pas de retardateur dans leur composition.

Les valeurs des déformations en conditions de dessiccation pour le $Mg/P = 5$ avec retardateur sont présentées à la Figure V-17. Dans ce cas, nous pouvons observer des retraits plus importants par rapport aux matériaux sans retardateur. Ceci peut être expliqué par la cinétique d'hydratation de ces deux matériaux. La contraction Le Chatelier a des valeurs similaires après les premiers 3 jours d'hydratation, tel que montré à la Figure V-10. Cependant, le gain de résistances est beaucoup plus lent pour un échantillon formulé avec du borax (Figure V-18). Ainsi, à trois jours, sa résistance est 30% plus faible que pour la formulation sans retardateur. Pour les mêmes déformations imposées par le retrait chimique, le matériau aura moins de résistance pour s'opposer aux déformations imposées.

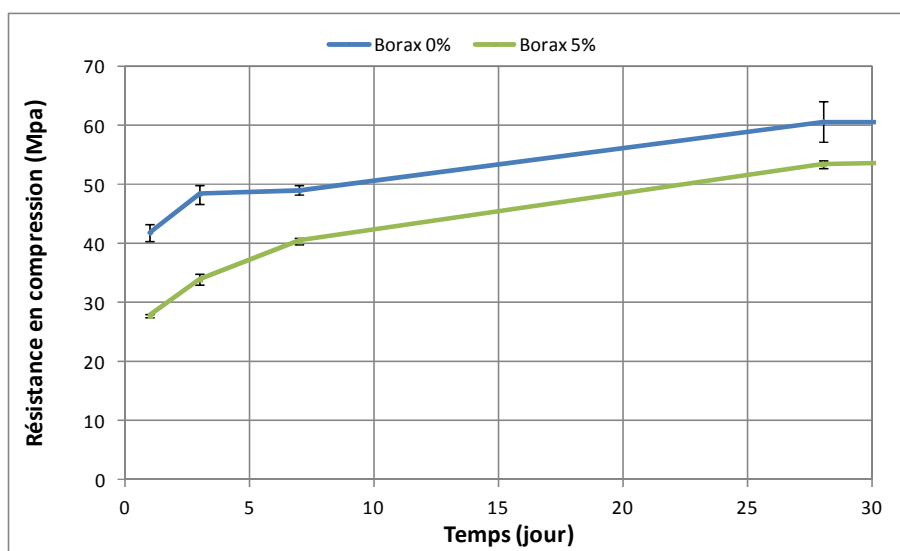


Figure V-18 : Comparaison de l'évolution des résistances en compression entre une pâte contenant 3% borax et une pâte n'en contenant pas (rapport $Mg/P = 5$, $E/C = 0,20$)

II.5 Conclusions sur le retrait

Les essais de retrait chimique sur les ciments phosphomagnésiens nous ont permis de mettre en évidence que le retrait chimique se stabilise au bout d'un temps court (3 jours) ce qui confirme la cinétique rapide des ciments phosphomagnésiens par rapport à un ciment Portland.

L'expansion des ciments phosphomagnésiens semble être liée aux faibles rapports Mg/P . En effet, seules les éprouvettes réalisées avec un rapport $Mg/P = 3$ présentent une expansion, or la formation du produit supplémentaire non identifié en DRX (cf. chapitre IV partie I.2.3) n'a lieu qu'au sein des pâtes réalisées avec des rapports molaires $Mg/P \leq 3$.

L'expansion observée lors des mesures endogènes sur les échantillons libres de se déformer nous indique que les déformations ont lieu dans les premières 24 heures de la réaction. Ces déformations sont empêchées par les moules métalliques qui contraignent les éprouvettes en leur appliquant une pression de frettage. Ces échantillons, une fois démoulés et libres de se déformer, ont une expansion plus évolutive puisque toujours pas terminée à 42 jours. Nous avons aussi constaté que l'eau se trouvant à disposition du matériau favorisait la formation de produits gonflants. Les conditions de cure sont donc très importantes sur le développement des déformations.

Les pâtes réalisées avec un retardateur de prise possèdent une cinétique de développement des résistances plus faible. Les pâtes de ciment contenant du borax s'opposent donc moins au retrait chimique.

III. Lixiviation des ciments phosphomagnésiens

Des essais de lixiviation ont été réalisés afin de suivre la tenue à l'eau des ciments phosphomagnésiens en fonction de leurs formulations. Deux types d'essais ont été réalisés dans cette partie : des essais de lixiviation sur monolithes et des essais de lixiviation sur échantillons concassés.

III.1 Lixiviation sur monolithe

Des tests de lixiviation sur les pâtes de ciment ont été réalisés afin d'évaluer le relargage des éléments en fonction de leur formulation (Tableau V-5). Ces essais ont été réalisés à partir de l'essai de conformité de lixiviation pour des monolithes (échantillons de pâtes de ciment durcies) selon la norme XP CEN/TS 15862 [11]. Le rapport liquide/surface spécifié par la norme est de 12 cm³/cm². Chaque éprouvette est suspendue dans l'eau déminéralisée par un fil en nylon. L'agitation de l'eau déminéralisée est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique. Un prélèvement est réalisé aux échéances 1, 3, 7, 14 et 28 jours et est analysé par ICP/AES.

Tableau V-5 : Formulation des pâtes de ciment testées

	Rapport massique E/C	Rapport molaire Mg/P	Rapport massique borax/C
Mg/P = 3	0,20	3	0%
Mg/P = 5	0,20	5	0%
Mg/P = 10	0,20	10	0%
Mg/P = 5 B = 3%	0,20	5	3%
Mg/P = 5 B = 5%	0,20	5	5%
Mg/P = 5 B = 10%	0,20	5	10%

Les Tableau V-6 et Tableau V-7 présentent le relargage à 24 heures des éléments P, K et Mg en fonction de la formulation du ciment phosphomagnésien et les Figure V-19 à V-24 présentent le suivi du relargage des éléments K, P et Mg.

Tableau V-6 : Relargage à 24 heures des éléments P, K et Mg à l'issue des essais sur monolithe pour différents rapports Mg/P

Formulation de la pâte de ciment	P (mol/m ²)	K (mol/m ²)	Mg (mol/m ²)
Mg/P = 3	2,78	0,71	0,23
Mg/P = 5	0,06	0,03	0,02
Mg/P = 10	0,05	0,02	0,03

Tableau V-7 : Relargage à 24 heures des éléments P, K et Mg à l'issue des essais sur monolithe pour différents rapports de borax

Formulation de la pâte de ciment	P (mol/m ²)	K (mol/m ²)	Mg (mol/m ²)
Mg/P = 5 B = 3%	0,11	0,08	0,02
Mg/P = 5 B = 5%	0,07	0,15	0,04
Mg/P = 5 B = 10%	0,14	0,12	0,04

La pâte de ciment Mg/P = 3 possède le taux de relargage de P et de K le plus important. Il s'agit de la pâte qui contient la plus forte quantité de KH₂PO₄. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV partie I.2.4, un rapport Mg/P trop faible nuit à la tenue à l'eau du matériau en raison de la très forte solubilité du KH₂PO₄. De plus, il peut y avoir formation de produits expansifs, lors de la mise en contact avec l'eau, qui vont contribuer à la destruction du matériau.

Dans la Figure V-21, une diminution de la quantité de magnésium relarguée est observable pour les échantillons Mg/P = 3 et Mg/P = 5. Nous avons observé la précipitation d'un composé dans la solution lixiviante. Le produit ne peut pas être un produit à base de k-struvite puisqu'il n'y a pas eu une diminution de la quantité de phosphate et de potassium relarguée dans le même temps. Il s'agit plus vraisemblablement de brucite (Mg(OH)₂). Les valeurs mesurées sur la Figure V-21 ne sont pas représentatives du relargage du magnésium par le ciment phosphomagnésien puisqu'une partie de celui-ci semble avoir précipité au cours du suivi.

En présence de borax, la quantité de phosphate et de potassium lixivié diminue. Cela vient confirmer nos observations sur le fait qu'il se forme plus de k-struvite dans les échantillons contenant du borax. La k-struvite étant peu soluble, la lixiviation du phosphate et du potassium sera plus faible.

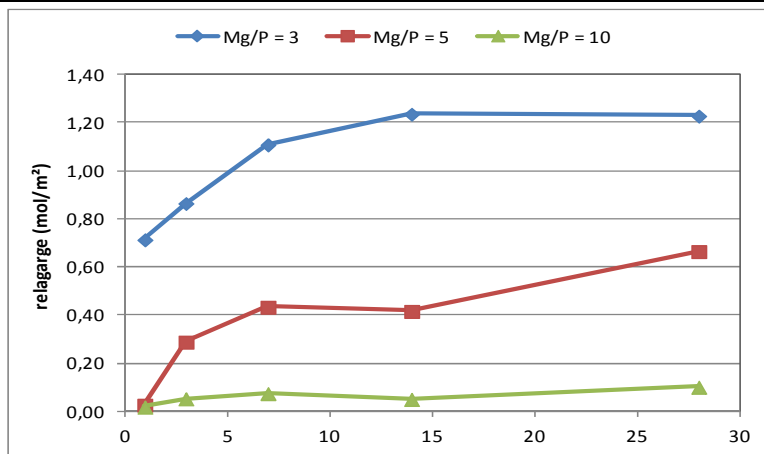


Figure V-19 : Evolution de la concentration de K dans la solution pour différents rapports Mg/P

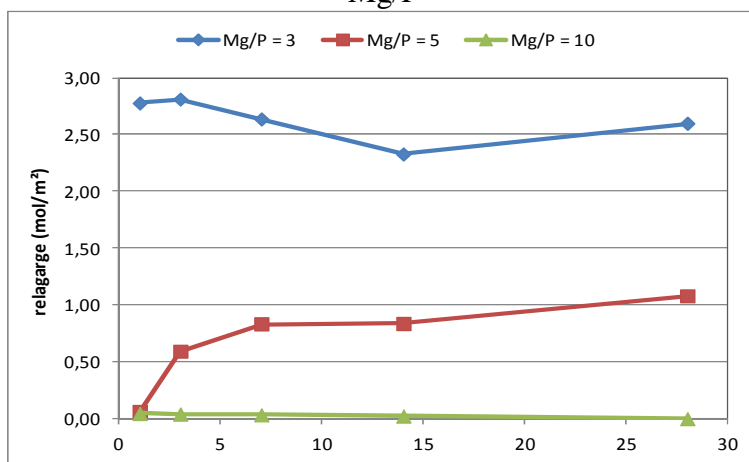


Figure V-20 : Evolution de la concentration de P dans la solution pour différents rapports Mg/P

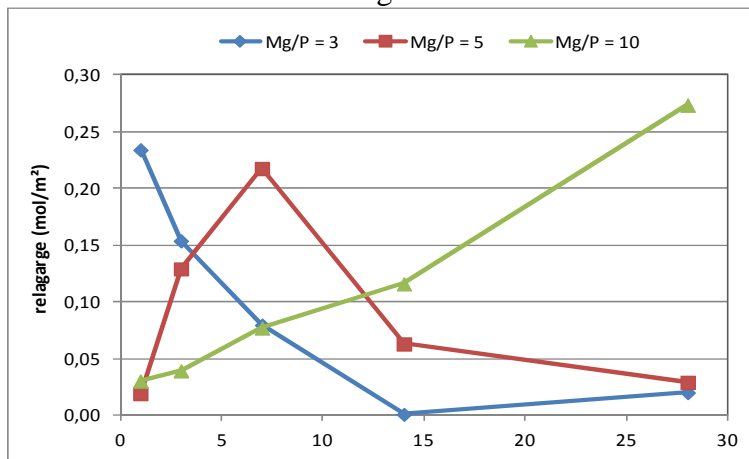


Figure V-21 : Evolution de la concentration de Mg dans la solution pour différents rapports Mg/P

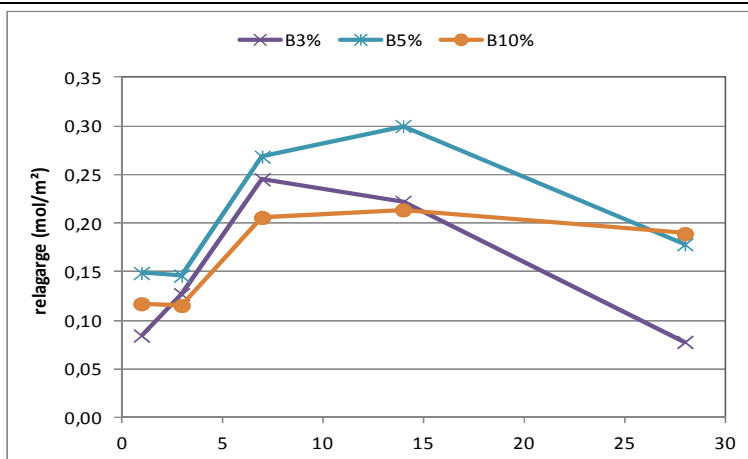


Figure V-22 : Evolution de la concentration de K dans la solution pour différents rapports de borax

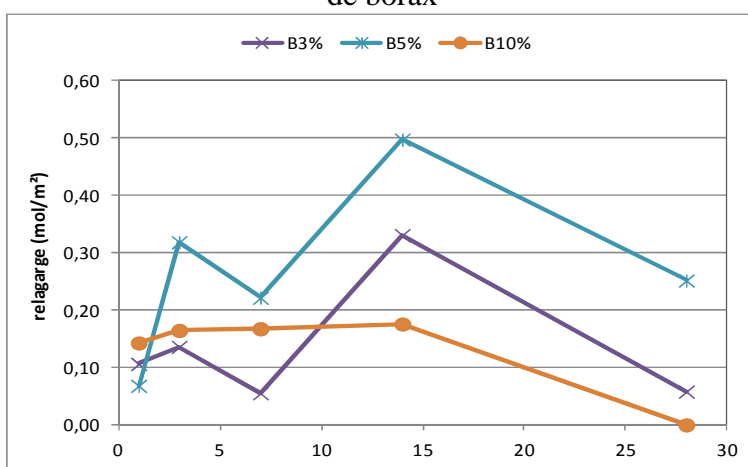


Figure V-23 : Evolution de la concentration de P dans la solution pour différents rapports de borax

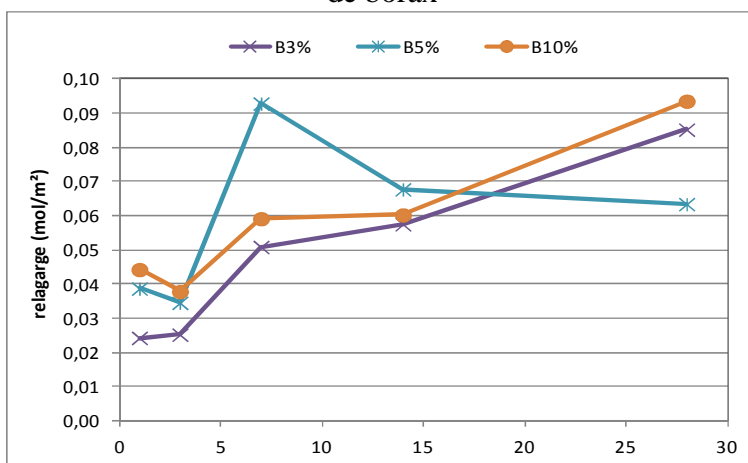


Figure V-24 : Evolution de la concentration de Mg dans la solution pour différents rapports de borax

III.2 Lixiviation sur échantillons concassés

Les essais de lixiviation sur les pâtes de ciment ont été réalisés suivant l'essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues selon la norme NF EN 12457-2 [12]. Cet essai est prévu pour des matériaux possédant une granularité inférieure à 4 mm (les pâtes de ciment sont donc préalablement concassées et tamisées à 4 mm) et un rapport liquide/solide de 10 L/kg. Une détermination du taux de matière sèche, par séchage à 105°C, est réalisée dans un premier temps afin d'ajuster au mieux le rapport L/S de 10. Le matériau à étudier et le lixiviant (eau déminéralisée) sont agités par renversement à 10 tours par minutes pendant 24 heures.

Les formulations de ciment testées sont identiques à celles données dans le Tableau V-5. Le Tableau V-8 présente le relargage des éléments phosphore, potassium, magnésium et calcium par kg de ciment et exprimé en oxydes. Les valeurs pour le ciment CEM I ont été mesurées selon la norme NF EN 12457-2 par Houzé [13]. Pour le ciment CEM I, il se lixivie 85% du K₂O total et 2,2% du CaO total.

La quantité de phosphore et de potassium lixiviée pour les ciments phosphomagnésiens diminue avec l'augmentation du rapport Mg/P tout comme la quantité de magnésium. En effet, il y a 15 fois plus de magnésium relargué dans la solution pour le rapport molaire Mg/P = 3 que pour le rapport Mg/P = 5. C'est une indication qu'il se forme plus de k-struvite avec le rapport Mg/P = 5.

Tableau V-8 : Relargage des éléments P, K, Mg et Ca (respectivement exprimé en PO₄, K₂O, MgO et CaO) à l'issue des essais de lixiviations sur échantillons concassés

Formulation de la pâte de ciment	Porosité (%)	PO ₄ (g/kg)	K ₂ O (g/kg)	MgO (g/kg)	CaO (g/kg)
Mg/P = 3	62	31,18	23,08	0,92	0
Mg/P = 5	37	7,21	13,58	0,06	0
Mg/P = 10	39	0,57	5,95	0,06	0
Mg/P = 5 B = 3%	44	4,52	11,16	0,15	0
Mg/P = 5 B = 5%	44	2,21	11,71	0,18	0
Mg/P = 5 B = 10%	46	1,28	14,18	0,41	0
CEM I (E/C = 0,50)[13]	40	/	3,4	0	12,2

La Figure V-25 présente le relargage des éléments Mg, K et P en fonction de leur quantité initiale dans le ciment.

La présence de borax réduit la quantité de phosphore relarguée par le ciment, mais n'a aucune influence sur le potassium (Figure V-25b). Cette diminution de la quantité de potassium relarguée en présence de borax peut être liée à la formation d'une couche de lünebergite ($\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à la surface des grains de MgO, ce qui va consommer le phosphore.

Les valeurs de relargage à 24 heures mesurées sur les pâtes de ciment concassées sont plus importantes que celles mesurées sur les monolithes de ciment. En effet, les essais sur monolithe décrivent un phénomène de transport et de lixiviation, fonction de la porosité du matériau tandis que les essais sur échantillons concassés mettent en jeu une surface d'échange plus importante et lixivie donc une quantité beaucoup plus importante d'éléments.

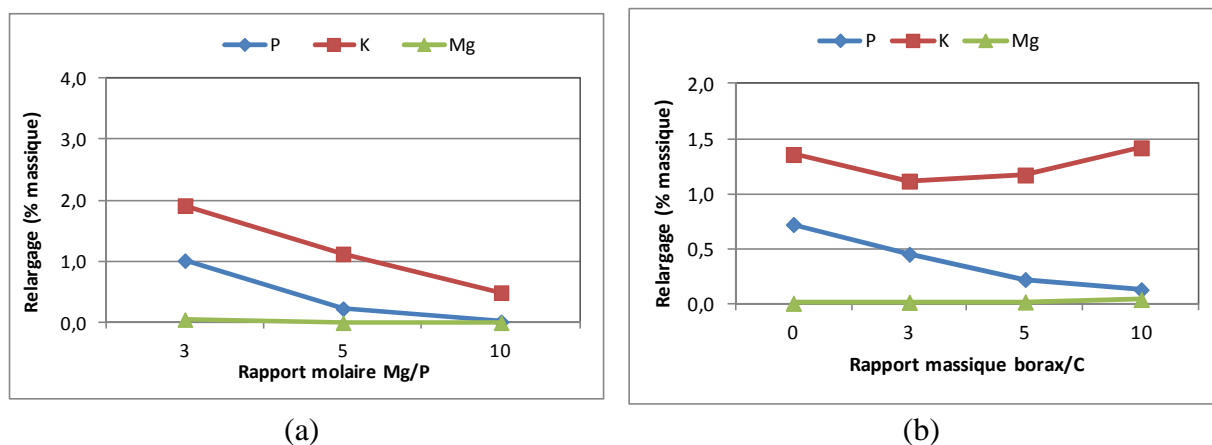


Figure V-25 : Relargage des éléments Mg, K et P exprimé en oxyde par rapport à la masse de ciment en fonction (a) du rapport molaire Mg/P (sans borax) et (b) de la quantité de borax introduite (rapport Mg/P = 5) ; essais réalisés sur des ciments âgés de 90 jours

III.3 Conclusions sur la lixiviation

L'augmentation du rapport molaire Mg/P impacte le relargage du phosphore et du potassium puisqu'il y a moins de KH_2PO_4 dans la pâte.

Malgré la quantité de MgO plus importante dans la pâte de ciment réalisée avec le rapport Mg/P = 5 (Tableau V-9), il y a moins de magnésium relargué que pour la pâte réalisée avec un rapport molaire Mg/P = 3. Cela vient confirmer nos résultats (cf. Chapitre IV partie I.2.3) : il se forme plus de k-struvite pour les pâtes de ciment réalisées avec Mg/P = 5 que pour les pâtes réalisées avec Mg/P = 3 d'où une lixiviation plus faible du magnésium malgré une quantité initiale plus importante.

La présence de borax va réduire la lixiviation du phosphore, la formation de lünebergite à la surface des grains de MgO est susceptible de consommer le phosphore.

Tableau V-9 : Pourcentage massique de MgO dans le ciment non hydraté en fonction du rapport Mg/P

Rapport molaire Mg/P	3	5	10
MgO (% massique)	47	60	75

La quantité d'éléments relarguée par le ciment phosphomagnésien est du même ordre de grandeur que celle d'un ciment Portland CEM I.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposés d'appliquer les plans d'expériences Box-Behnken aux ciments phosphomagnésiens afin de déterminer l'influence de chacun des paramètres de formulation (rapport E/C, rapport Mg/P et rapport borax/ciment) sur le temps de prise et sur la résistance en compression à 28 jours.

Les mesures des déformations du ciment phosphomagnésien ont mis en évidence la présence d'un gonflement pour les échantillons réalisés avec un rapport molaire Mg/P = 3. Une cure humide entretient la formation de produits expansifs dans la pâte. Cette expansion a lieu dans les premières 24 heures. Ces déformations sont empêchées par les moules métalliques et les échantillons présentent alors déformation plus évolutive s'allongeant sur plus de 42 jours.

La présence de borax dans les pâtes de ciment phosphomagnésien entraîne un retrait supplémentaire de la pâte de ciment. Le retrait constaté est le fait d'une résistance en compression plus faible au jeune âge pour les pâtes de ciment contenant du borax.

Le retrait constaté sur les pâtes formulées avec un rapport molaire Mg/P = 5 est faible, il n'y a donc pas de risque de fissuration du ciment phosphomagnésien lié à un retrait excessif.

Les essais de lixiviation confirment la mauvaise tenue à l'eau de la pâte réalisée avec un rapport Mg/P = 3. Le fort relargage des éléments phosphore et potassium indique la dissolution du KH_2PO_4 en excès dans le ciment phosphomagnésien. Des rapports Mg/P plus importants permettent de réduire le relargage du phosphore et du potassium.

Références bibliographiques

- [1] J. Goupy – « Les plans d'expériences », Revue Modulad, n° 34, 2006, pp. 74 – 116
- [2] Z. Ding, Z. Li – « Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement », Cement and Concrete Composites, n°27, 2005, pp. 11 – 18
- [3] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li – « Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material », Construction and Building Materials, n°24, 2010, pp. 695 – 700
- [4] Q. Yang, S. Zhang, X. Wu – « Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete », Cement Concrete Research, n°32, 2002, pp. 165 - 168
- [5] Q. Yang, B. Zhu, X. Wu – « Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete », Materials and Structures, n°33, 2000, pp. 229 – 234
- [6] L. Stefan – « Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires », Thèse de l'École Normale Supérieure de Cachan et de l'Université de Laval Canada, 2009, 274 pages
- [7] NF 15-433 – « Détermination du retrait et du gonflement », Février 1994, 5 pages
- [8] S. Chattopadhyay – « Evaluation of Chemically Bonded Phosphate Ceramics for mercury stabilization of a mixed synthetic waste », Rapport US Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-03/113, 2003, 61 pages
- [9] F. Dufournet – « Adaptation des ciments magnésiens au stockage sous terrain des déchets nucléaires », Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987, 242 pages
- [10] E. Lafond – « Étude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire », Thèse de l'Université de Bourgogne, 245 pages
- [11] XP CEN/TS 15862 – « Essai de lixiviation de conformité : Essais de lixiviation en bûchée unique pour des monolithes avec un rapport liquide/surface (L/A) fixe, pour des prises d'essai de dimensions minimales fixes », Octobre 2012, 22 pages

[12] NF EN 12457-2 – « Lixiviation – Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues, Partie 2 : Essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm », Décembre 2002, 27 pages

[13] C. Houzé – « Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse », Thèse Université Paris-Est, 2013, 263 pages

Chapitre VI.
Influence des additions sur les propriétés des
ciments phosphomagnésiens

Les études précédentes ont montré un bon comportement de la pâte de ciment pour des rapports molaires Mg/P supérieurs à 5. En effet que cela soit en termes de stabilité dimensionnelle ou de résistances en compression, l'augmentation de la quantité de MgO est bénéfique. Cependant, le temps de prise est toujours très court malgré l'utilisation d'un retardateur de prise.

Afin d'allonger le temps de prise de la pâte de ciment, nous avons réalisé des formulations pour lesquelles différentes additions ont été testées. L'objectif de ces additions est de modifier les propriétés ou de diluer les réactifs de façon à obtenir un ciment possédant d'une part : une température maximale plus faible et, d'autre part, un temps de prise plus important. Les additions sont souhaitées chimiquement inertes au sein de la pâte de ciment afin de perturber au minimum la réaction de formation de la matrice cimentaire.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de l'addition de polymères (SA et EVA) sur le temps de prise. Ensuite nous nous intéresserons aux effets de l'addition d'un sable fin, type sable de Fontainebleau, sur les propriétés de la pâte de ciment. Enfin, nous observerons les effets d'une addition de cendres volantes de classe F sur les propriétés de la pâte de ciment et nous discuterons des résultats, en nous appuyant sur certains résultats présentés dans la littérature.

I. Influence de polymères redispersables sur le temps de prise des ciments phosphomagnésiens

Les latex sont des dispersions colloïdales de polymères stabilisées dans un milieu aqueux. Dans cette partie nous allons étudier les effets de l'ajout de latex sur le temps de prise du ciment phosphomagnésien. Les deux latex étudiés sont l'acétate de vinyle et d'éthylène (EVA) et un copolymère de styrène et d'acrylate de n-butyle (SA).

I.1 Influence du latex sur le temps de prise des ciments Portland

L'une des propriétés fondamentales des latex est la filmification. En effet les particules de latex ont la propriété de former un film à partir d'une température donnée, appelée température minimale de formation du film (TMFF) [4]. À partir de cette température, l'évaporation de l'eau a pour effet d'augmenter la concentration des particules de latex en solution. Celles-ci vont se rapprocher les unes des autres et, lorsque le système est suffisamment concentré, elles se déforment et coalescent avec les particules adjacentes pour former un film continu de polymère (Figure VI-1). Deux paramètres contrôlent la filmification : la température (TMFF) et le temps. La cinétique d'évaporation de l'eau doit en effet être suffisamment lente pour que les particules aient le temps de former un réseau compact [5].

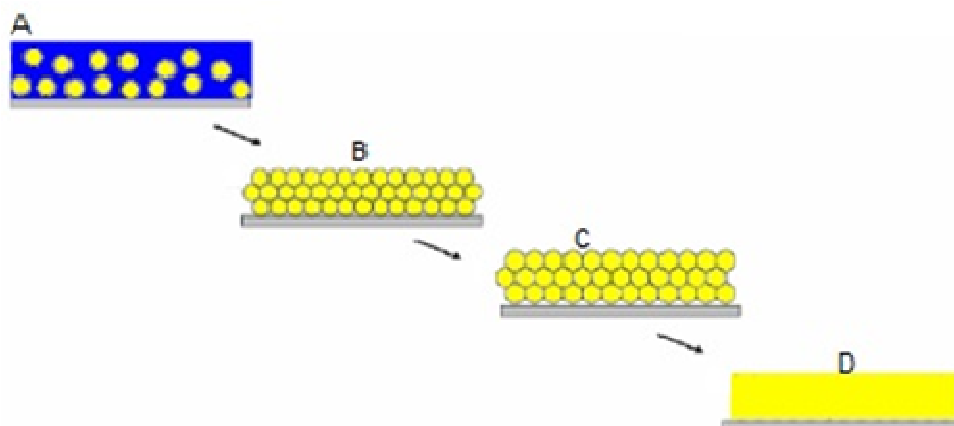


Figure VI-1 : Schéma de la filmification d'après Goto [5], avec évaporation de l'eau (A), compacité maximale (B), déformation du latex (C) et formation d'un film continu (D)

L'addition de latex dans les ciments Portland est connue pour modifier les propriétés du matériau. De manière générale une augmentation des résistances en traction a été constatée [6] ainsi qu'une diminution des résistances en compression. De plus, les latex diminuent le taux d'hydratation du ciment ([7], [8]). La formation de la matrice ciment/latex a lieu en trois étapes :

1/ Lors du mélange latex/ciment, les particules de latex sont uniformément dispersées dans le ciment. Durant l'hydratation, un gel se forme à la surface des grains de ciment anhydre.

2/ Au fur et à mesure de la consommation de l'eau, les particules de latex sont de plus en plus concentrées et elles vont coalescer pour former une couche continue de particules compactes sur le gel hydraté et les grains anhydres. Cette formation d'un film de latex qui recouvre partiellement ou totalement les grains de ciment est à l'origine du retard de la prise [8].

3/ L'hydratation du ciment se poursuit et les particules de latex forment un film continu de polymère dans lequel la phase polymérique interpénètre la phase cimentaire partiellement hydratée. La co-matrice ainsi formée est à l'origine des propriétés obtenues par le matériau composite ciment/latex.

La Figure VI-2, issue de la thèse de T. Goto [5] présente la comparaison de l'influence de deux latex commerciaux (le latex SA et EVA) sur le temps de prise. Ces latex entraînent tous deux un retard de prise important pour les ciments Portland pouvant atteindre jusqu'à 75 minutes (latex EVA) et 210 minutes (latex SA).

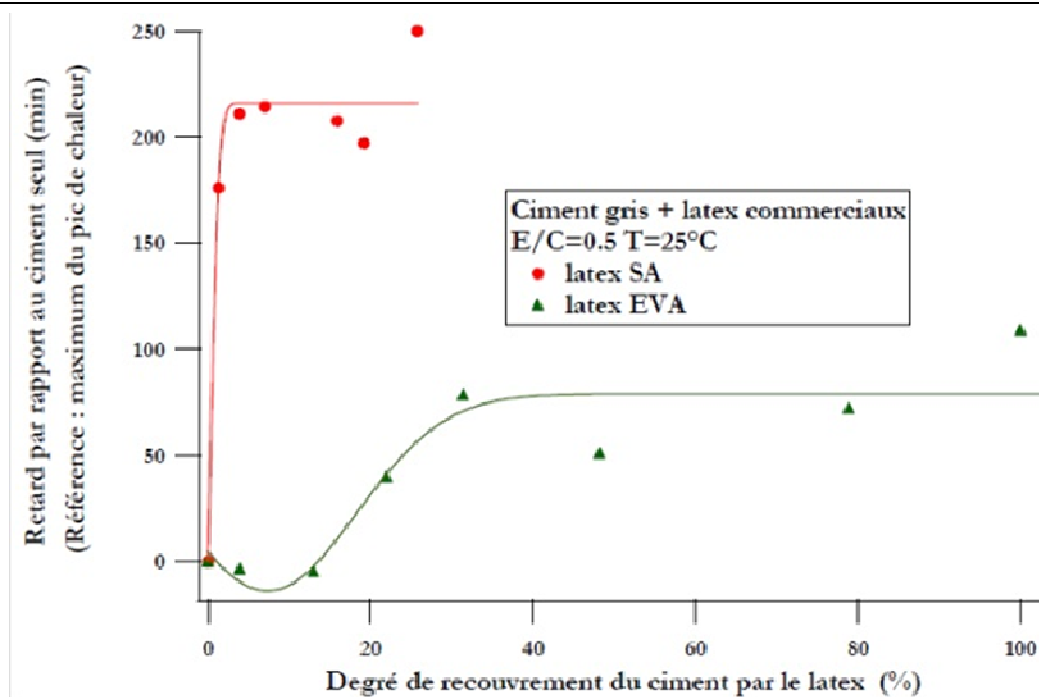


Figure VI-2 : Retard de prise du ciment Portland en fonction de la quantité de latex adsorbée (d'après Goto [5])

Le taux de recouvrement du ciment par le latex représente la quantité de latex adsorbée à la surface des grains de ciment par rapport à la quantité de latex introduite à l'origine avec le ciment. La Figure VI-3 présente la quantité de latex adsorbé sur le ciment Portland en fonction de la concentration massique en latex introduit avec le ciment.

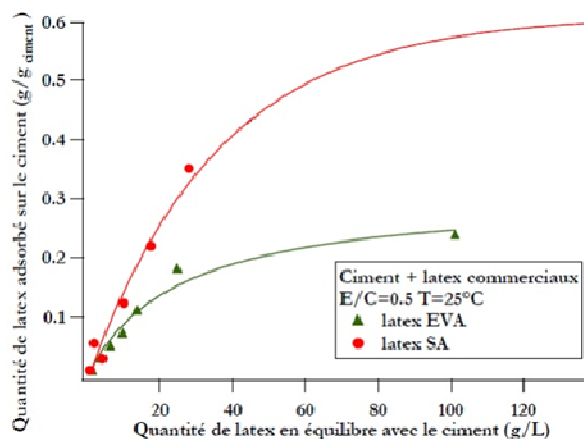


Figure VI-3 : Quantité de latex adsorbé à la surface des grains de ciment Portland en fonction de la quantité de latex (d'après Goto [5])

Des essais d'absorption de latex sur le MgO, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau VI-1, ont été réalisés [5]. La Figure VI-4 présente les résultats pour les latex SA et EVA. Nous constatons que l'adsorption des latex sur le MgO est supérieure à celle sur le ciment Portland. La bonne adsorption du latex sur le MgO permet donc d'envisager

l'utilisation de ces latex pour retarder la prise du ciment phosphomagnésien, avec un effet similaire à celui de l'ajout de latex sur le ciment Portland.

Tableau VI-1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de magnésium utilisé pour l'adsorption de latex

Surface Blaine (m ² /g)	Diamètre médian (µm)	Perte au feu (%wt)	Caractéristique	Composition chimique			
				Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
0,22 à 0,32	10	0,25	Hard Burned	0,25%	0,9%	0,4%	98%

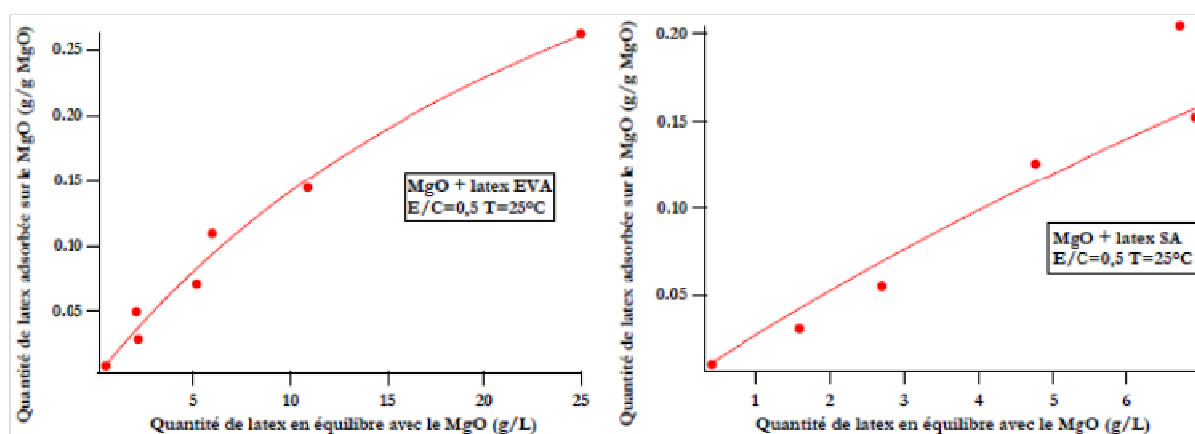


Figure VI-4 : Quantité de latex adsorbé à la surface des grains de MgO en fonction de la quantité de latex (d'après Goto [5])

I.2 Influence du latex sur le temps de prise des ciments phosphomagnésiens

Pour mesurer l'impact du latex sur le temps de prise nous avons utilisé des latex commerciaux de la société Akzonobel, le FX2320 (latex EVA) et le FX7000 (latex SA) (cf. Chapitre II partie I.2.4). Les latex se présentent sous la forme d'une poudre blanche que nous avons préalablement dispersée dans l'eau utilisée pour le gâchage du ciment phosphomagnésien.

Les pâtes de ciment ont été réalisées avec des rapports massiques latex sur ciment de : 2%, 5% et 7%. La Figure VI-5 présente le temps de prise des pâtes de ciment en fonction du type et de la quantité de latex ajoutée.

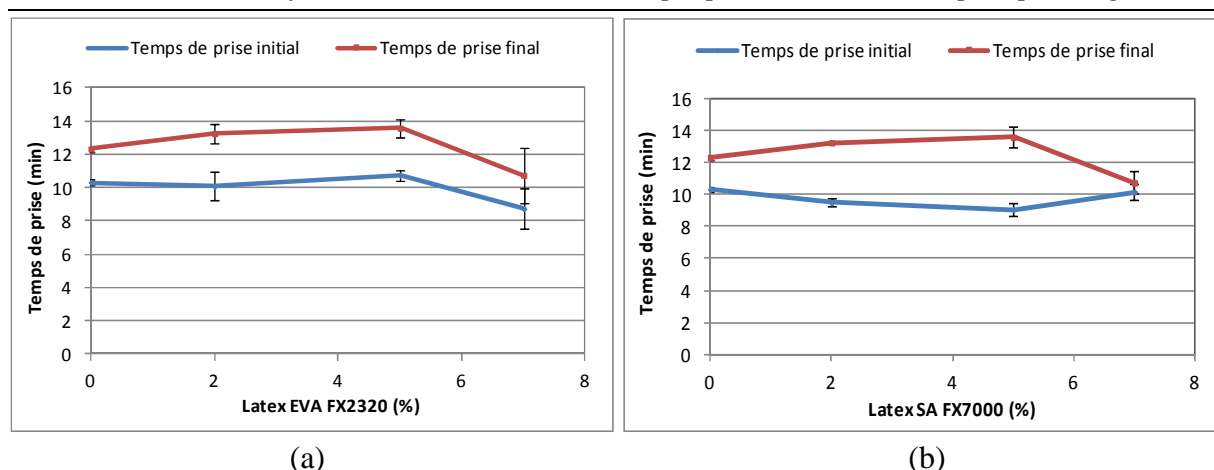


Figure VI-5 : Temps de prise en fonction de la quantité de latex introduite dans la pâte pour le latex EVA (a) et pour le latex SA (b)

L'addition de latex n'a aucun effet significatif sur les temps de prise initiaux et finaux du ciment phosphomagnésien. Cela signifie qu'il n'y a pas de formation d'un film de polymère à la surface des grains de MgO avant la prise du ciment phosphomagnésien.

Nous avons vu que deux paramètres contrôlent la filmification : la température et le temps d'évaporation de l'eau. Sachant que les TMFF pour le FX2320 et le FX7000 sont respectivement de 3°C et de 0°C, la non-formation d'un film à la surface des grains de MgO ne peut être imputable qu'à un temps d'évaporation de l'eau trop court. En effet, le ciment phosphomagnésien est réalisé avec un rapport E/C = 0,20 ce qui est faible comparé à ceux utilisés pour les ciments Portland. De plus, la cinétique de la réaction, et donc de consommation de l'eau, est très élevée.

La cinétique d'évaporation de l'eau influe sur la structure du réseau compact formé par les particules. Pursey et al. [9] ont constaté qu'une évaporation trop rapide de l'eau entraîne des défauts dans la structure du film de latex. Le réseau de particules colloïdales est alors très désordonné et entraîne la formation d'un film de mauvaise qualité, présentant beaucoup de défauts.

Dans le cas d'un ciment phosphomagnésien, la consommation de l'eau est très rapide et le latex ne va pas former de réseau compact à la surface des grains de MgO. Il n'y aura donc pas présence à la surface des grains d'un film continu de latex et il n'y aura donc pas d'effet retardant. L'addition de latex en tant que retardateur de prise du ciment phosphomagnésien s'avère donc inefficace.

II. Influence de l'addition de sable sur les propriétés des ciments phosphomagnésiens

Afin de retarder la prise des ciments phosphomagnésiens, l'ajout d'un filler a été étudié. Le choix du filler s'est porté sur un sable siliceux pur à 99% possédant un d_{50} de 248 μm et une dispersion granulométrique faible (cf. Chapitre II partie I.2.2).

Nous avons souhaité observer l'impact de trois rapports massiques S/C : $S/C = 0,5$, $S/C = 1$ et $S/C = 1,5$. Cependant, l'ajout du sable dans la pâte rend difficile le malaxage de cette dernière dès le rapport $S/C = 0,5$ et le mélange n'est pas homogène. Il a donc été décidé d'augmenter le rapport E/C à 0,30 afin d'obtenir une pâte aisément malaxable et homogène pour tous les rapports S/C.

Le mortier est donc réalisé avec un rapport molaire Mg/P = 5, un rapport massique E/C = 0,30 et 3% de borax. Le sable est ajouté avec les matières sèches dans le bol du malaxeur avant l'ajout de l'eau, la séquence de malaxage reste inchangée (Cf. Chapitre II).

II.1 Influence de la compacité virtuelle du mortier sur la résistance en compression

La Figure VI-6 présente l'évolution au cours du temps des résistances en compression des mortiers. Les essais de résistance en compression sur les mortiers présentent un optimum (41 MPa à 35 jours) pour le rapport massique $S/C = 1$. Quant aux résistances en compression obtenues pour les rapports $S/C = 0,5$ et $S/C = 1,5$, elles sont du même ordre, respectivement 33,5 et 33 MPa à 35 jours.

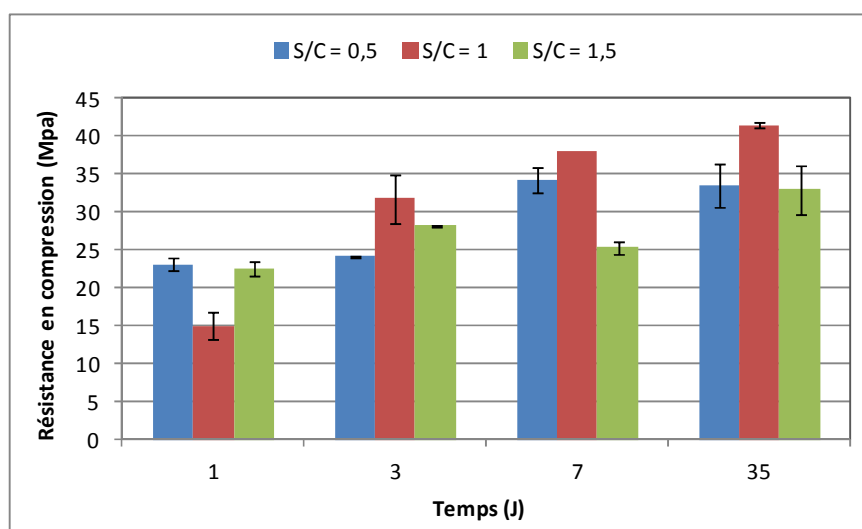


Figure VI-6 : Evolution au cours du temps des résistances en compression des mortiers réalisés avec différents rapports S/C

L'ajout d'un sable d'une granulométrie différente de celle du ciment entraîne une modification de la compacité du mélange granulaire sable et ciment. Nous avons donc calculé la compacité virtuelle du mélange granulaire afin de déterminer l'influence de l'ajout de sable sur ce paramètre.

Pour cela nous avons supposé notre mélange comme étant un mélange binaire ne comprenant que le sable et le MgO. Par ailleurs, les diagrammes de DRX des mortiers (annexe VI-1) ne reportent pas la présence KH_2PO_4 ou seulement à l'état de traces à l'issue de la réaction, ce qui signifie que la quasi-totalité du KH_2PO_4 a été consommée durant la réaction. Les grains de MgO et les grains de sable sont supposés sphériques et possédant, après compactage, une compacité aléatoire de 0,64 [10]. D'après les courbes granulométriques, obtenues par granulométrie laser et présentées dans la Figure VI-7, nous avons considéré que la condition suivante était remplie :

$$D_{\text{sable}} \gg D_{\text{MgO}} \quad (\text{VI-1})$$

Avec D_{sable} = diamètre des particules de sable

Et D_{MgO} = diamètre des particules de MgO

Ce qui permet de prendre l'hypothèse que le mélange sable et MgO est un mélange binaire sans interaction.

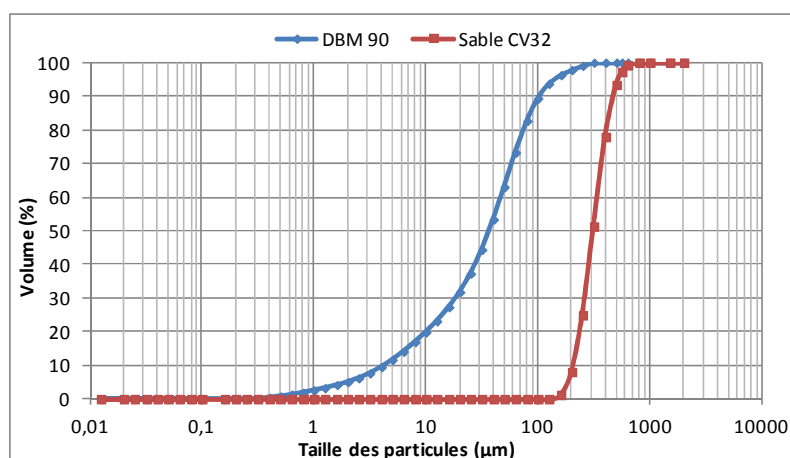


Figure VI-7 : Distribution granulométrique du MgO (DBM 90) et du sable (CV32)

À partir des équations présentées par De Larrard pour le cas d'un mélange binaire sans interaction [11] (équations VII-2 à VII-3), il est possible de calculer l'évolution de la compacité en fonction de la proportion des grains de sable (cf. Figure VI-8).

Cas des gros grains dominant (sable) :

$$\gamma = \beta_1 / (1 - y_2) \quad (\text{VI-2})$$

Avec : γ = la compacité

β_1 = la compacité résiduelle du sable

y_2 = la proportion volumique du MgO dans le mélange

Cas des petits grains dominant (MgO) :

$$\gamma = \beta_2 / (1 - (1 - \beta_2)y_1) \quad (\text{VI-3})$$

Avec : γ = la compacité

β_2 = la compacité résiduelle du MgO

y_1 = la proportion volumique du sable dans le mélange

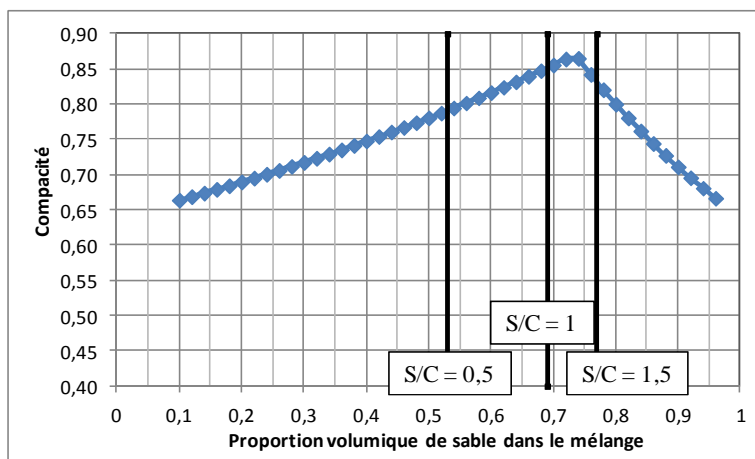


Figure VI-8 : Evolution de la compacité virtuelle en fonction de la proportion de sable dans le mélange sable + MgO

D'après la Figure VI-8, il y a un optimum de la compacité virtuelle théorique du mélange sable + MgO pour une proportion volumique de sable de 0,73.

Le Tableau VI-2 présente les proportions volumiques de sable et la compacité virtuelle, correspondant aux différents rapports massiques sable sur ciment. En considérant les trois rapports S/C étudiés, le rapport massique S/C = 1 est le plus proche de l'optimum de compacité théorique du mélange sable et MgO.

Tableau VI-2 : Proportion volumique de sable et compacité virtuelle du mélange en fonction des rapports massiques sable sur ciment

Rapport S/C	S/C = 0,5	S/C = 1	S/C = 1,5
% vol. de sable	0,53	0,69	0,77
Compacité virtuelle	0,79	0,85	0,83

Les résultats observés sur les résistances en compression peuvent être expliqués par un empilement granulaire plus compact. Ce qui signifie une porosité plus faible, pour le rapport S/C = 1, ce qui va améliorer la résistance en compression.

À partir des analyses thermogravimétriques (Figure VI-9), la quantité de k-struvite dans les mortiers a pu être calculée, les résultats sont présentés dans le Tableau VI-3.

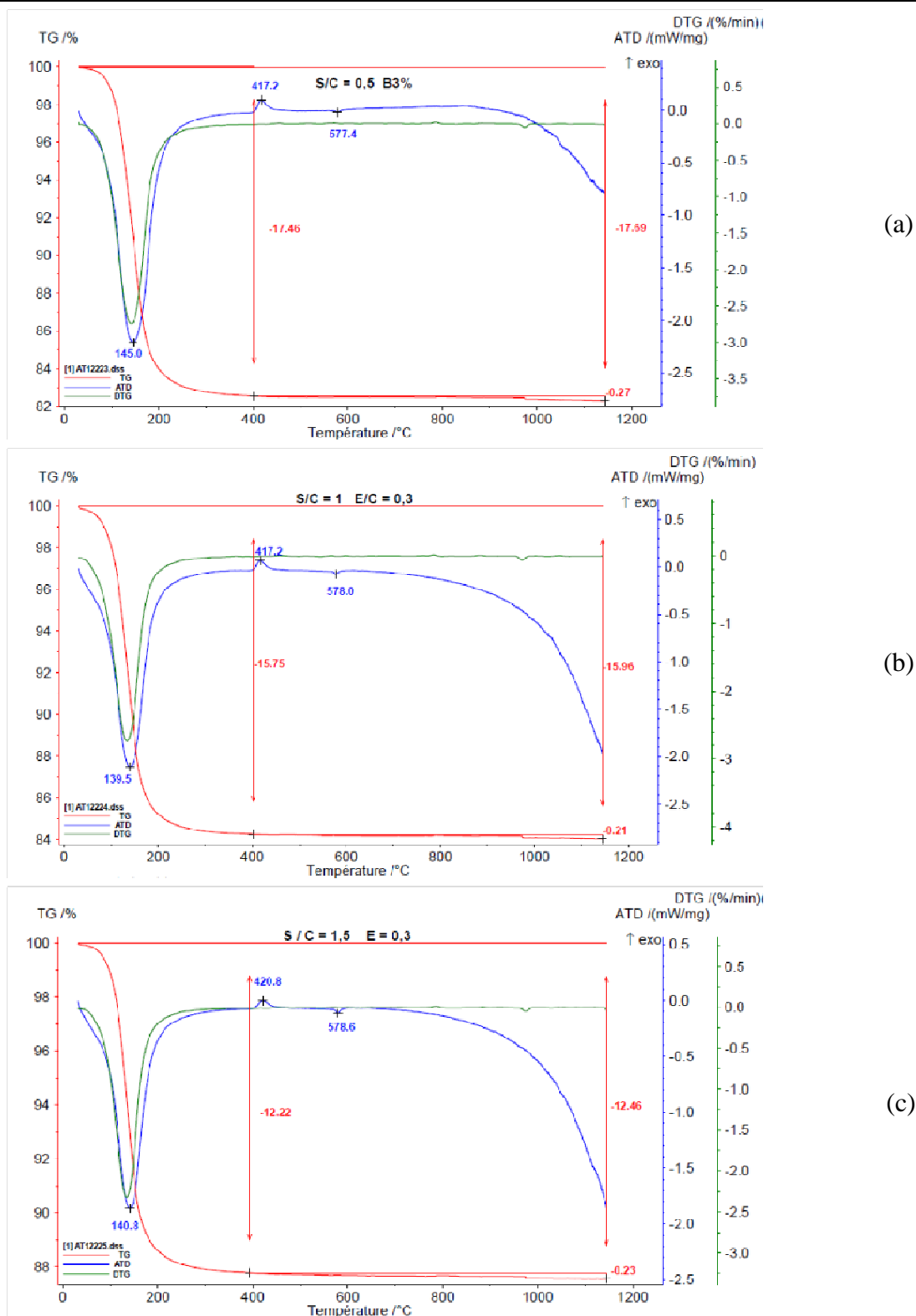


Figure VI-9 : Analyses ATD/ATG des mortiers réalisés avec un rapport massique S/C = 0,5 (a), S/C = 1 (b) et S/C = 1,5 (c)

Tableau VI-3 : Calcul de la quantité de k-struvite présente dans le ciment pour les mortiers réalisés avec différents rapports S/C (échéance 28 jours)

S/C	k-struvite (% wt)	Masse de ciment phosphomagnésien dans 100 g de mortier (g)	k-struvite pour 100 g de ciment (% wt)
0,5	17,46	66,67	26,19
1	15,75	50	31,5 (+20%)
1,5	12,22	40	30,55 (+16%)

On note que, pour une même quantité de ciment phosphomagnésien il se forme respectivement 20% et 16% de k-struvite en plus au sein de mortiers possédant un rapport massique S/C = 1 et S/C = 1,5 par rapport au mortier possédant un rapport S/C = 0,5. Les mortiers possédant la compacité la plus importante (cf. Tableau VI-2) sont ceux qui ont formé le plus de k-struvite. La formation d'une quantité plus importante de liant est susceptible d'améliorer les résistances en compression.

II.2 Influence du rapport S/C sur le temps de prise

La Figure VI-10 présente l'influence du rapport massique sable sur ciment sur le temps de prise d'un mortier à base de ciment phosphomagnésien.

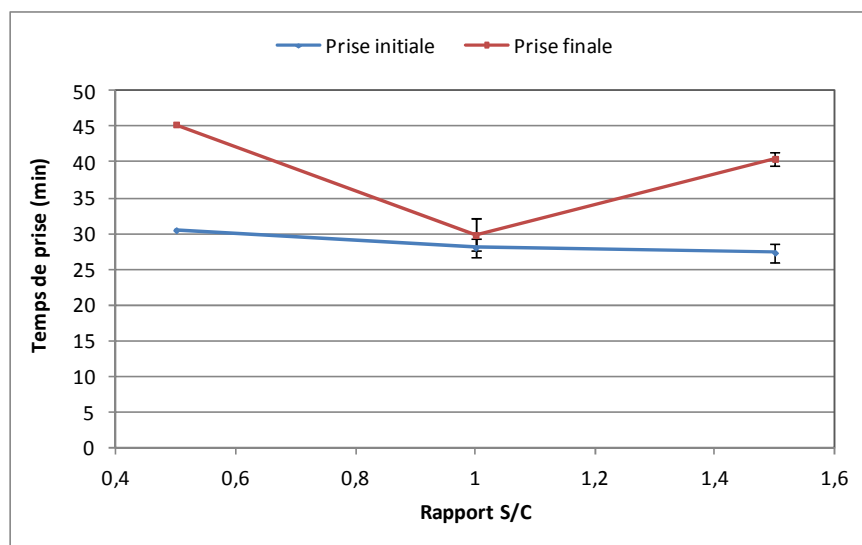


Figure VI-10 : Temps de prise en fonction du rapport S/C

Le temps de prise initial du mortier reste inchangé, que ce soit pour un rapport massique S/C = 0,5 ou S/C = 1,5. Cela vient en grande partie du fait que les rapports S/C sont proches les uns des autres. En effet, d'après le Tableau VI-4, le temps de prise augmente avec la quantité de sable, les réactifs sont plus « dilués » : il y a moins de réactifs dans la pâte de ciment et leur mise en contact est gênée par la présence du sable.

Tableau VI-4 : Temps de prise initial et final en fonction du rapport massique S/C

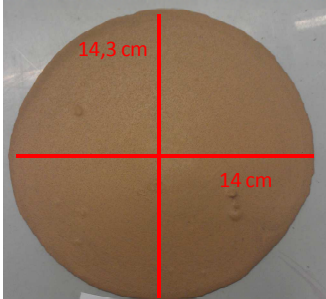
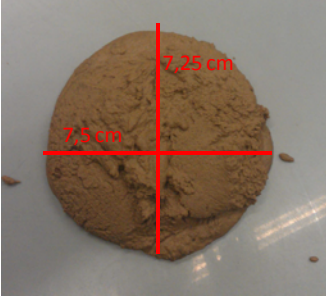
S/C	0,2	0,5	1,0	1,5	8,5
Prise initiale	22,0	30,5	28,0	27,3	128,0
Prise finale	46,0	45,3	29,8	40,5	128,0

L'inflexion observée sur la courbe de temps de prise final pour le rapport S/C = 1 semble être liée à la compacité du mortier. En effet, plus la densité de population solide est importante moins il est nécessaire de former d'hydrates pour créer des ponts entre les solides, la prise finale du mortier sera accélérée par rapport au rapport S/C = 0,5 et S/C = 1,5.

II.3 Influence du sable sur l'ouvrabilité

Le Tableau VI-5 présente les caractéristiques des mortiers en fonction de la quantité de sable.

Tableau VI-5 : Caractéristiques d'étalement du mortier en fonction du rapport massique S/C

Rapport massique S/C	Diamètre moyen d'étalement (m)	Contrainte seuil τ_0 (Pa)	Photographie des échantillons
S/C = 0,5	0,141	574,10	
S/C = 1	0,073	/	
S/C = 1,5	Non mesurable.	Non mesurable	/

On constate qu'à partir d'un rapport massique S/C = 1, les limites de l'essai de détermination de la contrainte seuil τ_0 à l'aide d'un simple essai d'étalement de la pâte sont atteintes. En effet, la hauteur de la galette n'est plus négligeable devant le rayon ($H \approx R$) et l'essai d'étalement simple ne permet plus de décrire la contrainte seuil du mortier.

Seul le mortier réalisé avec $S/C = 0,5$ est caractérisable par cette méthode. Sa contrainte seuil est plus élevée que celle des pâtes.

II.4 Influence du rapport S/C sur la chaleur dégagée

La Figure VI-11 présente la courbe de chaleur cumulée rapportée à la masse totale du mortier. L'augmentation de la quantité de sable dans le mortier réduit efficacement la chaleur dégagée, et, de manière logique, moins il y a de ciment et moins la chaleur dégagée par le mortier est importante.

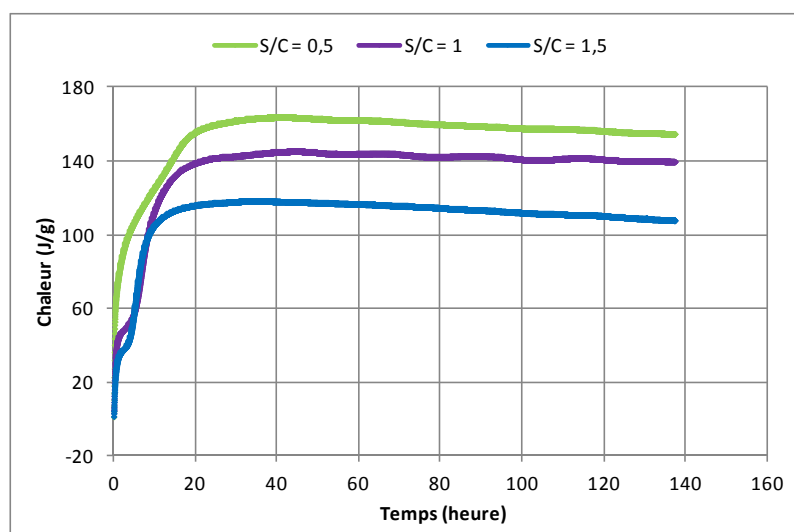


Figure VI-11 : Chaleur cumulée rapportée à la masse de mortier

La Figure VI-12 présente la chaleur cumulée rapportée uniquement à la masse de ciment au sein des mortiers et les valeurs numériques sont données dans le Tableau VI-6. Le ciment dégage plus de chaleur au sein des mortiers réalisés avec des rapports $S/C = 1$ et $1,5$, soit respectivement 20% et 16% de plus que pour le mortier réalisé avec le rapport $S/C = 0,5$. Ces résultats viennent confirmer nos observations quant à la formation plus importante de k-struvite pour une même quantité de ciment lorsque le rapport S/C est plus importante (cf. Tableau VI-3).

Le pic de chaleur peut donc bien être attribué à la formation de la k-struvite comme le confirme les diagrammes de DRX présentée en annexes VI-1.

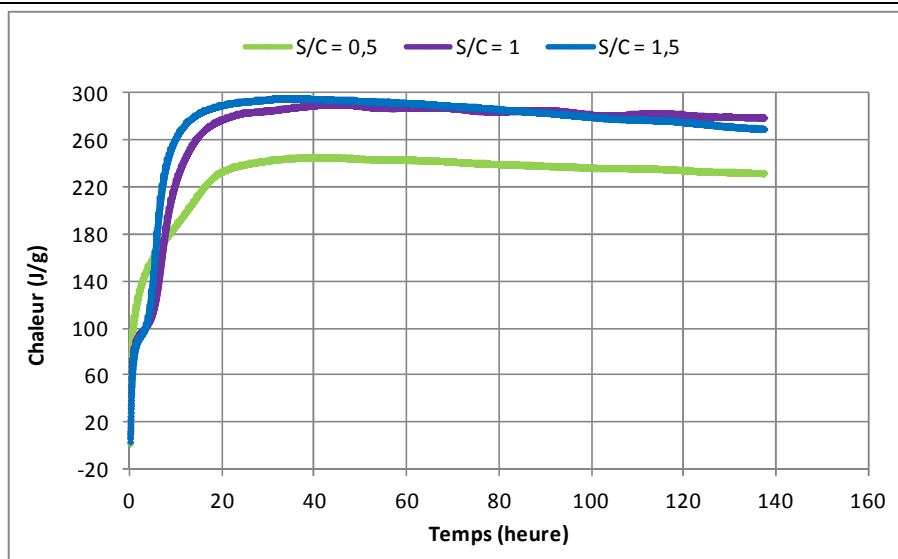


Figure VI-12 : Chaleur cumulée dégagée rapportée à la masse de ciment

Tableau VI-6 : Chaleur cumulée dégagée au bout de 135h par le ciment

Rapport S/C	S/C = 0,5	S/C = 1	S/C = 1,5
Chaleur cumulée (J/g)	232	279	270

II.5 Conclusions sur l'influence de l'addition de sable

L'existence d'un rapport « optimal » S/C dépend principalement de la compacité des mortiers ainsi formés. L'influence du sable sur la résistance en compression est liée au fait qu'il influence la compacité du mortier. Une approche par empilement granulaire permet de déterminer un rapport de fillers et de ciment optimal en termes de résistance en compression.

Le temps de prise est sensible à l'augmentation du rapport S/C, un rapport S/C élevé retarde la prise du mortier.

De plus, l'utilisation d'un tel mortier possède un autre avantage : son coût. A l'échelle industrielle, il n'est pas envisageable d'utiliser une pâte seule de ciment phosphomagnésien en raison de son coût important. Le coût d'un liant phosphomagnésien est estimé au triple de celui d'un liant Portland classique. Il est donc nécessaire de former un mortier pour une utilisation à grande échelle.

III. Influence de l'addition de cendres volantes sur les propriétés des ciments phosphomagnésiens

L'utilisation des cendres volantes dans les ciments phosphomagnésiens a fait l'objet d'un certain nombre d'études ([12], [13], [14]). D'après les observations de Ding et Li et de Yang

et Wu ([12], [13]), la substitution du ciment par des cendres volantes de classe F n'entraîne aucun retard sur le temps de prise tandis que Li et Chen [14] observent le comportement inverse sans pour autant l'expliquer.

Une influence notable de la substitution du ciment par les cendres volantes (CV) est une amélioration de la résistance en compression des mortiers. Les études rapportent une amélioration des résistances en compression, ainsi qu'un rapport de substitution optimal pour lequel la résistance en compression est maximale (cf. Tableau VI-7). Ce rapport optimal dépend du type de cendres volantes et du ciment phosphomagnésien utilisés.

Tableau VI-7 : Récapitulatif des rapports de substitutions optimaux, en termes de résistance en compression, rapportés dans la littérature

Auteurs	Formulation	Rapport massique de substitution optimal du ciment par des CV vis-à-vis de la résistance en compression
Ding et Li [12]	CV classe F, Mg/P = 4, E/L = 0,17, borax/ciment = 4%	40%
Yang et Wu [13]	CV classe F, Mg/P = 4, E/C = 0,10, borax/ciment = 4,4%	7,5%
Yue et Bing [14]	CV classe C, Mg/P = inconnu, E/C = 0,18	50%

Cette amélioration de la résistance en compression est liée, selon Ding et Li [12], à deux effets. Le premier est un effet physique, lié au remplissage des pores par les cendres volantes. La porosité est minimale pour un pourcentage donné de cendres volantes ce qui contribue à l'amélioration des résistances en compression. Le deuxième effet des cendres volantes est chimique. Ding et Li [12] constatent qu'il y a formation d'un gel contenant du magnésium, du silicium et de l'aluminium à l'interface entre les cendres volantes et le ciment. D'après les auteurs, ce gel renforce le lien entre la matrice cimentaire et les cendres volantes, ce qui a pour conséquence d'améliorer la résistance en compression. Pour Li et Chen [14], l'amélioration des résistances en compression est liée à la réaction des cendres volantes et du KH_2PO_4 qui forme un liant amorphe contenant CaO, P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO et K_2O .

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'influence de la substitution d'une partie du ciment phosphomagnésien par des cendres volantes et à leur impact sur les propriétés de la pâte de ciment. Les cendres de volantes choisies sont des cendres volantes de classe F contenant une faible proportion de CaO. (cf. Chapitre II partie I.2.3). Les cendres volantes sont ajoutées en substitution du ciment. Le MgO, le KH_2PO_4 , et les CV forment le liant (L). Le rapport massique eau sur liant (E/L) est fixé à 0,20. Ce choix est fait, car les cendres volantes sont hydrophiles et vont absorber entre 20 et 25% de leur masse en eau [15]. Aussi le

rapport E/L = 0,20 permet donc de maintenir un rapport E/C de 0,20 une fois l'eau absorbée par les cendres volantes (cf. Tableau VI-8).

Tableau VI-8 : Formulation des ciments phosphomagnésiens pour différents taux de substitution des cendres volantes (pour 100 grammes de ciment)

Taux de substitutions massique des cendres volantes (%)	Rapport massique E/L	Quantité de ciment dans le mélange (g)	Quantité de cendres volantes dans le mélange (g)	Quantité d'eau absorbée par les cendres volantes (g)	Quantité d'eau disponible pour le ciment (g)
0	0,20	100	0	0	20
10	0,20	90	10	2	18
20	0,20	80	20	4	16
30	0,20	70	30	6	14
40	0,20	60	40	8	12
50	0,20	50	50	10	10

III.1 Influence des cendres volantes sur les résistances en compression

D'après Ding et Li [12] et Li et Chen [14] les résistances en compression augmentent jusqu'à un certain taux de substitution optimal (Figure VI-13).

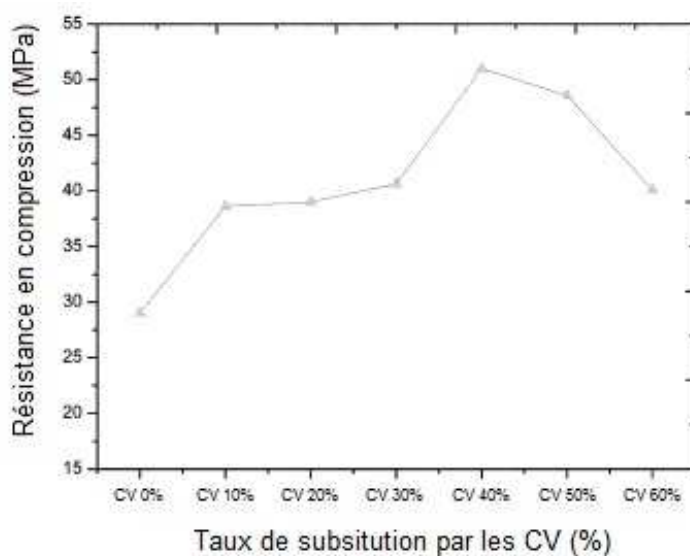


Figure VI-13 : Effets des cendres volantes sur la résistance en compression à 28 jours (selon Ding et Li [12])

III.1.1 Influence de la compacité sur les résistances en compression

L'effet de remplissage des pores, correspond à une amélioration de la compacité du béton ce qui va augmenter les résistances en compression comme nous l'avons vu précédemment dans la partie II.1 avec l'ajout de sable. L'amélioration de la compacité du béton par l'optimisation du squelette granulaire est quelque chose de bien connu dans les ciments Portland, il s'agit d'une des raisons de l'amélioration des résistances en compression des BHP par rapport à un béton classique [16].

Dans le cas de Ding et Li [12], la taille des grains de MgO est supérieure à celle des cendres volantes (Figure VI-14). Il existe un empilement granulaire au sein duquel les cendres volantes vont pouvoir remplir les espaces entre les grains de MgO.

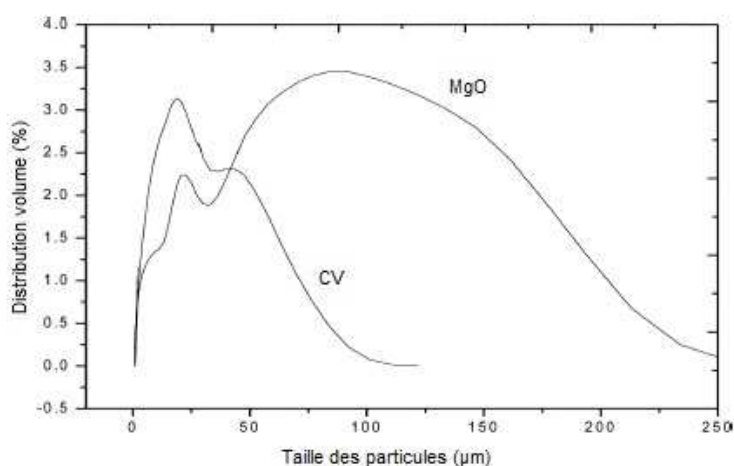


Figure VI-14 : Distribution granulométrique des cendres volantes et du MgO [12]

Dans notre cas, nous souhaitons étudier l'influence de l'effet « chimique » des cendres volantes sur les résistances en compression sans nous préoccuper de l'effet de la compacité du mélange cendres volantes et ciment. Nous avons donc choisi une cendre volante avec une granulométrie similaire au MgO de façon à s'affranchir de l'effet de la compacité et d'isoler l'effet chimique des cendres volantes. La Figure VI-15 et le Tableau VI-9 compare les distributions granulométriques des cendres volantes et du MgO obtenues par granulométrie laser.

Tableau VI-9 : Comparaison des diamètres remarquables pour le MgO et les cendres volantes

	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
MgO	4,22	36,75	102,65
CV	2,60	21,93	93,04

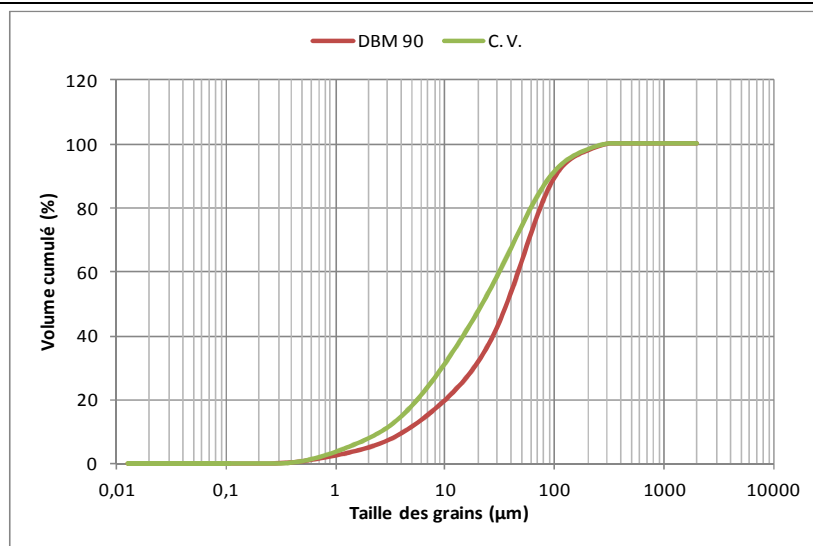


Figure VI-15 : Distribution granulométrique pour le MgO (DBM90) et les cendres volantes

La Figure VI-16 présente la porosité des pâtes de ciment en fonction du taux de remplacement du ciment par des cendres volantes. La porosité est constante (environ 40%) et cela confirme qu'il n'y a pas d'optimum de compacité dans nos mélanges de ciment et de cendres volantes.

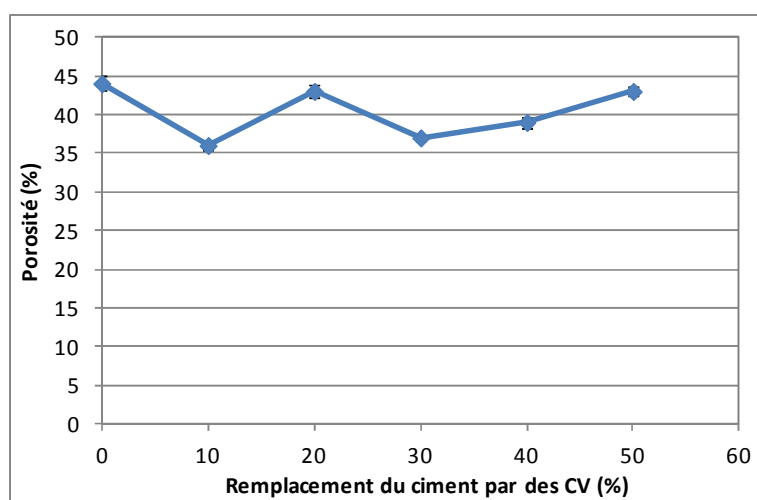


Figure VI-16 : Evolution de la porosité en fonction de la substitution du ciment par les cendres volantes

III.1.2 Influence de l'effet « chimique » sur les résistances en compression

III.1.2.1 Mise en évidence de l'effet chimique des cendres volantes

À partir des images réalisées au microscope électronique à balayage (MEB), la présence d'un gel amorphe formé autour des cendres volantes a été mise en évidence (Figure VI-17).

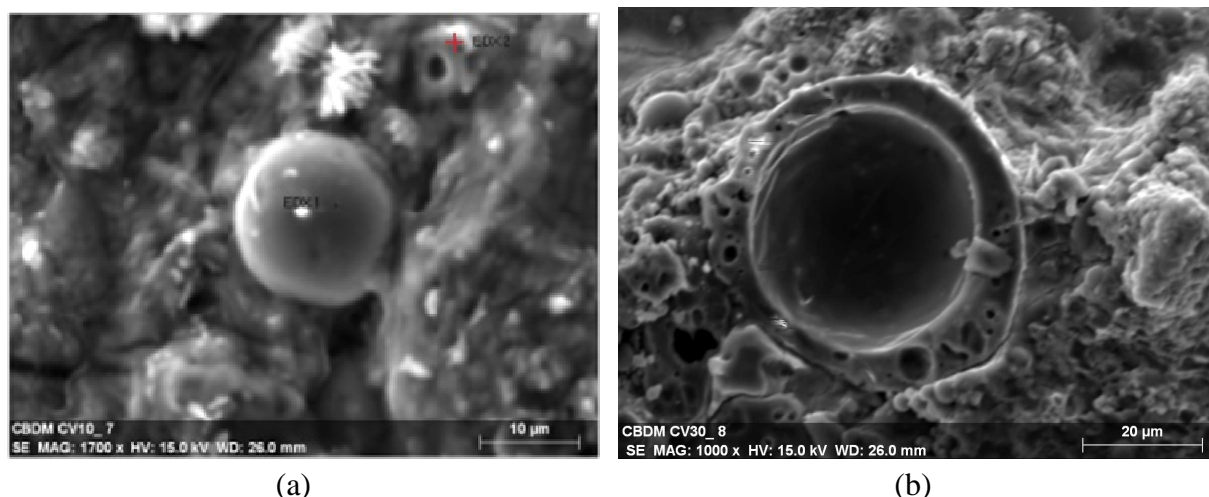


Figure VI-17 : Images MEB d'une cendre volante prise dans un gel (a) et du gel formé à l'interface entre une cendre volante et le ciment (b)

Le gel formé à l'interface entre le ciment phosphomagnésien et les cendres volantes a pu être analysé à l'aide d'une sonde EDX. La Figure VI-18 présente l'analyse EDX de la zone marquée d'une croix rouge dans la Figure VI-17a.

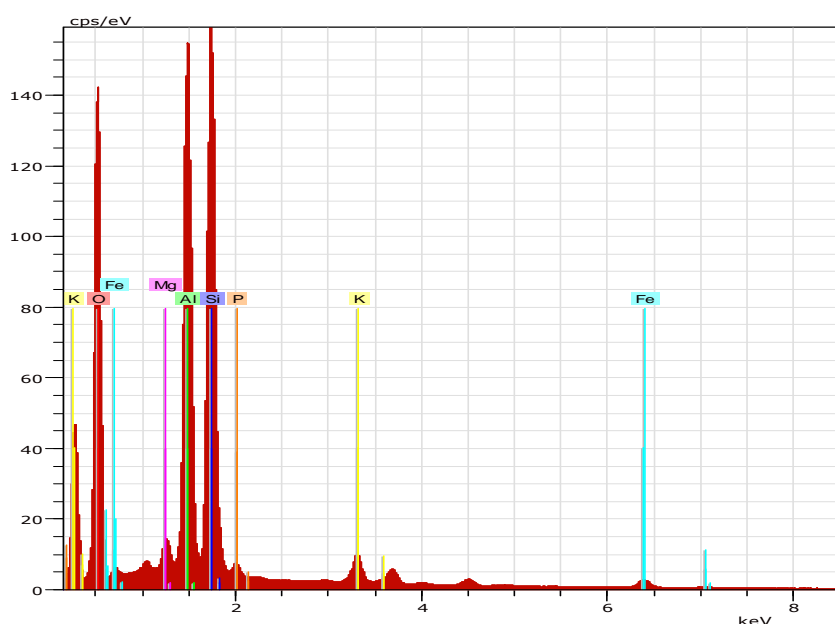


Figure VI-18 : Analyse élémentaire par EDX du gel amorphe formé autour des cendres volantes

Le gel qui se forme autour des cendres volantes contient majoritairement les éléments Al et Si, ainsi que Mg, Fe, K et P. Les analyses EDX confirment que le gel observé dans notre ciment est de nature chimique similaire à celle du gel observé par Li et Chen [14] et par Ding et Li [12].

Des gels à base d'aluminosilicate et d'acide phosphorique sont à l'origine d'une grande variété de ciment dentaire ([17], [18]). De plus à partir d'un mélange d'acide phosphorique et

d'alumine, Kingery [19] et Bothe et al. [20] ont rapporté la formation de berlinite (AlPO_4) qui est la phase liante des ciments au phosphate d'aluminium. L'action du KH_2PO_4 sur les cendres volantes forme donc un gel à base d'aluminium, de silicium, de phosphate et de magnésium, chimiquement proche de certains types de ciments dentaires et possédant des propriétés liantes.

D'après la littérature [15–17], ce gel possède des propriétés liantes qui assurent la cohésion des cendres volantes et du ciment phosphomagnésien et qui sont susceptibles d'améliorer les résistances en compression du ciment.

III.1.2.2 Evolution des résistances en compression

La Figure VI-19 présente les résistances en compression à différentes échéances en fonction du taux de substitutions du ciment par les cendres volantes. Les résistances en compression diminuent au fur et à mesure que le taux de substitution augmente.

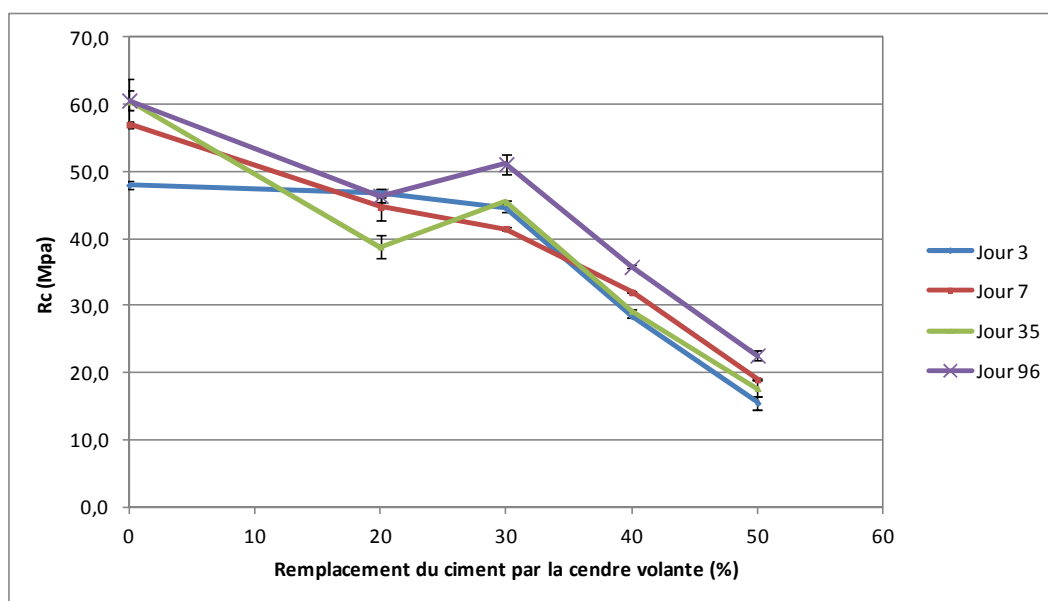


Figure VI-19 : Résistance en compression en fonction du taux de substitution du ciment phosphomagnésien par les cendres volantes

Malgré la formation d'un gel avec des propriétés cimentaires, les résistances en compression diminuent. Il est donc possible que ce gel n'ait pas des propriétés mécaniques aussi élevées que la k-struvite. En effet, Charfi et al. [118] à partir d'un mélange de métakaolin et de KH_2PO_4 , forment un liant en partie amorphe à base de berlinite (AlPO_4), de di-hydrogénophosphate d'aluminium ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) et de leucite (KAlSi_2O_6). La résistance en compression du matériau est de 23 MPa, ce qui est beaucoup plus faible que les résistances des ciments phosphomagnésiens. De même, Wagh [21] rapporte une résistance en compression comprise entre 31 et 70 MPa en fonction des formulations des ciments au phosphate d'aluminium, tandis qu'il rapporte une résistance en compression comprise entre

55 et 80 MPa en fonction des formulations de ciments phosphomagnésiens à base de k-struvite. Les liants à base de phosphate d'aluminium semblent donc avoir des résistances en compression plus faibles que les liants à base de k-struvite.

Ding et Li [12] prêtent au gel formé à l'interface entre les cendres volantes et le ciment, une capacité à améliorer les résistances en compression. En effet dans le cas de Ding et Li, le gel va contribuer à combler la porosité des grains du ciment (Figure VI-20a) et donc améliorer la résistance en compression. Tandis que dans notre cas, le gel lie simplement les cendres volantes à la matrice cimentaire (Figure VI-20b) et aucune amélioration des résistances en compression n'a pu être observée.

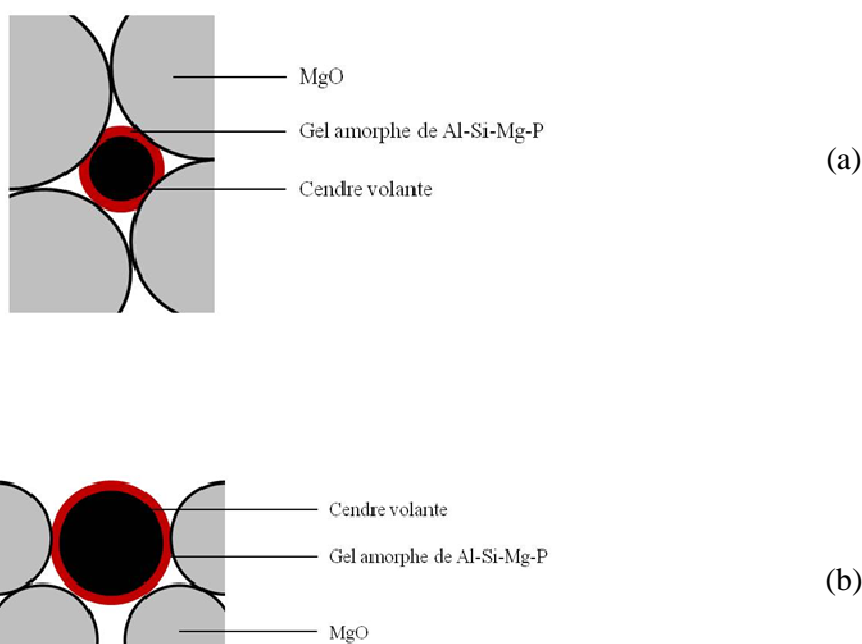


Figure VI-20 : Schéma d'une cendre volante dans le ciment phosphomagnésien dans le cas de Ding et Li (a), dans notre cas (b)

III.2 Influence de l'addition de cendres volantes sur le temps de prise

La Figure VI-21 présente l'évolution du temps de prise en fonction du taux de substitution du ciment par les cendres volantes. Les temps de prise initiaux et finaux augmentent avec le taux de substitution du ciment par les cendres volantes.

L'augmentation du temps de prise lors de l'ajout d'un filler est liée à un effet de « dilution » du ciment phosphomagnésien. Soudée [22] ainsi que Li et Chen [14] observent ce

comportement dans les ciments phosphomagnésiens, tout comme Chau et al. [23] et Li et al. [24] lors de l'ajout de cendres volantes dans les ciments à l'oxychlorure de magnésium.

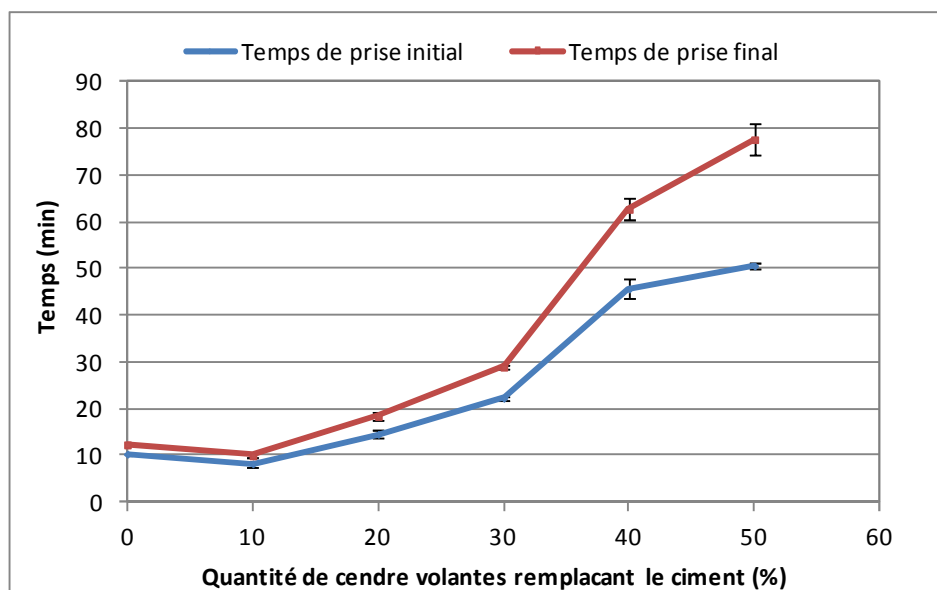


Figure VI-21 : Temps de prise en fonction du taux de remplacement par les cendres volantes (rapport E/C = 0,2 et Mg/P = 5, 3% de borax)

La quantité de ciment diminuant avec l'augmentation du taux de substitution, il y a moins de réactifs dans la pâte de ciment et leur mise en contact est gênée par la présence de cendres volantes.

De plus, la température maximale atteinte par le mélange est plus faible avec l'augmentation du taux de substitution des cendres volantes, comme indiqué dans le Tableau VI-10. La cinétique de prise du ciment phosphomagnésien étant thermodépendante [22], une température maximale atteinte plus faible contribue à une cinétique de prise plus lente.

Tableau VI-10 : Temps de prise initial pour différents taux de substitutions par des cendres volantes

Taux de substitution par les CV (%)	0	20	40	50
Température atteinte par le ciment	74	71	65	57
Temps prise initial (min)	10	15	45	51

Le retard de prise entraîné par la substitution d'une partie du ciment par des cendres volantes est intéressant du point de vue d'une utilisation industrielle. Un taux de substitution de 40% ou 50% permet au matériau d'obtenir un temps de prise suffisamment long.

III.3 Influence de l'addition de cendres volantes sur la chaleur dégagée

La Figure VI-22 présente la chaleur cumulée, rapportée à la masse totale de l'échantillon (cendres volantes + ciments). Comme prévu, la chaleur dégagée est plus faible au fur et à mesure que les cendres volantes sont substituées au ciment (cf. Tableau VI-11).

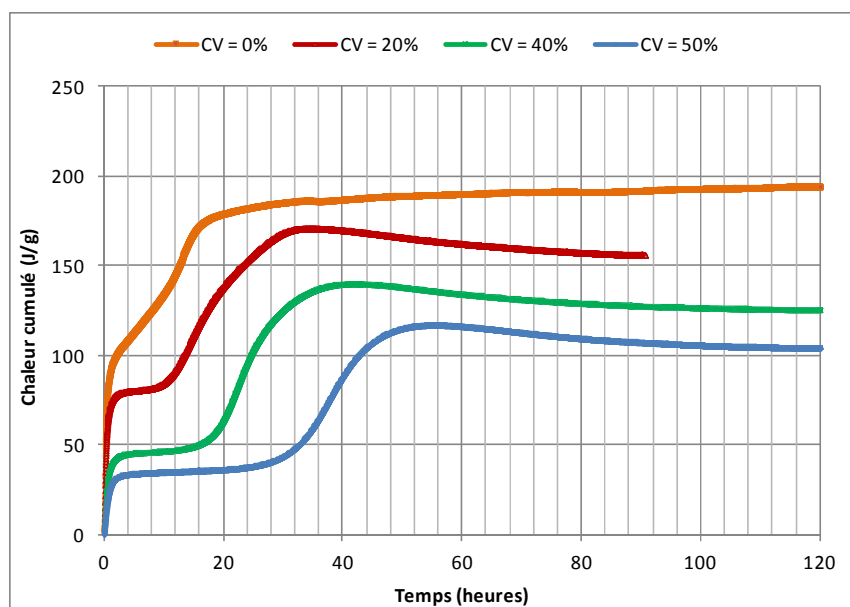


Figure VI-22 : Chaleur cumulée en fonction du temps pour différents taux de substitution du ciment par des cendres volantes (exprimé en fonction de la masse de liant)

Tableau VI-11 : Chaleur cumulée dégagée à 80 heures rapportées à la masse de liant

Taux de substitution (%)	0	20	40	50
Chaleur cumulée dégagée à 80 heures (J/g)	196	157	129	109

La Figure VI-23 présente la chaleur cumulée rapportée à la masse de ciment phosphomagnésien dans l'échantillon. Le premier pic de chaleur est de moins en moins intense au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. La chaleur dégagée dans les premiers instants de la réaction est plus faible. Le second pic est de plus en plus tardif (respectivement à 8h et à 28h pour les taux de substitutions de 20% et 50%) ce qui est lié au retard de prise observé dans la partie précédente.

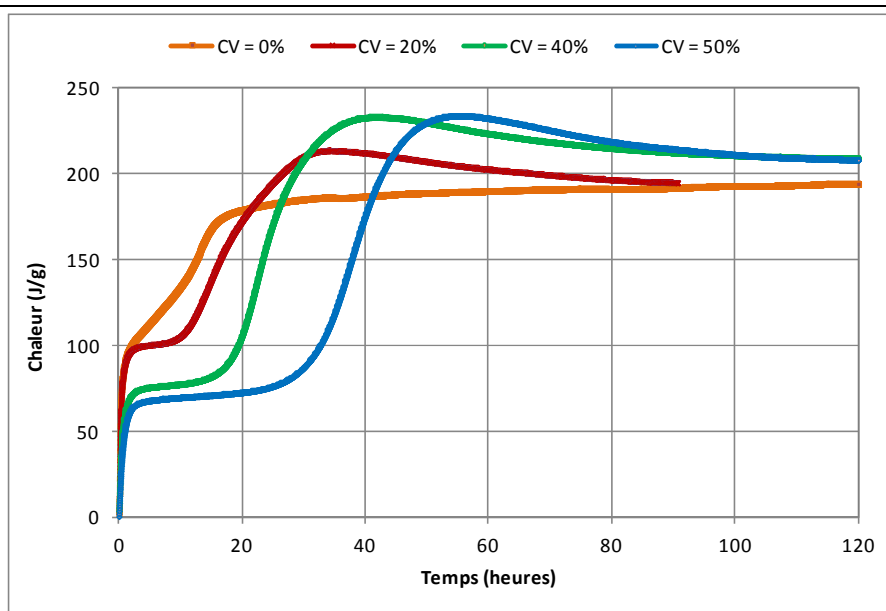


Figure VI-23 : Chaleur cumulée en fonction du temps pour les différents taux de du ciment par les cendres volantes (exprimé en fonction de la masse de ciment)

A partir des analyses thermogravimétriques (données en annexe VI-2), on constate que la seule phase détectée est la k-struvite. De plus, lorsque l'on rapporte la quantité de k-struvite formée à la masse de ciment nous pouvons constater que, pour une même quantité de ciment, il se forme plus de k-struvite. Ce vient confirmer les observations faites sur la Figure VI-23.

De plus, ni les analyses ATG ni les courbes de chaleur ne semblent indiquer la formation du gel à l'interface entre les cendres volantes et le ciment.

Tableau VI-12 : Pertes de masse liées à la k-struvite pour différents taux de substitutions par les cendres volantes

Taux de substitution du ciment par les cendres volantes (%)	0	20	40	50
Perte de masse liée à la k-struvite (%)	21,2	18,8	16,2	14,3
Perte de masse liée à la k-struvite rapportée à la masse de ciment (%)	21,2	23,5	27	28,6

Le Tableau VI-13 présente les phases cristallines détectées (à partir des diagrammes de DRX donnés en annexe VI-3) pour les différentes pâtes de ciments. La seule phase cristalline formée est la k-struvite, qui est présente en tant que phase secondaire dans les ciments (la phase principale étant le MgO). Le KH_2PO_4 est quasi entièrement consommé et il n'est plus détecté qu'à l'état de traces. La mullite, le quartz, la sillimanite, l'hématite et le corundum sont des phases cristallines issues des cendres volantes. Plus le taux de substitution du ciment

par les cendres volantes augmente et plus ces phases sont détectées sur les diagrammes de DRX.

Tableau VI-13 : Phases cristallines détectées sur les diagrammes de DRX des pâtes de ciment à 28 jours (- : absence, Tr : traces, + : présence, ++ : phase secondaire, +++ : phase principale)

Taux de substitution par les CV	MgO	KH ₂ PO ₄	k-struvite	Mullite Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Quartz SiO ₂	Sillimanite Al ₂ SiO ₅	Hematite Fe ₂ O ₃	Corundum Al ₂ O ₃
0%	+++	Tr	++	-	-	-	-	-
20%	+++	Tr	++	Tr	Tr	Tr	Tr	-
40%	+++	Tr	++	+	+	+	+	+
50%	+++	Tr	++	+	+	+	+	+

Le seul produit cristallin formé est la k-struvite, confirmant des observations réalisées précédemment. De plus, il n'y a pas de traces des cristaux liés à une éventuelle efflorescence.

III.4 Conclusion sur l'influence des cendres volantes

L'addition de cendres volantes dans le ciment phosphomagnésien est connue pour augmenter les résistances en compression. Deux phénomènes se déroulent simultanément : l'amélioration de la compacité et la formation d'un gel à l'interface ciment-cendres volantes. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de ce gel sur les résistances en compression en utilisant des cendres volantes d'une granulométrie similaire au MgO. Malgré la formation d'une phase amorphe aux propriétés liantes, les résistances en compression de la pâte de ciment diminuent avec l'augmentation de la substitution du ciment par des cendres volantes. Cela met en évidence, le fait que l'amélioration des résistances en compression lors de l'ajout des cendres volantes est principalement liée à un effet d'amélioration de la compacité.

Plus la quantité de cendres volantes introduites dans la pâte est importante et plus le temps de prise sera important.

Les pâtes de ciments réalisés avec un taux de substitution de 40% possèdent l'avantage d'un temps de prise beaucoup plus important et d'une chaleur dégagée faible.

IV. Conclusions

Nous nous sommes intéressés à l'influence d'additions de latex, de sable siliceux et de cendres volantes sur les paramètres des pâtes de ciment ou des mortiers formés. Les latex présentent la propriété de pouvoir former un film de polymère à la surface des grains de MgO et donc d'inhiber partiellement la réactivité de ce dernier. Cependant, nous n'observons pas

d'effet retardant avec les pâtes de ciment réalisées avec le latex. Le temps étant un paramètre clef lors de la filmification, il est probable que cette dernière n'est pas lieu avant la prise ce qui explique qu'aucun retard de prise ne soit observé. Le latex ne présente donc aucun intérêt en tant que retardateur de prise dans les ciments phosphomagnésiens.

La formation d'un mortier avec du sable siliceux, inerte dans le ciment phosphomagnésien va réduire la quantité de chaleur dégagée, mais aussi entraîner des modifications importantes des propriétés par rapport à la pâte seule.

L'amélioration de la compacité permet aux mortiers d'atteindre une résistance en compression plus importante pour des rapports S/C optimaux dépendant des caractéristiques granulométriques des constituants du mortier. Le temps de prise des mortiers augmente avec l'ajout de sable ce qui les rend plus facilement utilisables dans le cadre d'applications industrielles. De plus, l'avantage de la formulation d'un tel mortier réside dans son coût moins important pour des utilisations à grandes échelles que la pâte de ciment.

La substitution du ciment phosphomagnésien par des cendres volantes entraîne une prise retardée de la pâte de ciment en raison de la « dilution » des réactifs. De plus, nous avons pu déterminer que l'amélioration des résistances en compression généralement observée lors de la substitution du ciment par des cendres volantes est le fait essentiel d'une amélioration de la compacité. En effet bien qu'il se forme un gel possédant des propriétés liantes à l'interface entre le ciment et les cendres volantes aucune amélioration de la résistance en compression n'a pu être observée lors de l'étude de son influence sur les résistances en compression. Les propriétés obtenues lors d'une substitution du ciment par des cendres volantes à hauteur de 40% se révèlent intéressantes, principalement de part le retard de prise.

Références bibliographiques

- [1] CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition, Edited by J. F. Shackelford, W. Alexander, CRC Press 2000, 1948 p.
- [2] F. L. Simescu – « Elaboration des revêtements des phosphates de zinc sur armature à béton. Étude de leur comportement en milieu neutre et alcalin », Thèse INSA Lyon, 2008
- [3] D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, H. Boehni – « Corrosion and protection characteristic of zinc and manganese phosphate coating », Surface and coating technology, Vol.88, 1996, pp.147 – 156
- [4] J.L. Keddie – « Film formation of latex », materials science and engineering, n°21, 1997, pp. 101 – 170
- [5] T. Goto – « Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex », Thèse de l'université Paris VI, 2006, 206 p.
- [6] Y. Ohama – « Polymer-base admixtures », cement and concrete composite, n°20, 1998, pp. 189 – 212
- [7] Z. Su, J.M. Bijen, J.A. Larby – « Influence of polymer modification on hydration of Portland cement », Cement and concrete research, n°21, 1991, pp.535 – 544
- [8] N. Pierre – « Interaction mortier-support : éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier », Thèse de l'université de Toulouse, 2008, p. 206
- [9] P.N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B.J. Ackerson, J.G. Rarity, S.M. Underwood – « Structure of crystals of hard colloidal spheres », Physical review letters, n° 63, 1989, pp. 2753 – 2760
- [10] D. Bideau, A. Hansen – « Disorder and granular media », Elsevier, 1993, 323p.
- [11] F. De Larrard – « Concrete mixture proportioning – A scientific approach », Modern concrete technology series, n°9, E & FN SPON, Londres, 1999, 414 p.
- [12] Z. Ding, Z. Li – « High-early strength magnesium phosphate cement with fly ash », ACI materials journal, n°102, 2005, pp.375 – 381
- [13] Q. Yang, X. Wu – « Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete », Cement and concrete research, n°29, 1999, pp. 389 – 396
- [14] Y. Li, B. Chen – « Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement », Construction and building materials, n°47, 2013, pp. 977 – 983

[15] P. Rossi, L. Gavois, G. Raoul – « Utilisation des sous produits industriels – les cendres volantes : origine, production, caractéristique », Ed. Technique de l'ingénieur, C5373 – 10, 2009

[16] R. Le Roy – « Déformations instantanées et différées des bétons hautes performances », Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1995, 380 pages

[17] P. Steenbock – « Improvements in and relating to the manufacture of a material designed to the production of cement », British patent, 15,181, 1904

[18] A.D. Wilson, B.E. Kent, D. Clinton, R.P. Miller – « The formation and microstructure of the dental silicate cement », Journal of materials science, n°7, 1972, pp. 220 – 238

[19] W.D. Kingery – « Fundamental study of phosphate bonding in refractories », Journal American ceramic society, n°33, 1950, pp. 239 – 250

[20] J.V. Bothe, Jr. and P.W. Brown – « Low temperature synthesis of $AlPO_4$ », Ceramic transactions, n°16, 1991, pp. 689 – 699

[118] A. Charfi, R. Dhouib Sahnoun, J. Bouaziz – « Characterization and mechanical properties of phosphate-kaolin clay », Power Technology, n°235, 2013, pp. 633 – 639

[21] A. Wagh – « Chemically bonded phosphate ceramics Twenty-first century Materials with diverse application », Elsevier, 2004, 283 p.

[22] E. Soudée – « Liants phosphomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité », Thèse INSA de Lyon, 1999, 266 pages

[23] C.K. Chau, J. Chan, Z. Li – « Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar », Cement and concrete composites, n°31, 2009, pp. 250 – 254

[24] Y. Li, H. Yu, L. Zheng, J. Wen, C. Wu, Y. Tan – « Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes », Construction and building materials, n°38, 2013, pp. 1 – 7

Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés des ciments phosphomagnésiens. Comme présenté dans l'étude bibliographique, dans la littérature un certain nombre de résultats semblent contradictoires en ce qui concerne les mécanismes de prise et l'influence des additions sur les propriétés du matériau. De plus, bien que certains auteurs semblent trouver des retraits endogènes plus faibles pour ce type de ciment par rapport aux ciments portland, de forts gonflements ont également été rapportés. Des investigations de la microstructure et des mécanismes réactionnels ont donc été menées afin d'avoir une meilleure compréhension de l'influence de certains paramètres sur la consolidation du matériau.

La magnésie pure est très réactive, et peut entraîner une prise flash du ciment. Grâce à des essais de calcination, nous avons aussi vérifié qu'il était effectivement possible de diminuer la réactivité de la magnésie lors de la réaction d'hydratation. Cependant, pour la magnésie pure, malgré une calcination pendant 24 heures à 1500°C, la prise reste trop rapide pour une application industrielle.

Les mécanismes de formation de la k-struvite ont été étudiés en solution par un suivi pHmétrique et conductimétrique. Nos résultats ont mis en évidence que la formation de la k-struvite passe par la formation d'un produit intermédiaire, la newberyite. Le pH et la sursaturation de la solution sont les paramètres clefs contrôlant le mécanisme de précipitation/dissolution de la newberyite. Il a été constaté que l'imposition d'un pH à la pâte de ciment permet de choisir le type de produit formé à l'issue de la réaction. La maîtrise et la compréhension de la formation de la k-struvite, plutôt que la newberyite, est importante dans le cadre industriel. Les résultats issus de la littérature ont montrés que les matériaux pour lesquels la k-struvite est remplacée par la newberyite atteignent des résistances mécaniques plus faibles. Il est donc important de maîtriser et soutenir la formation de la k-struvite en tant que produit d'hydratation principal lors de la réaction.

L'analyse des propriétés à l'état frais du matériau a mis en évidence un matériau qui présente une forte sensibilité aux phénomènes de ressuage et ségrégation. Pour la pâte de ciment phosphomagnésien, la quantité d'eau nécessaire pour soutenir la réaction est beaucoup plus faible que pour un ciment Portland. Même pour de faibles apports en eau (rapports E/C entre 0,1 et 0,2) la fluidité du matériau est nettement supérieure à celle d'une pâte de ciment Portland, avec des taux de cisaillement mesurés qui s'approchent du comportement d'un fluide sans seuil. Cependant, pour la borne supérieure du rapport E/C, de faibles variations (entre 0,20 et 0,22) entraînent de forts ressuges et une ségrégation des grains de ciment. La

consolidation du matériau est dans ce cas hétérogène, avec une couche supérieure pour laquelle de forts retards de prise ont été enregistrés. Dans le cas des mortiers, la ségrégation est également très présente. La densité plus faible de ce ciment (1,8 contre 2,8 pour les ciments Portland) illustre bien la sensibilité de ce matériau à la ségrégation des granulats, qui ont généralement des densités voisines à 2,7 – 2,8. Pour une application industrielle, il est important de prendre en compte les contraintes d'un tel matériau, avec une attention particulière sur la quantité d'eau et sur le choix de la granulométrie des granulats pour favoriser la stabilité du mélange granulaire. Il est aussi à noter le fait que les faibles seuils de cisaillement, malgré les faibles rapports E/C, ainsi que la prise rapide qualifient ce matériau pour des procédés d'injection ou de projection.

L'un des paramètres qui influent de manière très importante sur les propriétés des ciments phosphomagnésiens est le rapport Mg/P. Lors de l'étude, nous avons pu observer pour les faibles rapports Mg/P l'apparition d'une efflorescence à la surface du matériau. Avec le gonflement important qui a été observé pour ces échantillons à faibles rapports Mg/P, nous pouvons conclure qu'il y'a précipitation dans tout le volume du matériau de cristaux blancs. L'observation en DRX des échantillons ne nous a toutefois pas permis d'apporter des éléments supplémentaires quant à la nature de ces produits expansifs. En fonction des paramètres de formulation et des conditions de cure, les produits expansifs peuvent mener soit à la fissuration du matériau soit à sa destruction totale. En conditions endogènes, l'apparition des cristaux en surface est plus facilement observée qu'en conditions de dessiccation. De plus, lors de l'immersion des échantillons, ils sont complètement détruits. Ceci est une indication de l'importance de la présence de l'eau dans la formation des produits expansifs. En conditions de dessiccation, bien que des expansions des échantillons aient été enregistrées, celles-ci sont de moins fortes amplitudes et sont stabilisées très rapidement. À long terme, le matériau commence à présenter un retrait. A contrario, en conditions endogènes, lorsque le départ de l'eau est empêché, le matériau continue à présenter une expansion même après un mois d'hydratation.

Un fort taux de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) lors du gâchage mène également à une forte porosité, ce qui est en dommageable aussi bien pour les résistances en compression que pour la durabilité du matériau. En effet, il a été montré que pour les faibles rapports Mg/P, une partie importante du KH_2PO_4 reste non dissoute à la fin de la réaction. Pour un rapport molaire Mg/P = 1, le MgO représente seulement 23% en masse, alors que le KH_2PO_4 est introduit à hauteur de 77% de la masse totale de ciment. Lors des essais de lixiviation et à cause de la forte solubilité du KH_2PO_4 ce composé est fortement lixivié. Ainsi, le matériau dans ces conditions présente une très forte porosité avec un squelette solide qui représente environ 10% de la masse du MgO. Il est donc important de bien prendre en compte ces aspects lors des applications industrielles, en fonction de l'environnement de mise en œuvre du matériau.

Le rapport Mg/P a aussi une forte influence sur la cinétique de la réaction d'hydratation. Bien que certaines études bibliographiques aient montré des résultats contradictoires, dans la présente étude, le rapport Mg/P est très visible sur les propriétés du matériau. Tout d'abord, la

prise est de plus en plus rapide avec l'augmentation de la quantité de magnésie dans la pâte. Pour les forts rapports, la prise et l'exothermie semblent incompatibles avec une utilisation industrielle. La mesure de la chaleur d'hydratation a mis en lumière une cinétique plus évolutive pour les rapports Mg/P de 1 et 3. A contrario, la réaction est rapidement arrêtée pour les rapports Mg/P de 5 et 10, et après les 5 premières heures, aucune variation n'est observée. Avec l'augmentation du rapport Mg/P, l'augmentation du volume des solides et la diminution de la porosité limite l'espace disponible dans la microstructure pour la précipitation des hydrates et la réaction est donc arrêtée. Ceci est clairement illustré par les résistances mécaniques qui présentent un optimum sur le rapport Mg/P. Les analyses de la microstructure sont cohérentes avec les essais précédents. En effet, avec l'augmentation de la quantité de magnésie introduite, la surface spécifique qui va réagir avec le KH_2PO_4 augmente de manière importante. La cinétique de réaction est beaucoup plus rapide, et les cristaux croissent très rapidement. Ils sont donc mal cristallisés.

Les additions granulaires retardent efficacement la prise du matériau et diminuent la chaleur d'hydratation totale du matériau. Plusieurs résultats, présentant des courbes de gain en résistance avec des effets d'optimum en fonction de la quantité de sable introduite, ont été rapportés dans la littérature. Néanmoins, en choisissant un sable de granulométrie différente de celle du ciment et, en choisissant des cendres volantes de granulométrie similaire à celle du ciment, nous avons mis en lumière l'effet important de l'empilement granulaire sur les propriétés mécaniques. Ces méthodes de formulation, notamment pour minimiser la porosité en améliorant l'empilement granulaire et donc la compacité, sont des méthodes bien connues et utilisées dans le domaine du génie civil. Par ailleurs, lors des essais de remplacement du ciment par des cendres volantes, nous n'avons pas observé une amélioration des résistances liée à la réaction chimique des cendres volantes avec le ciment. Cependant, les additions ont un effet très positif sur le retard de prise, donnant des possibilités très intéressantes pour des formulations utilisables à l'échelle industrielle.

Les mesures des déformations ont mis en lumière un comportement particulier des expansions observées pour les matériaux à faibles rapports Mg/P. Tout d'abord, pour les échantillons maintenus dans des moules métalliques pendant les premières 24 heures, l'expansion mesurée en conditions endogènes évolue avec le temps. Ceci n'est pas le cas pour des mesures gravimétriques lorsque la déformation de l'échantillon est libre. Dans ce cas, les expansions ont lieu très rapidement, et au-delà de 24 heures la mesure est stabilisée. Il est envisagé que, sans pression externe, les déformations ont lieu durant les premières heures, jusqu'à la consommation totale des produits. De plus, le matériau n'a pas encore atteint ses propriétés mécaniques maximales, et une grande partie des déformations ont lieu sur un matériau encore très jeune. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, il serait intéressant de faire des mesures de déformation sur des échantillons démoulés à des échéances différées (1 jour, 7 jours, 1 mois), afin de voir quelle est l'influence de la pression externe sur les déformations enregistrées.

Le retardateur de prise utilisé (borax) a montré une influence positive sur la prise très rapide des ciments phosphomagnésiens. L'augmentation de la quantité de borax a également

mis en évidence, par l'analyse des courbes de chaleur d'hydratation, une cinétique plus évolutive dans le temps, alors que la réaction du matériau sans retardateur semble arrêtée après les premières 10 heures. Ceci est également confirmé par les courbes d'évolution des propriétés mécaniques dans le temps. Bien que les résistances aux jeunes âges se trouvent pénalisées par l'ajout de retardateur, après 3 mois d'hydratation tous les échantillons ont des résistances similaires.

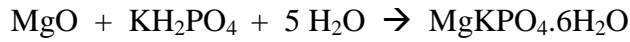
Les échantillons contenant du borax ont également montré des déformations endogènes plus importantes. Ceci a été expliqué par les retraits chimiques similaires entre les diverses formulations, mais avec des résistances en compression plus faibles par les échantillons contenant le retardateur. Ainsi, le matériau va moins s'opposer aux déformations imposées par la contraction Le Chatelier.

Concernant les perspectives, des investigations portant sur l'influence des divers paramètres sur la stabilité dimensionnelle du matériau pourront aider à une meilleure compréhension de ce matériau. Une étude de l'influence de la quantité de retardateur sur le retrait endogène pourrait ainsi mieux expliquer les phénomènes observés lors de la présente étude. De la même manière, les conditions de formation des produits expansifs doivent être regardées avec beaucoup d'attention, afin de garantir la durabilité du matériau.

Annexes

Annexe I-1 : Calcul de l'exothermie lors de la réaction acide-base du ciment phosphomagnésien

Réaction avec le phosphate de potassium :



Soit $\Delta H \text{MgO} = - 601,6 \text{ kJ/mol}$

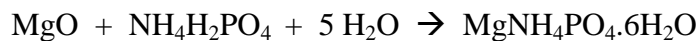
$\Delta H \text{KH}_2\text{PO}_4 = - 1570,7 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H \text{H}_2\text{O} = - 236,7 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H \text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = - 3724,3 \text{ kJ/mol}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{réaction}} &= \Delta H_{\text{produit}} - \Delta H_{\text{réactif}} \\ &= - 3724,3 + 601,6 + 1570,7 + 5 \times 236,73 \\ &= - 368,35 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Réaction avec le phosphate d'ammonium :



Soit $\Delta H \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = - 1445,1 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = - 3681,9 \text{ kJ/mol}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{réaction}} &= \Delta H_{\text{produit}} - \Delta H_{\text{réactif}} \\ &= - 3681,9 + 601,6 + 1445,1 + 5 \times 236,73 \\ &= - 451,55 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Annexe II-1 : Diffraction des rayons X des échantillons de magnésie commerciale DBM

- DBM 90 60 mesh :

La figure présente le diagramme de diffraction des rayons X de la magnésie commerciale DBM 90 60 mesh. L'analyse minéralogique révèle que, outre la présence de périclase (MgO), l'échantillon contient des traces d'antigorite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), de brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de calcite (CaCO_3).

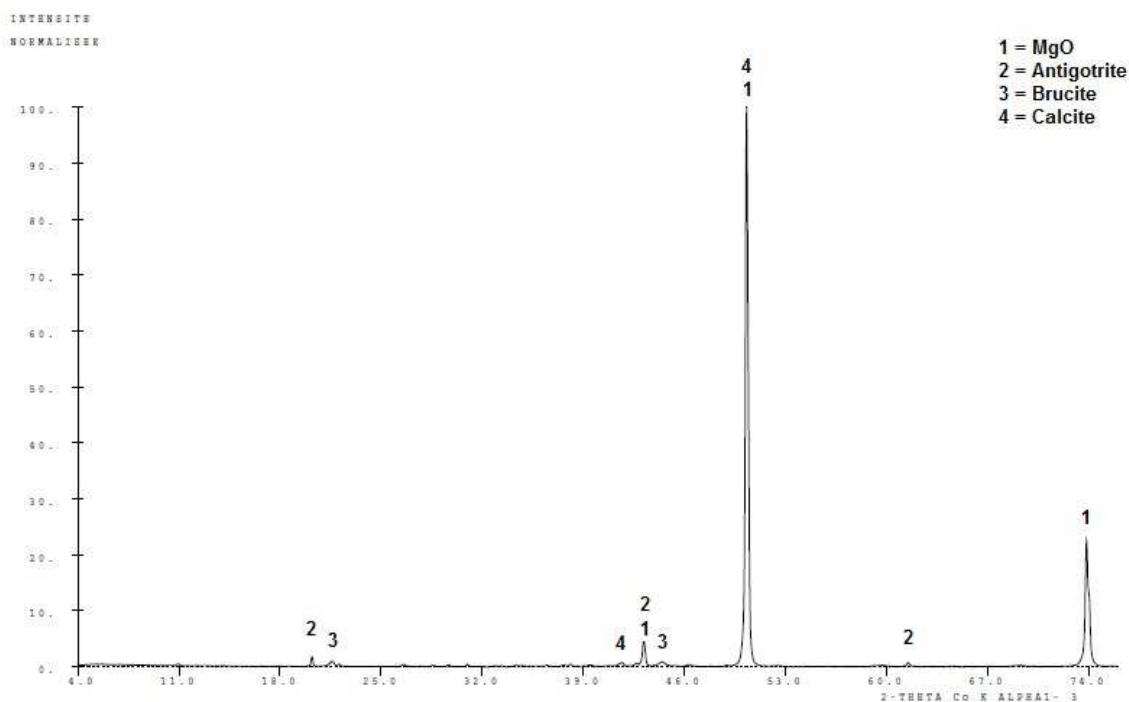


Figure : Diagramme de diffraction des rayons X de la magnésie DBM90 60 mesh

- DBM 90 200 mesh :

La figure présente le diagramme de diffraction des rayons X de la magnésie commerciale DBM 90 200 mesh. L'analyse minéralogique révèle que, outre la présence de périclase (MgO), l'échantillon contient des traces de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), d'antigorite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), de brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de calcite (CaCO_3).

ANNEXES

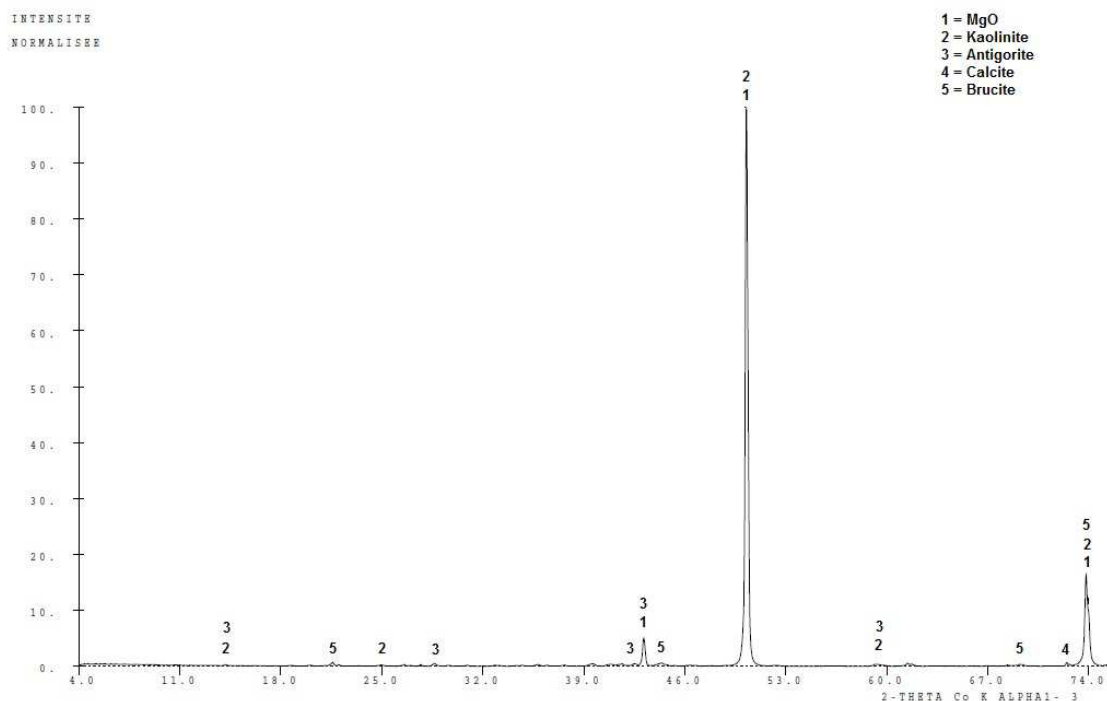


Diagramme de diffraction des rayons X de la magnésie DBM90 200 mesh

- DBM 95 200 mesh :

La figure présente le diagramme de diffraction des rayons X de la magnésie commerciale DBM 95 200 mesh. L'analyse minéralogique révèle que, outre la présence de périclase (MgO), l'échantillon contient des traces de monticellite (CaMgSiO_4), de brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de calcite (CaCO_3).

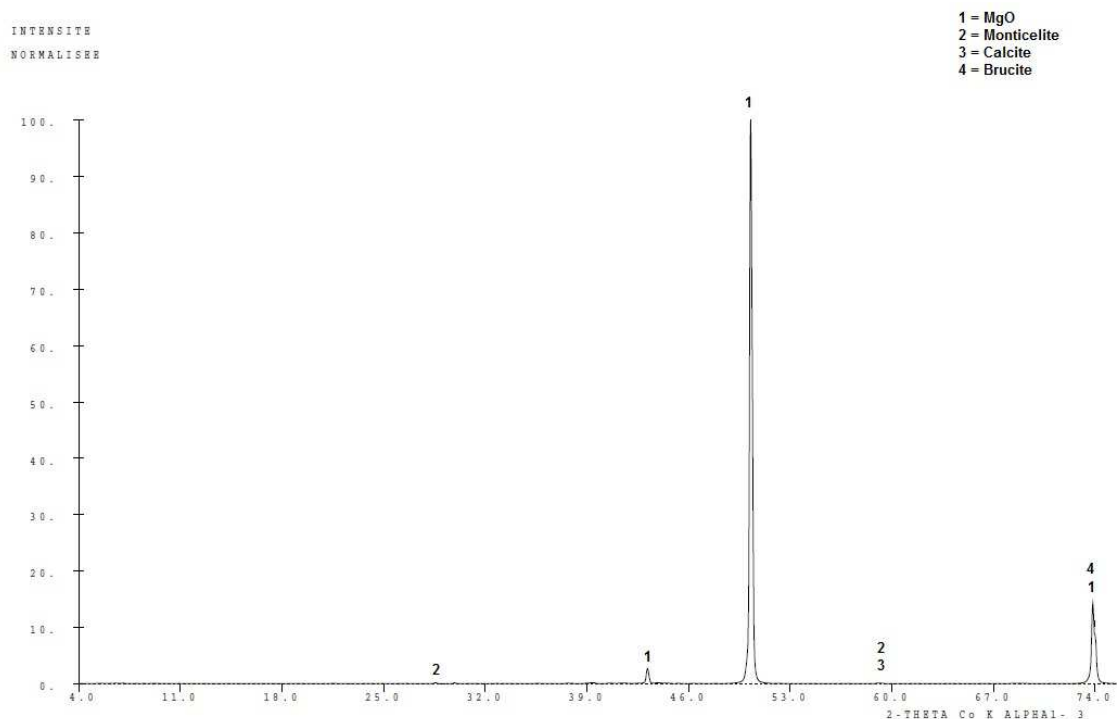


Diagramme de diffraction des rayons X de la magnésie DBM95 200 mesh

Annexe III-1 : Préparation des solutions

- Solution $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$:

Dans un premier temps, une solution de KH_2PO_4 à 1,6 mol/L est préparée en dissolvant 40,8 g de KH_2PO_4 dans de l'eau distillée. La solution est maintenue sous agitation pendant 30 minutes.

Puis au temps T_0 , 12,8 g MgO en poudre est ajouté à la solution. Les suivis (pH et conductivité) peuvent alors débuter.

- Solution $\text{MgCl}_2 + \text{KH}_2\text{PO}_4$:

Deux solutions de 100 mL sont préparées : l'une de KH_2PO_4 à 0,80 mol/L et l'autre de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,80 mol/L.

Au temps T_0 , 100 mL de chacune des solutions sont mélangés ensemble. Le pH est réglé grâce à l'ajout, via un titrateur automatique, d'une solution de KOH à 1M.

Annexe III-2 : Calcul de rapports des coefficients de sursaturation $\beta(\text{newberyite})/\beta(\text{k-struvite})$

- Cas de la solution MgO + KH₂PO₄ à pH initial :

À partir de l'équation (III-12) connaissant le pH initial et [K⁺], il est possible de calculer le rapport des sursaturations :

$$K_{sp}(\text{k-struvite}) = 2,4 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp}(\text{newberyite}) = 1,6 \times 10^{-6}$$

$$K_3 = 6,5 \times 10^{-13}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{K}^+] = 1,6 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \beta(\text{newberyite})/\beta(\text{k-struvite}) &= (2,4 \times 10^{-11} * 10^{-4,2}) / (1,6 \times 10^{-6} * 6,5 \times 10^{-13} * 1,6) \\ &= 908 \end{aligned}$$

Cas de la solution MgO + KH₂PO₄ pour les pH imposés : pH 5, pH 6, pH 7 et pH 8

Toujours à partir de l'équation (III-12) sachant que la concentration initiale [K⁺] = 0,4 mol/L.

$$\text{Soit : } \beta(\text{newberyite})/\beta(\text{k-struvite}) = (2,4 \times 10^{-11} * [\text{H}_3\text{O}^+]) / (1,6 \times 10^{-6} * 6,5 \times 10^{-13} * 0,4)$$

Les calculs du rapport de sursaturation en fonction du pH sont présentés dans le Tableau.

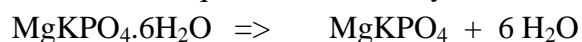
Rapport de sursaturations calculées en fonction du pH

pH	5	6	7	8
[H ₃ O ⁺]	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁸
$\beta(\text{newberyite})/\beta(\text{k-struvite})$	5,74x10 ²	5,74x10 ¹	5,74	5,74x10 ⁻¹

Annexe III-3 : Calcul du pourcentage massique de k-struvite et de newberyite pour le précipité obtenu à pH 7

Le tableau présente les calculs des pourcentages massiques de k-struvite et de newberyite présent dans le précipité à pH 7 à partir des pertes de masses mesurées par ATG pour chacune des décompositions.

La perte de masse théorique lors de la déshydratation de la k-struvite est de 40,6 % :



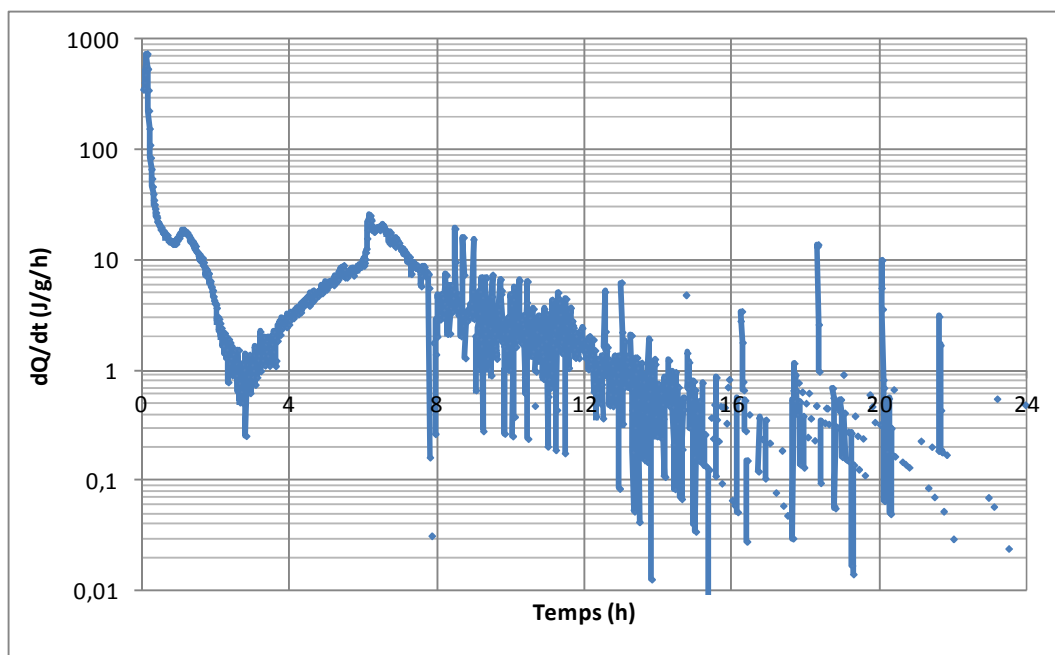
La perte de masse théorique lors de la déshydratation de la newberyite est de 30% :



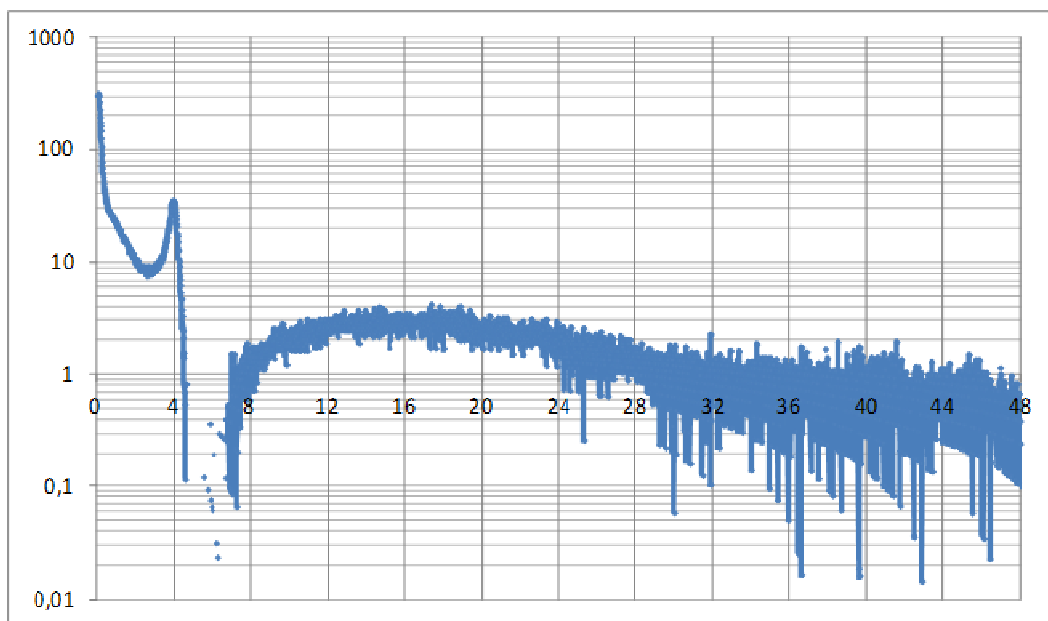
Connaissant les pertes de masse associées à chacune de ces déshydratations pour l'échantillon à pH 7, il est donc possible de calculer par une simple règle de trois la masse de k-struvite et de newberyite dans cet échantillon.

Détermination des pourcentages massiques de newberyite et de k-struvite dans le précipité obtenu à pH 7

	k-struvite	Newberyite
Perte de masse mesurée par ATG sur l'échantillon à pH 7	10,05%	21,99%
Proportion du composé dans le précipité (%)	24,7%	73%

Annexe IV-1 : Courbes calorimétriques en fonction du rapport massique E/C

Courbe calorimétrique pour le rapport massique E/C = 0,20



Courbe calorimétrique pour le rapport massique E/C = 0,25

Annexe IV-2 : Diffraction des rayons X en fonction du rapport massique E/C

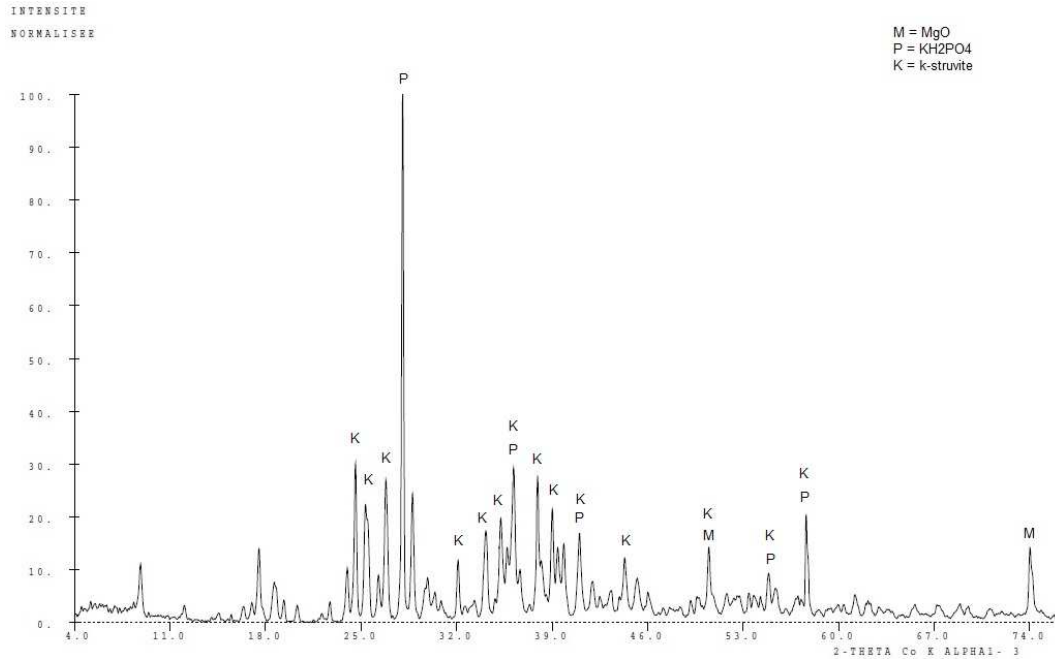


Diagramme de diffraction des rayons X d'un ciment phosphomagnésien réalisée avec un rapport E/C = 0,20

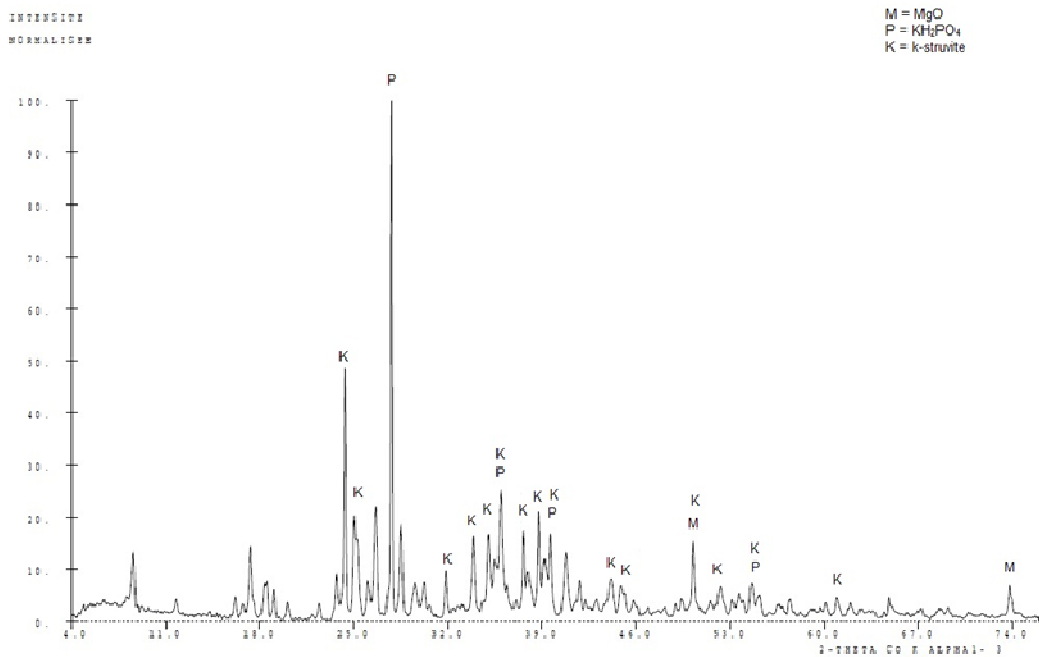
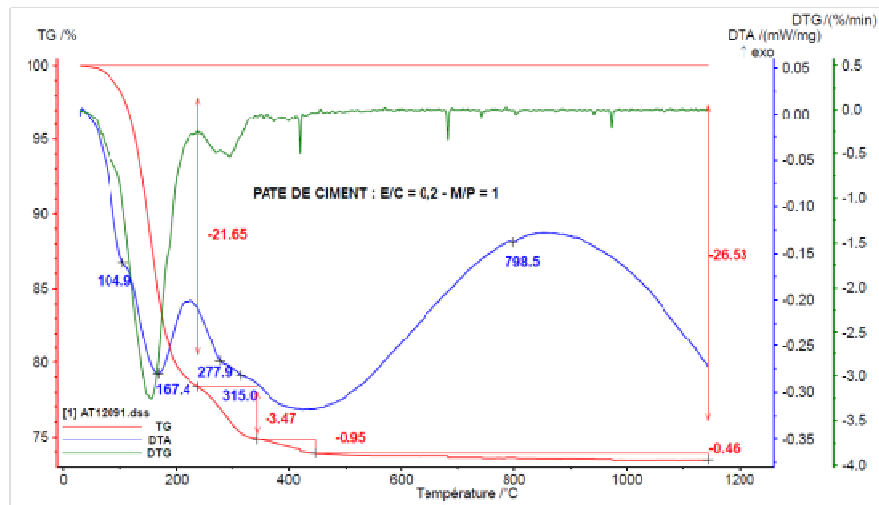
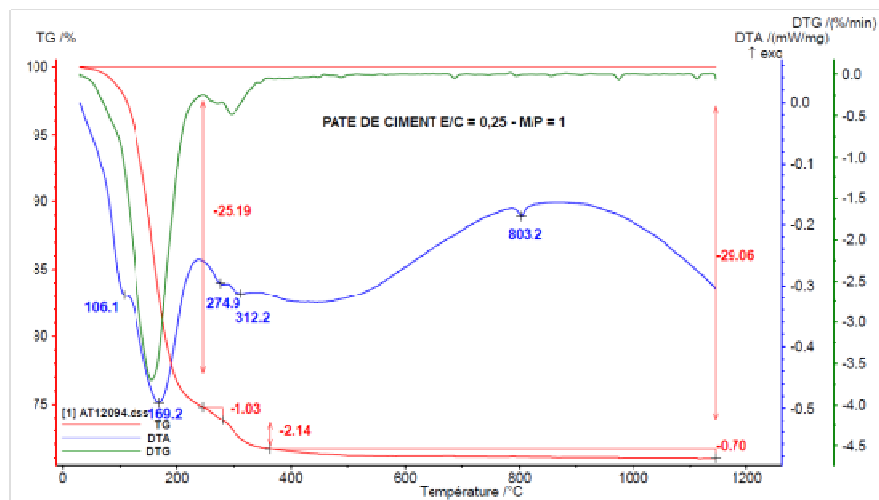


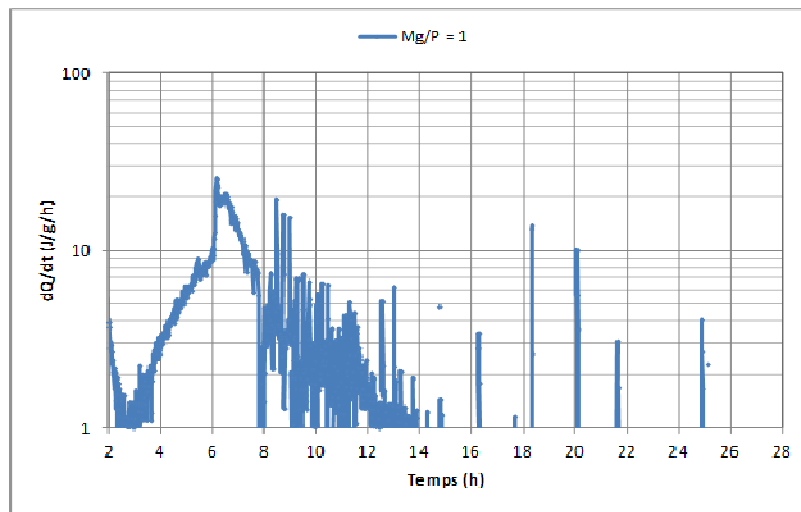
Diagramme de diffraction des rayons X d'un ciment phosphomagnésien réalisée avec un rapport E/C = 0,25

Annexe IV-3 : Analyses thermogravimétriques en fonction du rapport massique E/C

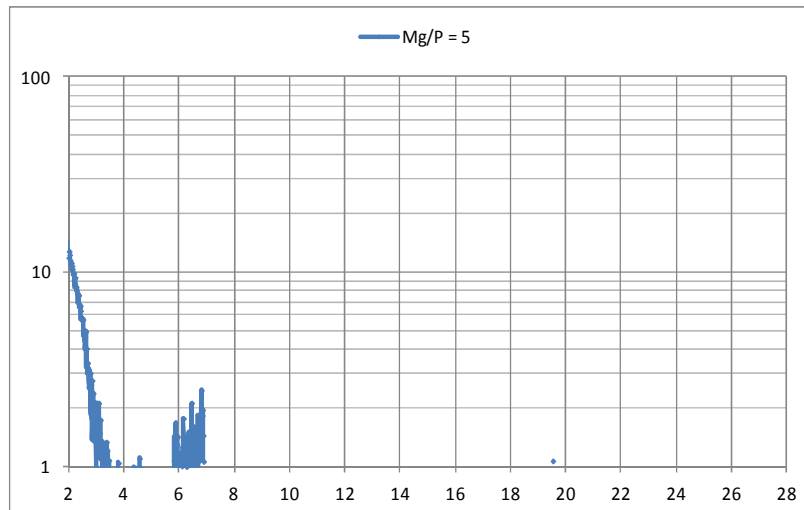
Courbe ATD/ATG pour le rapport massique E/C = 0,20



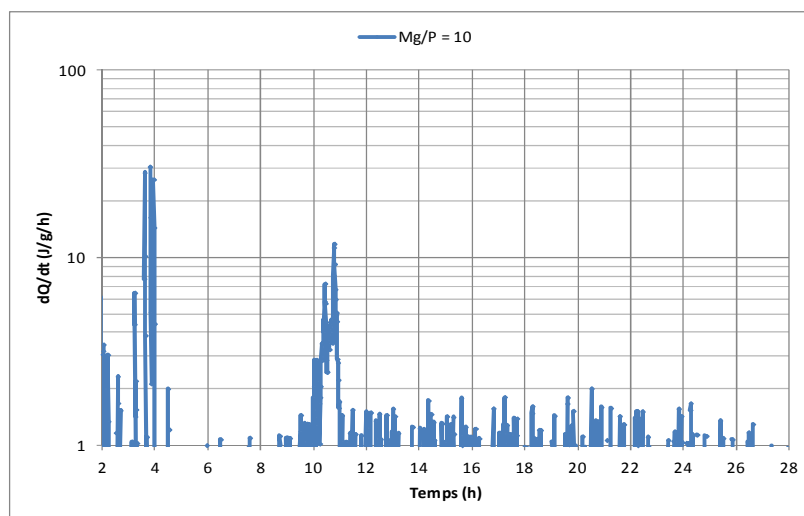
Courbe ATD/ATG pour le rapport massique E/C = 0,25

Annexe IV-4 : Courbes calorimétriques en fonction du rapport molaire Mg/P

Courbe calorimétrique pour le rapport molaire Mg/P = 1



Courbe calorimétrique pour le rapport molaire Mg/P = 3



Courbe calorimétrique pour le rapport molaire Mg/P = 10

Annexe IV-5 : Diffraction des rayons x pour le rapport Mg/P en fonction du temps

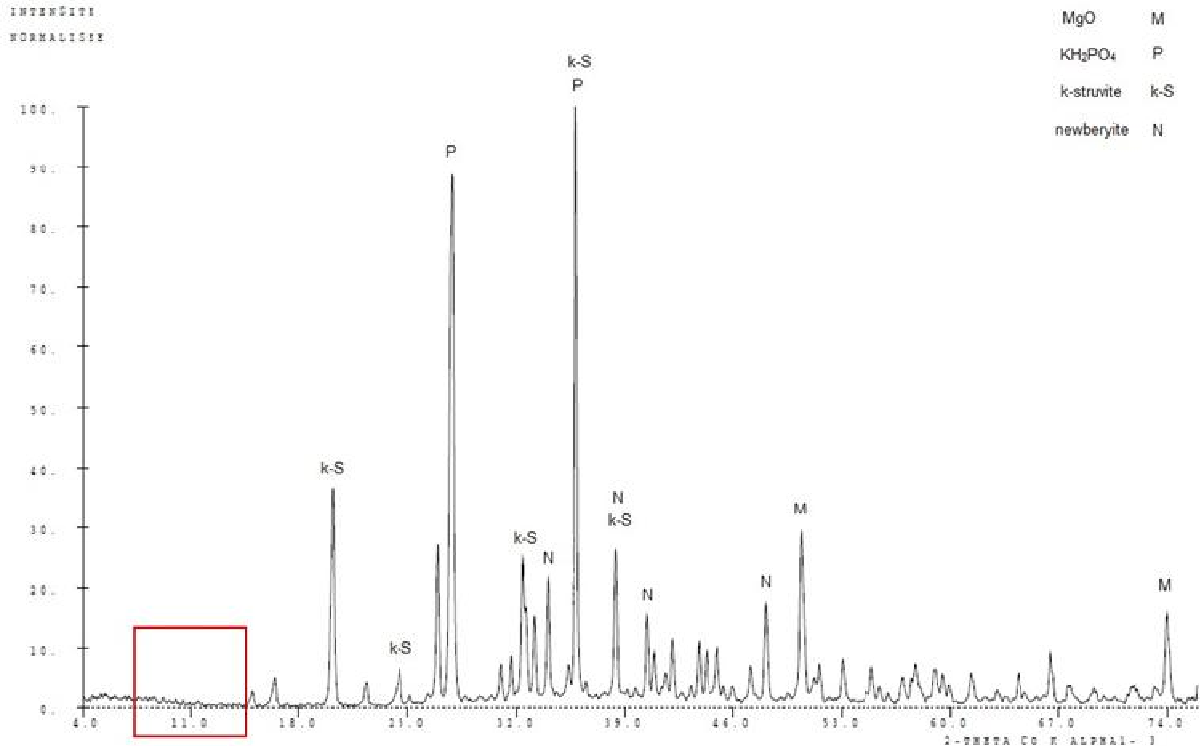


Diagramme de diffraction des rayons X d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport Mg/P = 1 à 2 heures

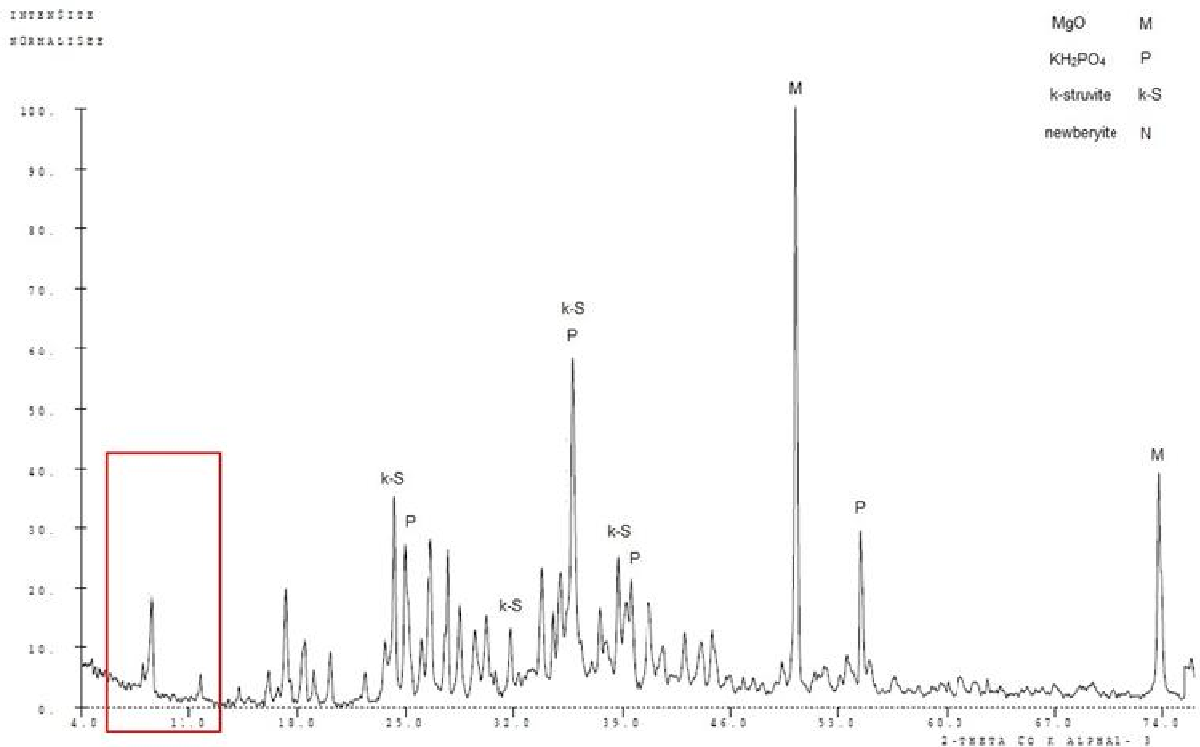


Diagramme de diffraction des rayons X d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport Mg/P = 1 à 26 heures

ANNEXES

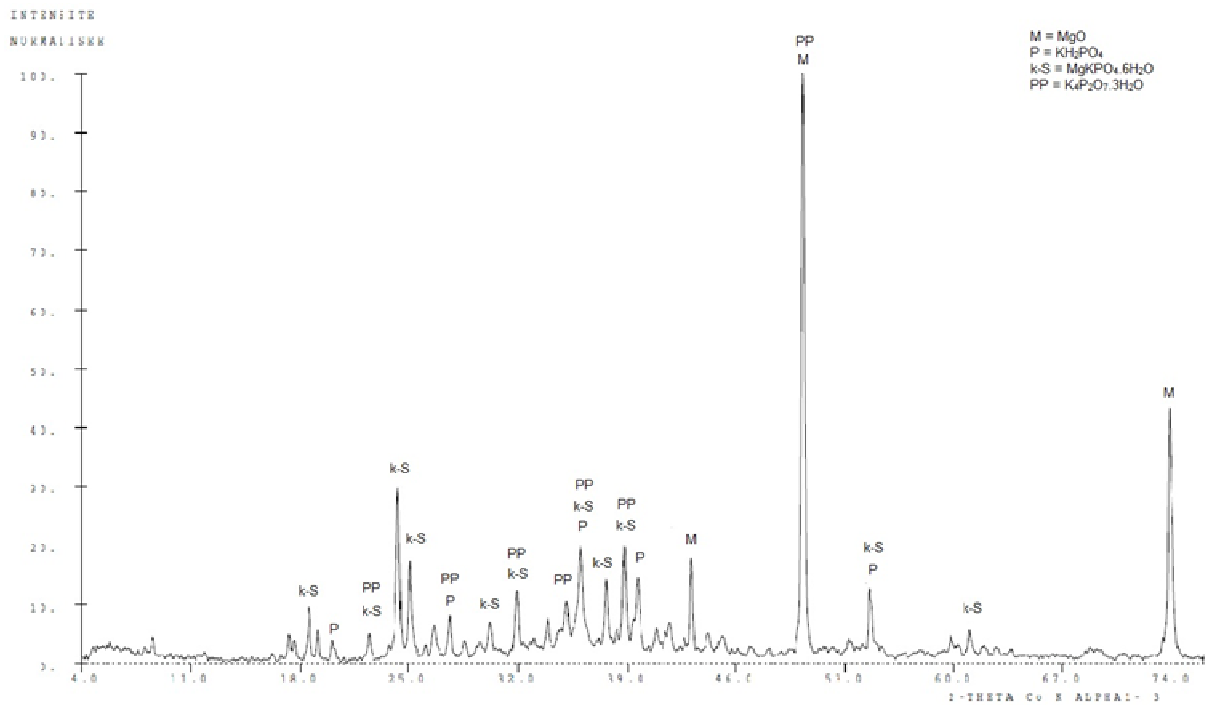


Diagramme de diffraction des rayons X d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport Mg/P = 5 à 2 heures

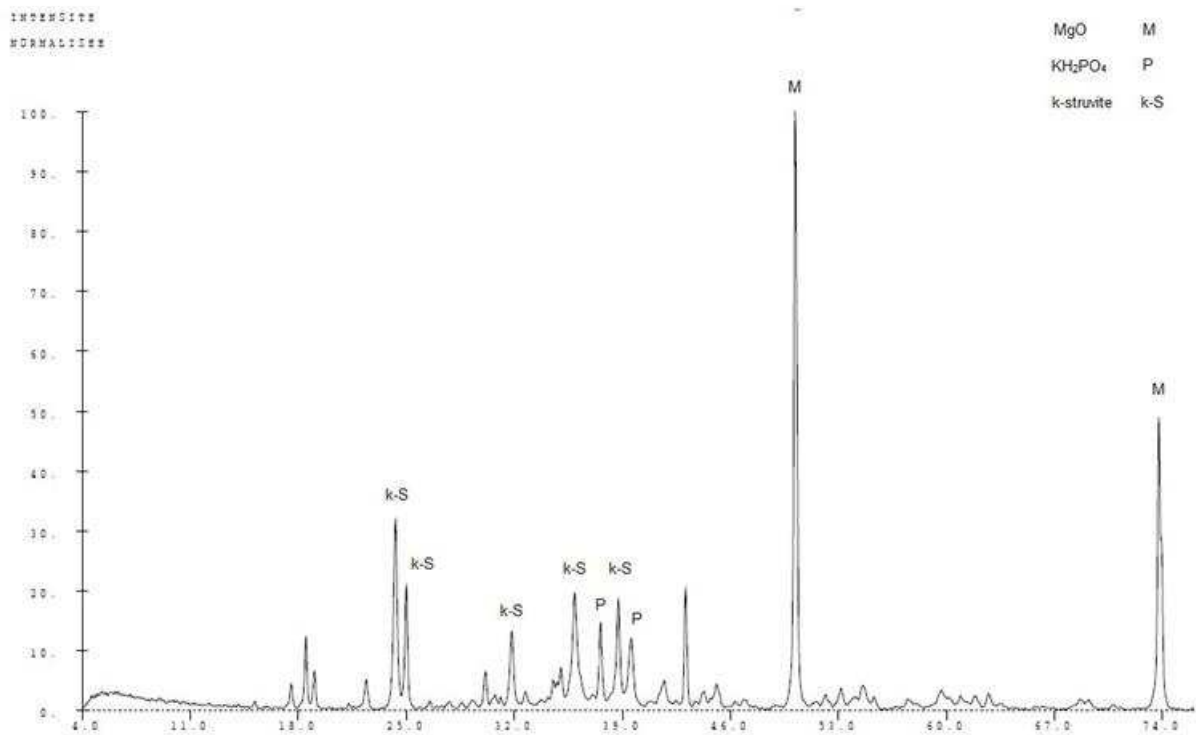
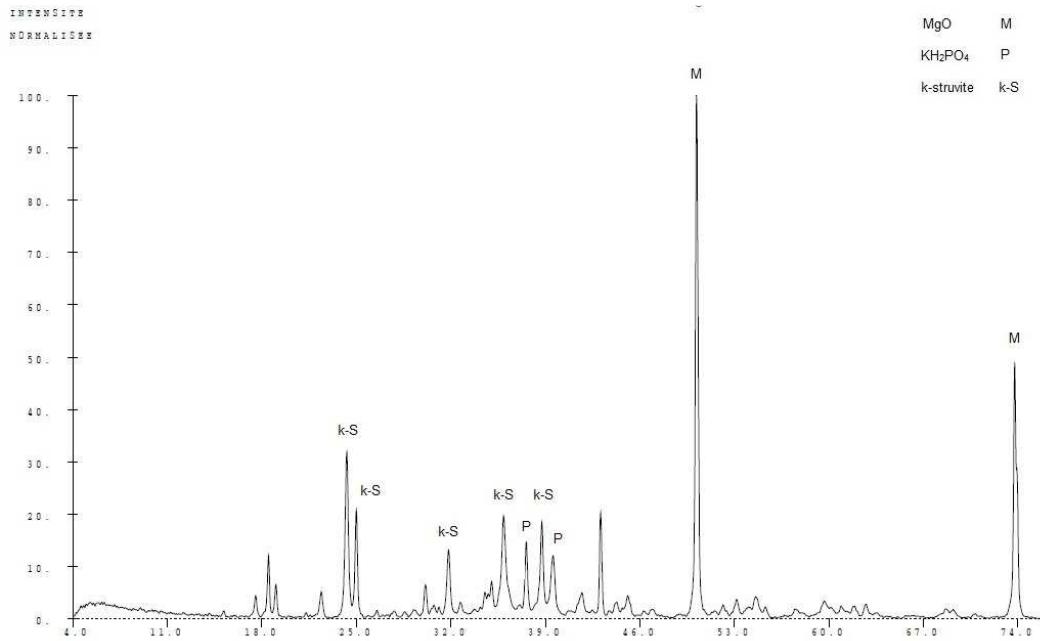
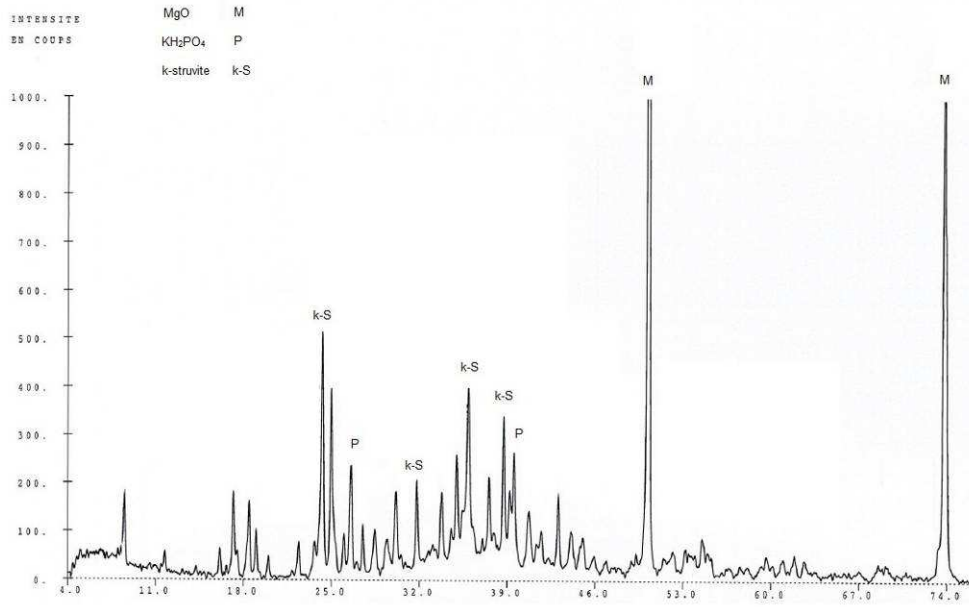


Diagramme de diffraction des rayons X d'un ciment phosphomagnésien réalisé avec un rapport Mg/P = 5 à 26 heures

Annexe IV-6 : Diffraction des rayons x pour le rapport Mg/P



ANNEXES

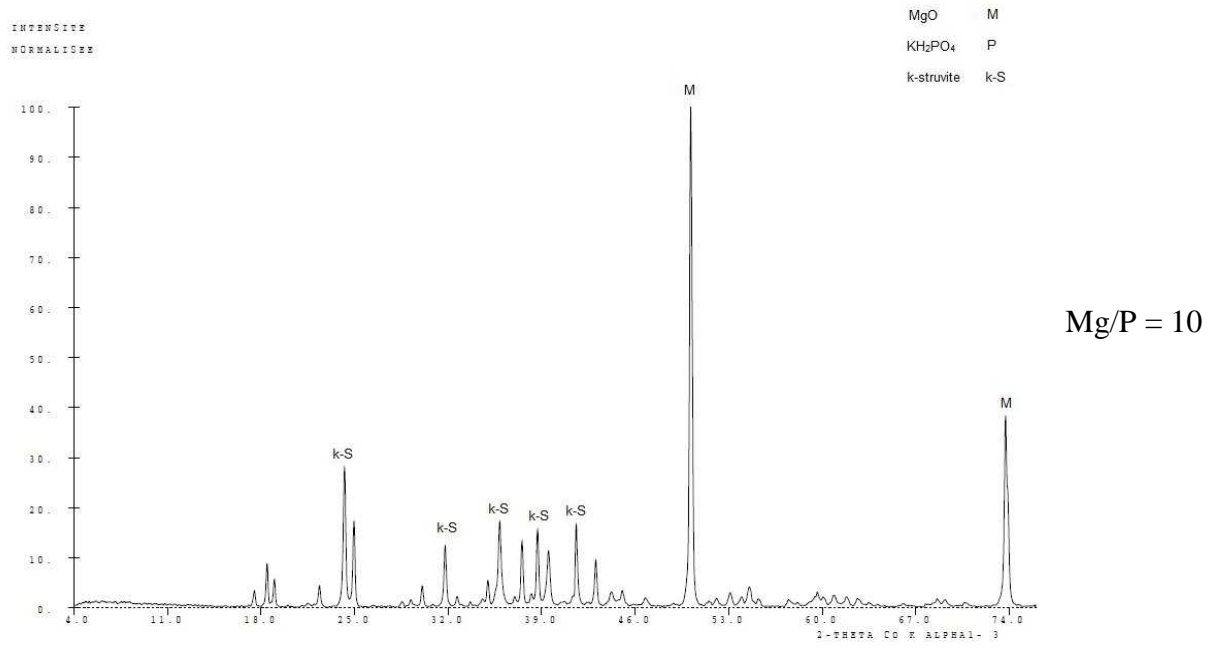
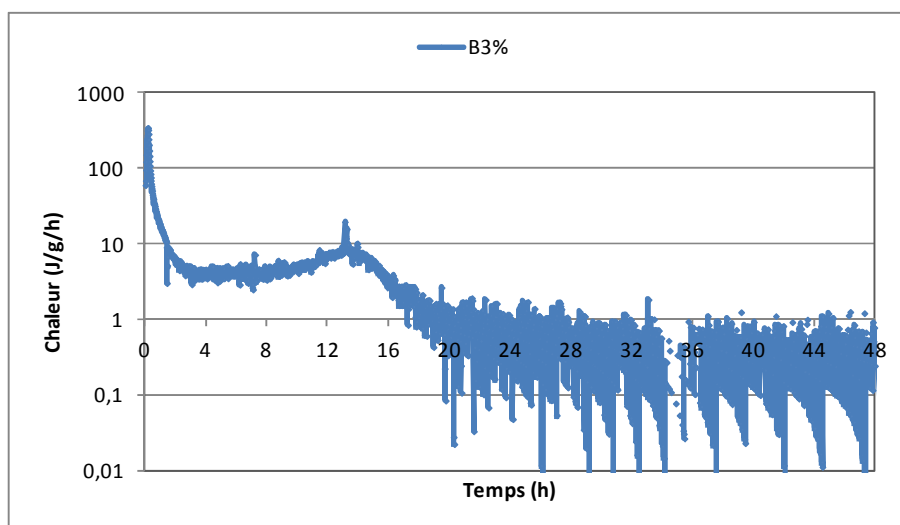
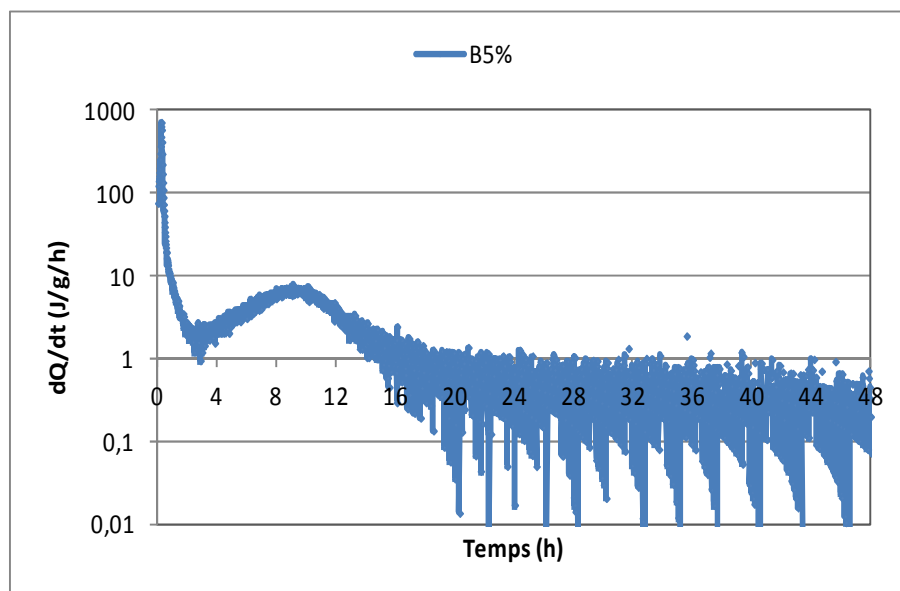


Diagramme de diffraction des rayons X pour différents rapports molaires Mg/P

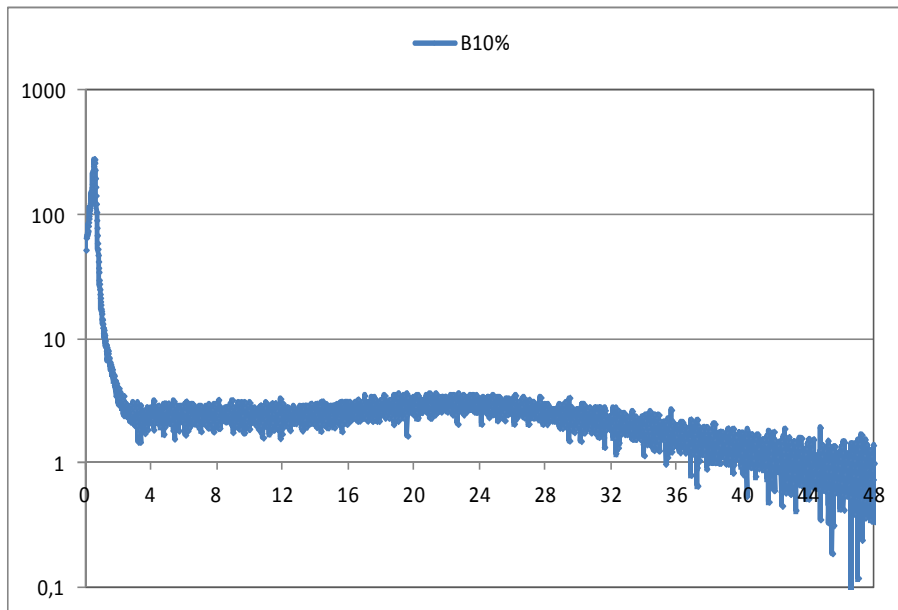
Annexe IV-7 : Second pic de chaleur pour les échantillons contenant du borax

Courbe calorimétrique pour un rapport borax sur ciment de 3%



Courbe calorimétrique pour un rapport borax sur ciment de 5%

ANNEXES



Courbe calorimétrique pour un rapport borax sur ciment de 10%

Annexe IV-8 : Diagrammes de diffraction des rayons x en fonction du rapport massique borax sur ciment à 28 jours

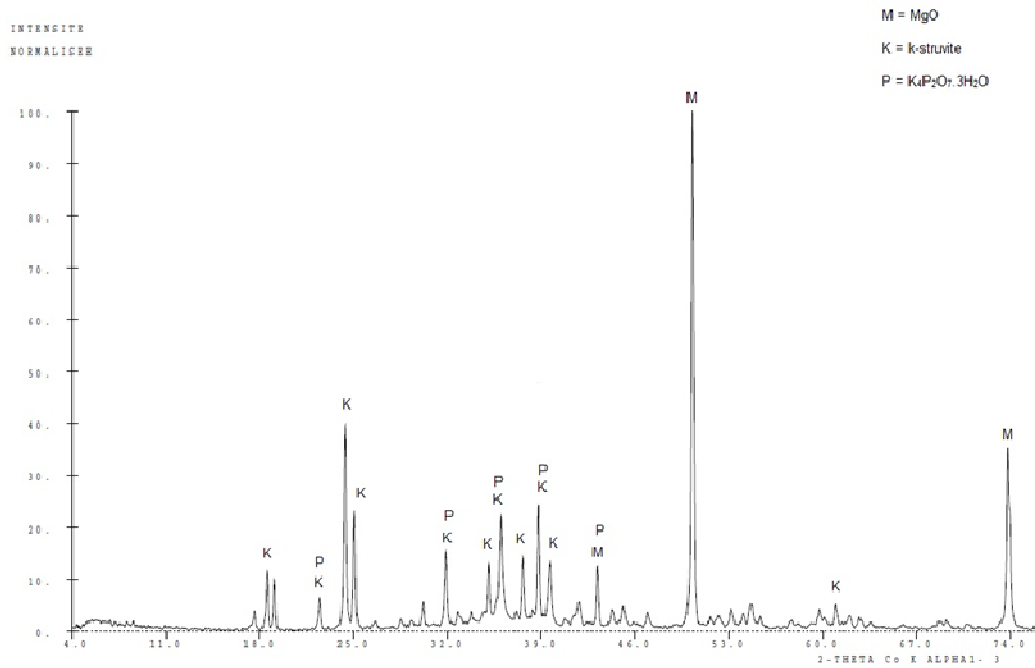


Diagramme de diffraction des rayons X de la pâte de ciment sans borax

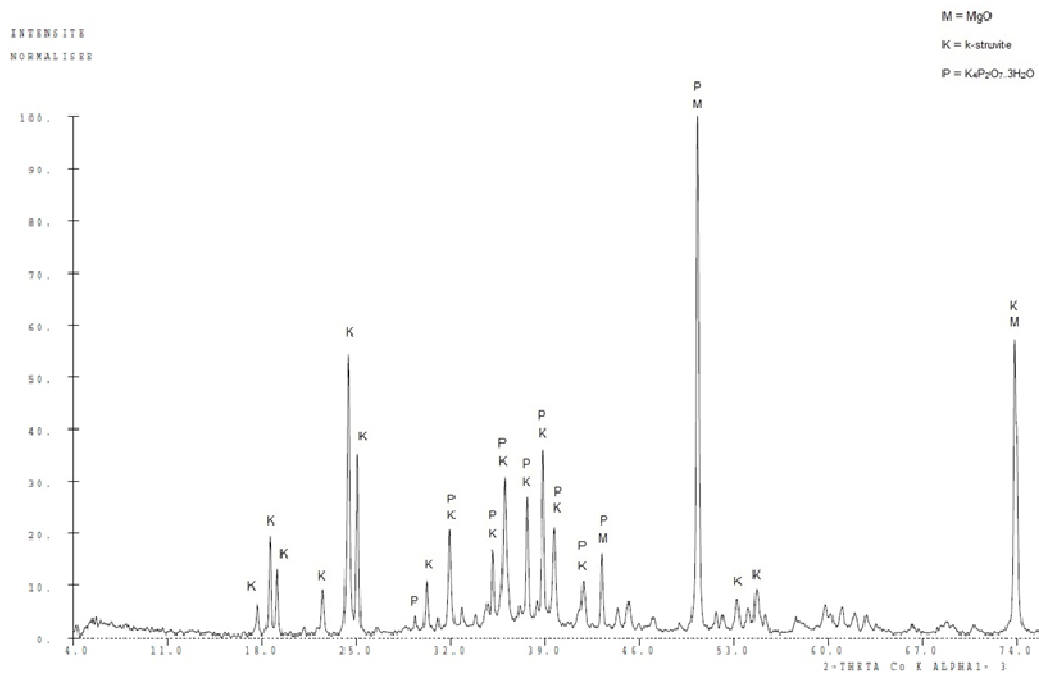
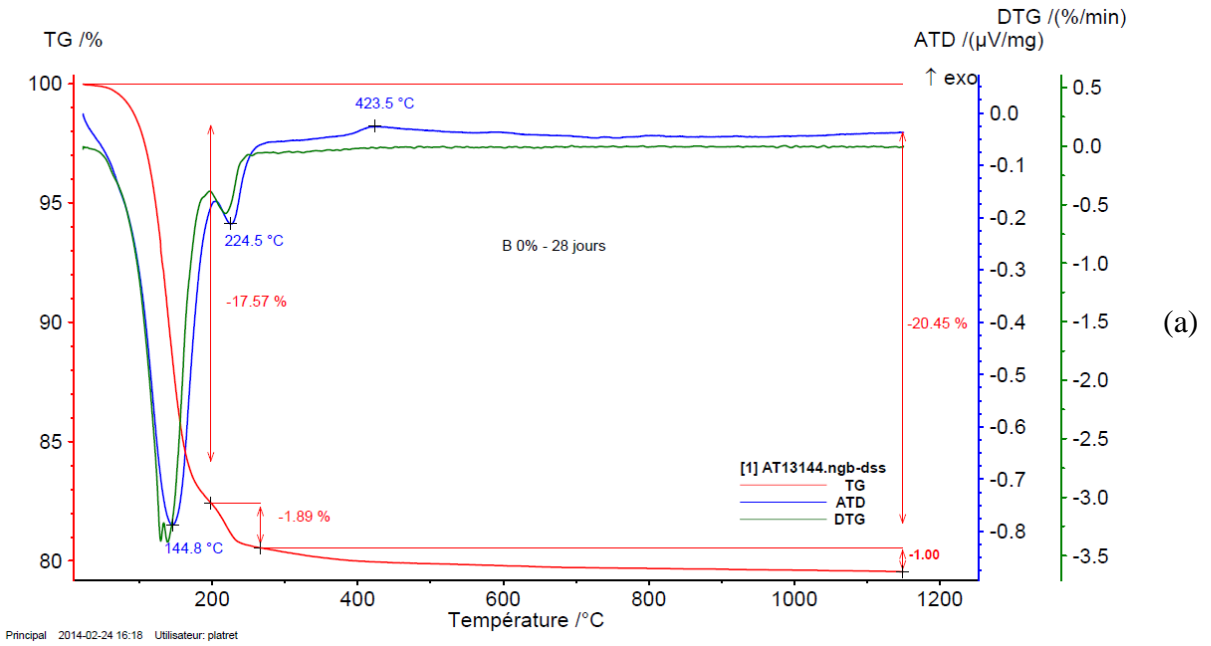
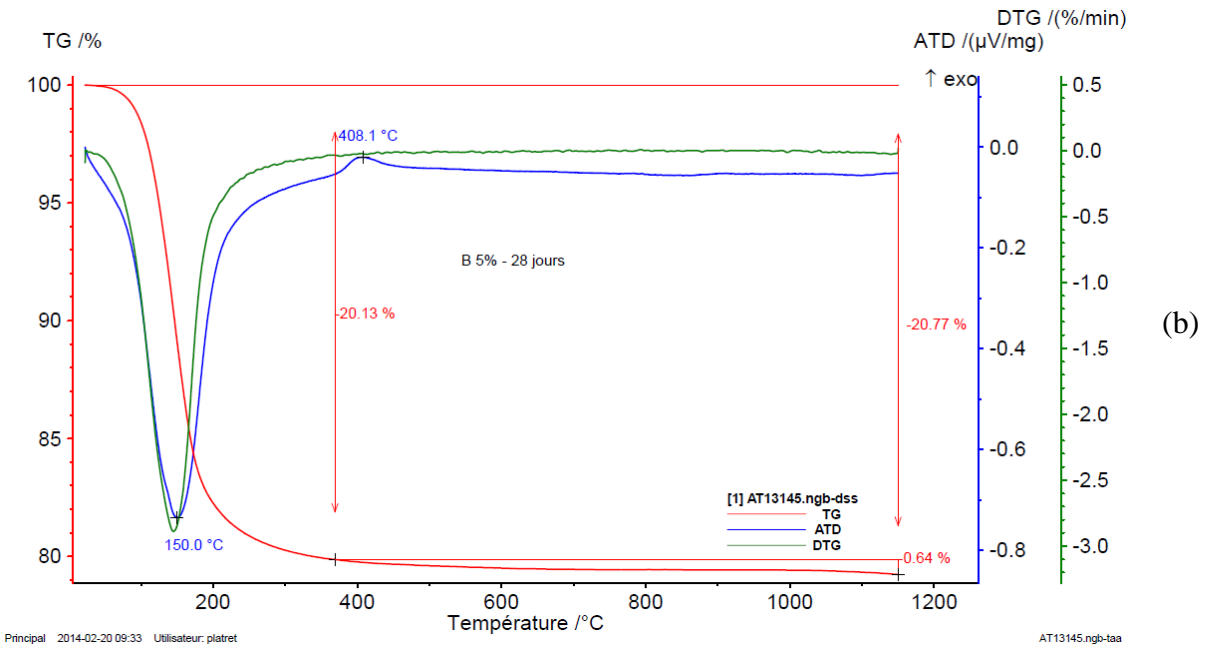


Diagramme de diffraction des rayons X de la pâte de ciment avec un rapport massique borax sur ciment de 10%

Annexe IV-9 : Analyses thermogravimétriques du ciment en fonction du rapport massique borax sur ciment

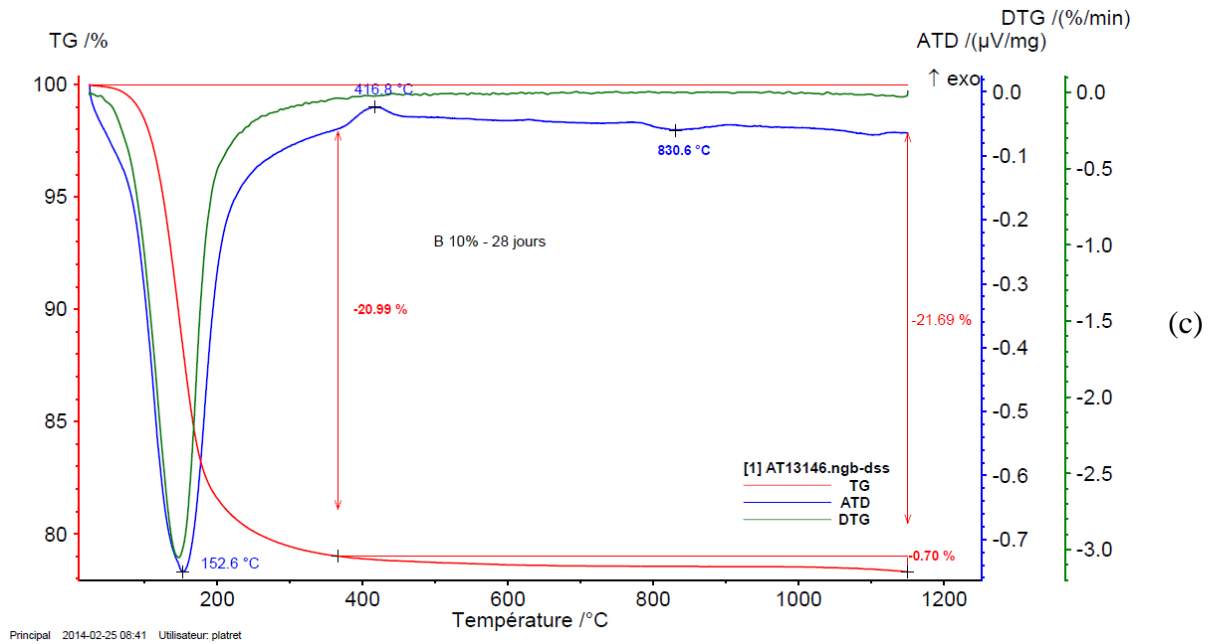


(a)



(b)

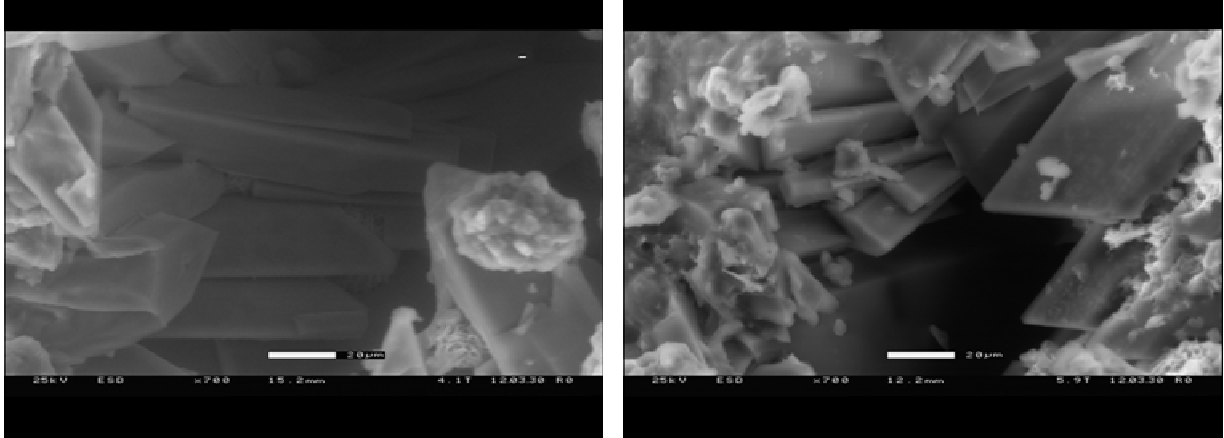
ANNEXES



Analyses thermogravimétriques d'un ciment phosphomagnésien ne contenant pas de borax (a), avec un rapport borax sur ciment de 5% (b), avec un rapport borax sur ciment de 10% (c)

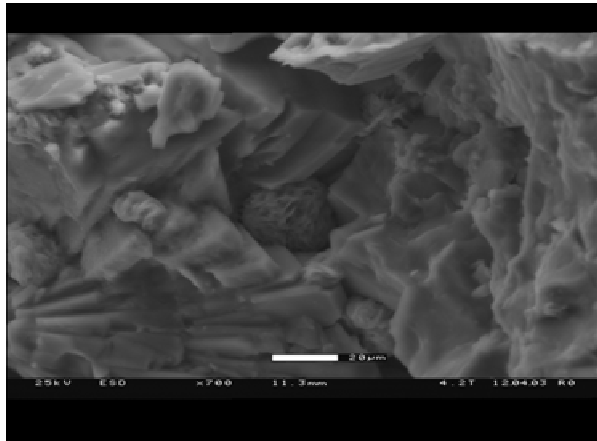
Annexe IV-10 : Image MEB pour les échantillons réalisés avec différents rapports borax sur ciment

Annexe IV-10a : Evolution de la microstructure de l'échantillon sans borax



(a)

(b)

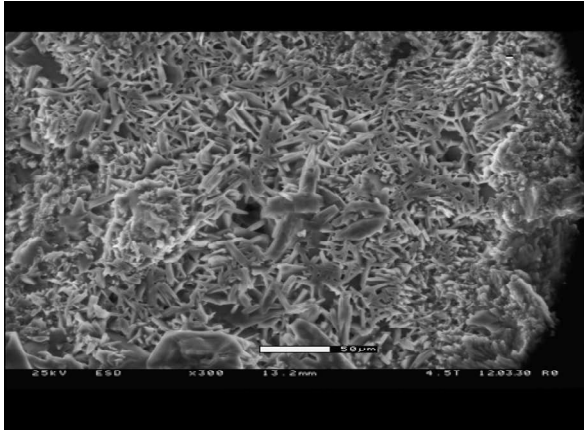


(c)

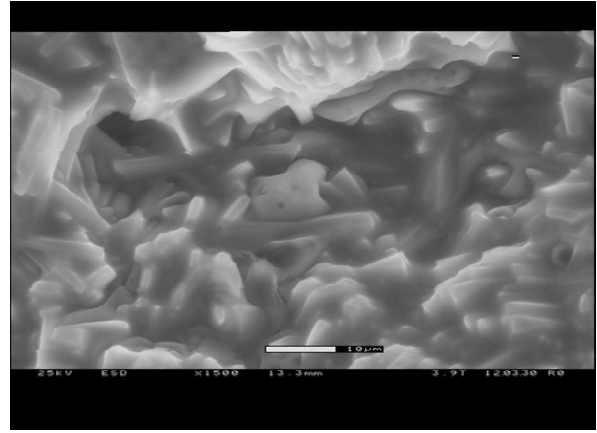
Images MEB de l'échantillon sans borax à 7 jours (a), 14 jours (b) et 28 jours (c)

ANNEXES

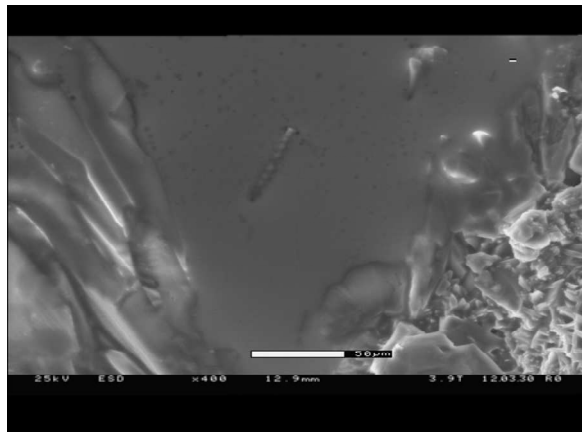
Annexe IV-10b : Images MEB du ciment réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 5%



(a)



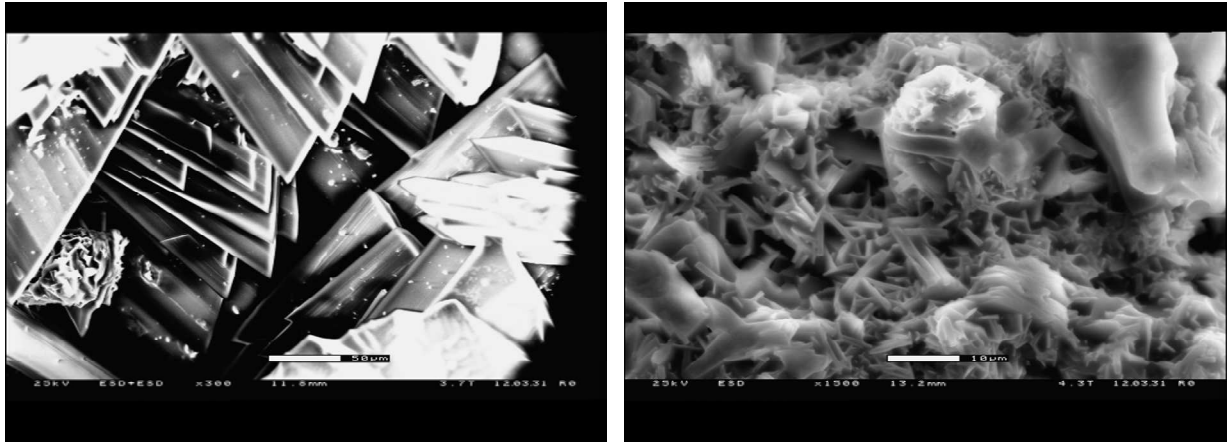
(b)



(c)

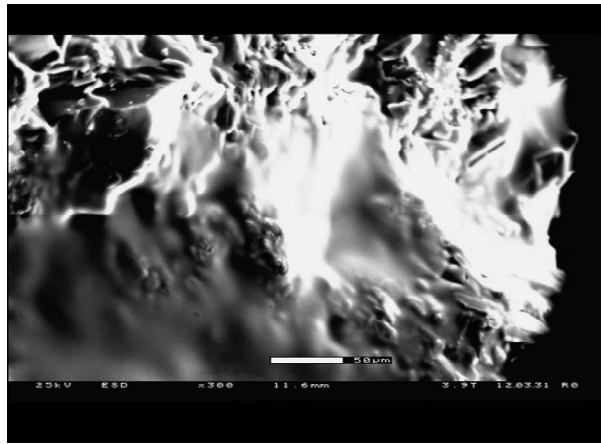
Images MEB de l'échantillon réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 5% à 7 jours : cristaux enchevêtrés (a), grossissement X1500 sur cristaux enchevêtrés (b) et gel amorphe couvrant la structure (c)

ANNEXES



(a)

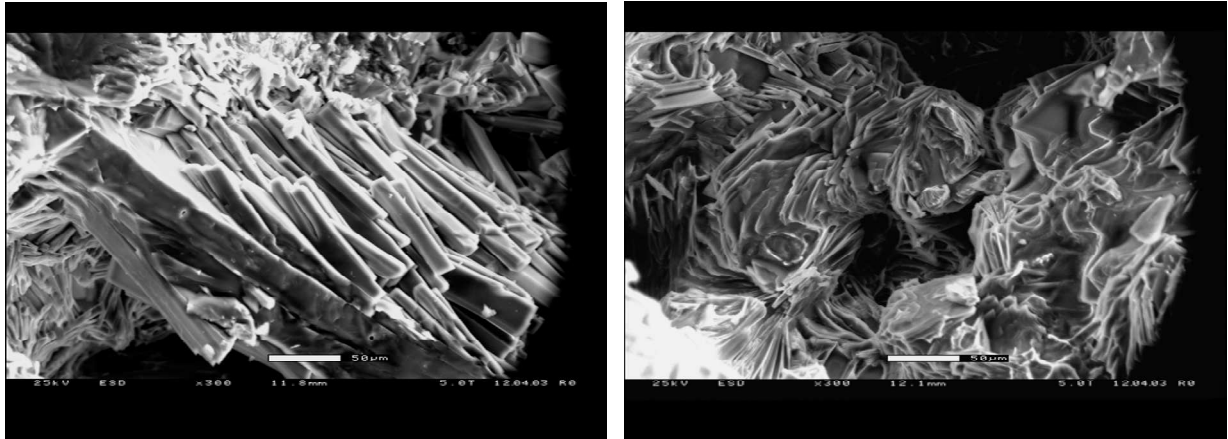
(b)



(c)

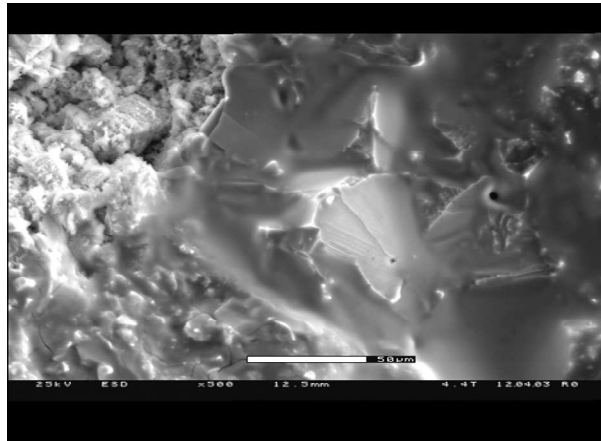
Images MEB de l'échantillon réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 5% à 14 jours : Cristaux sous forme de plaquettes (a), petits cristaux enchevêtrés en forme d'aiguille (b) et gel amorphe recouvrant la surface de l'échantillon (c)

ANNEXES



(a)

(b)

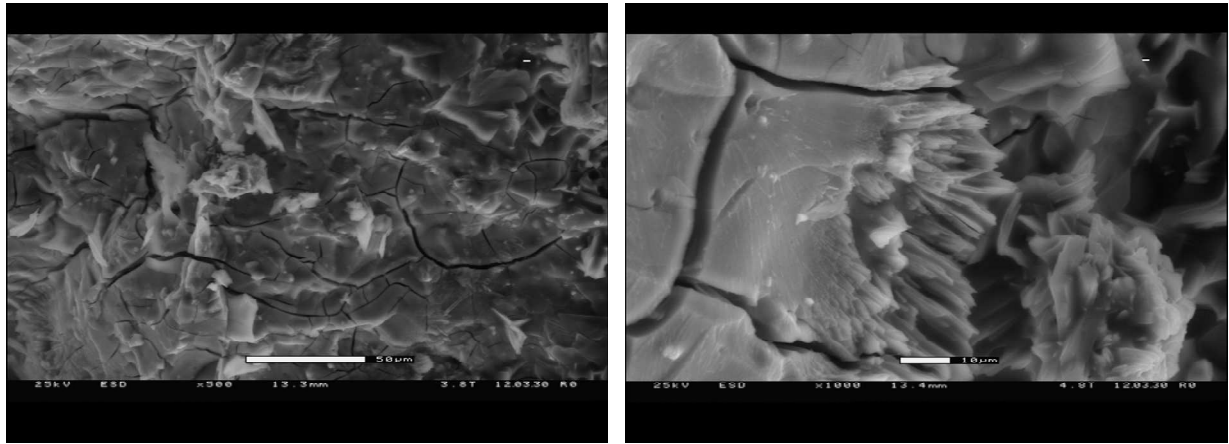


(c)

Images MEB de l'échantillon réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 5% à 28 jours : Cristaux ordonnés en forme de prismes (a), structure de cristaux enchevêtrés (b) et gel amorphe recouvrant la surface de l'échantillon (c)

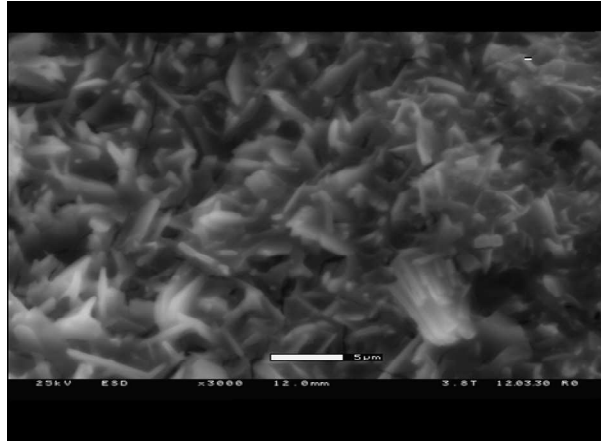
ANNEXES

Annexe IV-10c : Images MEB du ciment réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 10%



(a)

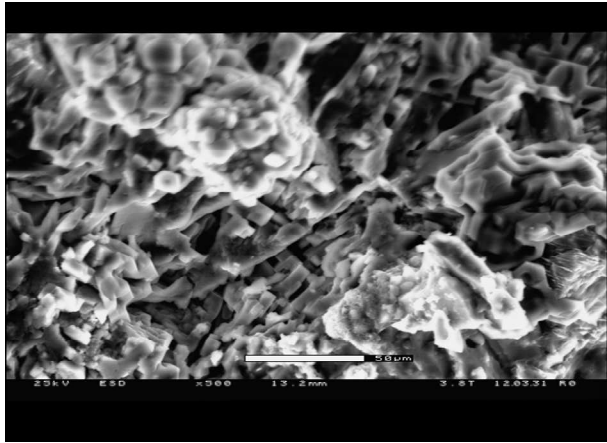
(b)



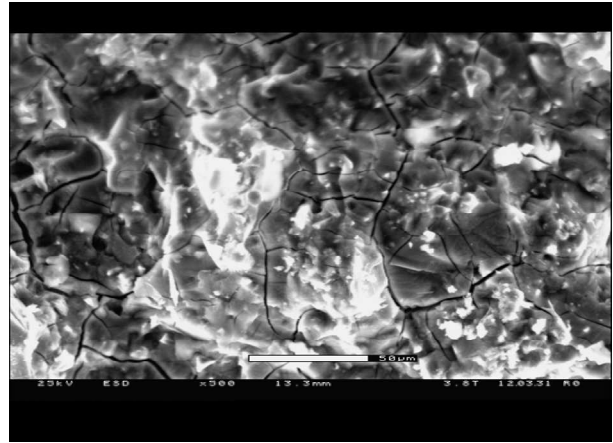
(c)

Images MEB de l'échantillon réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 10% à 7 jours : gel craquelé à la surface(a), grossissement X1000 sur cristaux émergeant du gel craquelé (b) et des petits cristaux enchevêtrés (c)

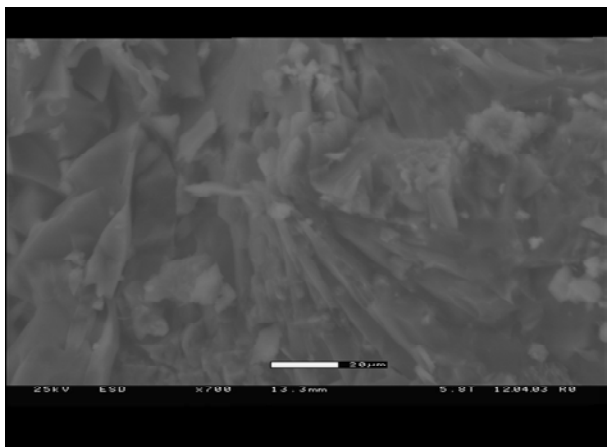
ANNEXES



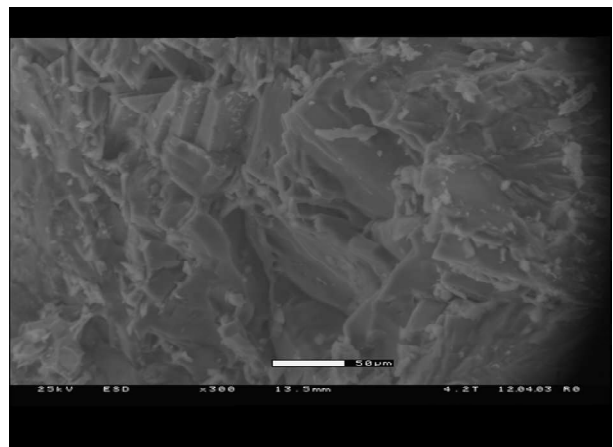
(a)



(b)



(c)



(d)

Images MEB de l'échantillon réalisé avec un rapport massique borax sur ciment de 10% à 14 jours : cristaux de taille et de formes différentes (a), gel craquelé (b). À 28 jours : cristaux très resserrés, microstructure très dense (c) et (d)

Annexe VI-1 : Diagrammes de DRX des mortiers

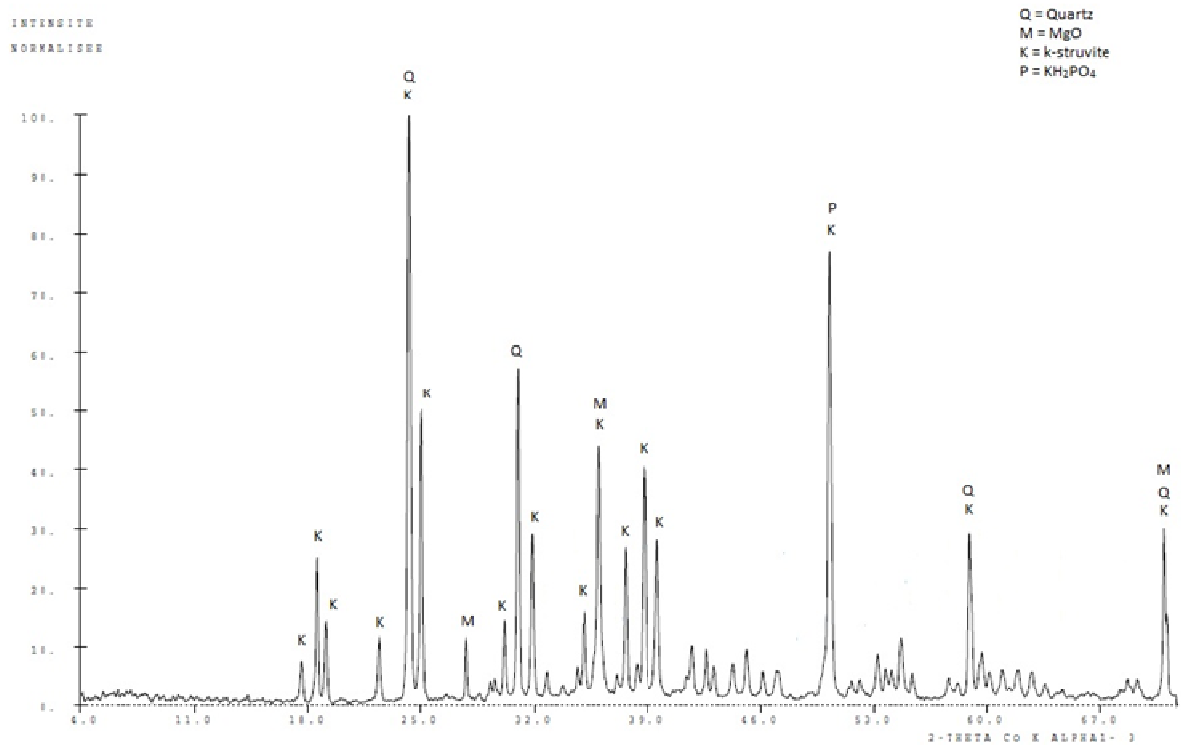


Diagramme de DRX du mortier réalisé avec un rapport massique S/C = 0,5

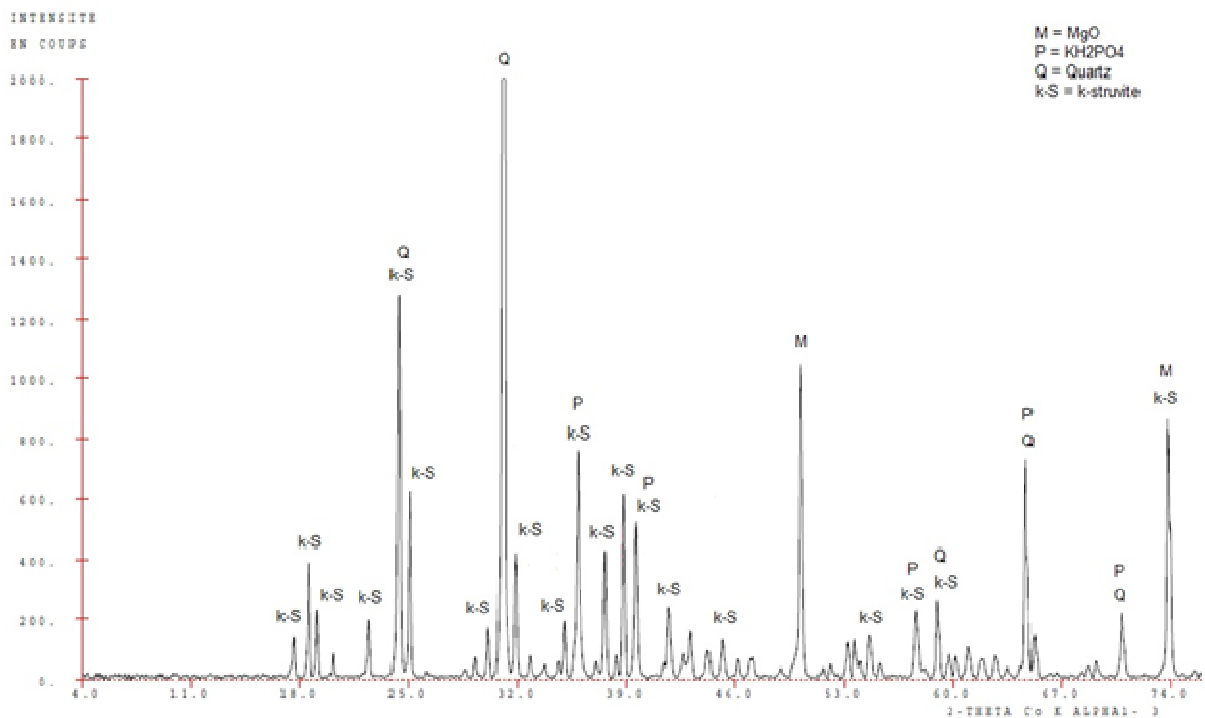


Diagramme de DRX du mortier réalisé avec un rapport massique S/C = 0,5

ANNEXES

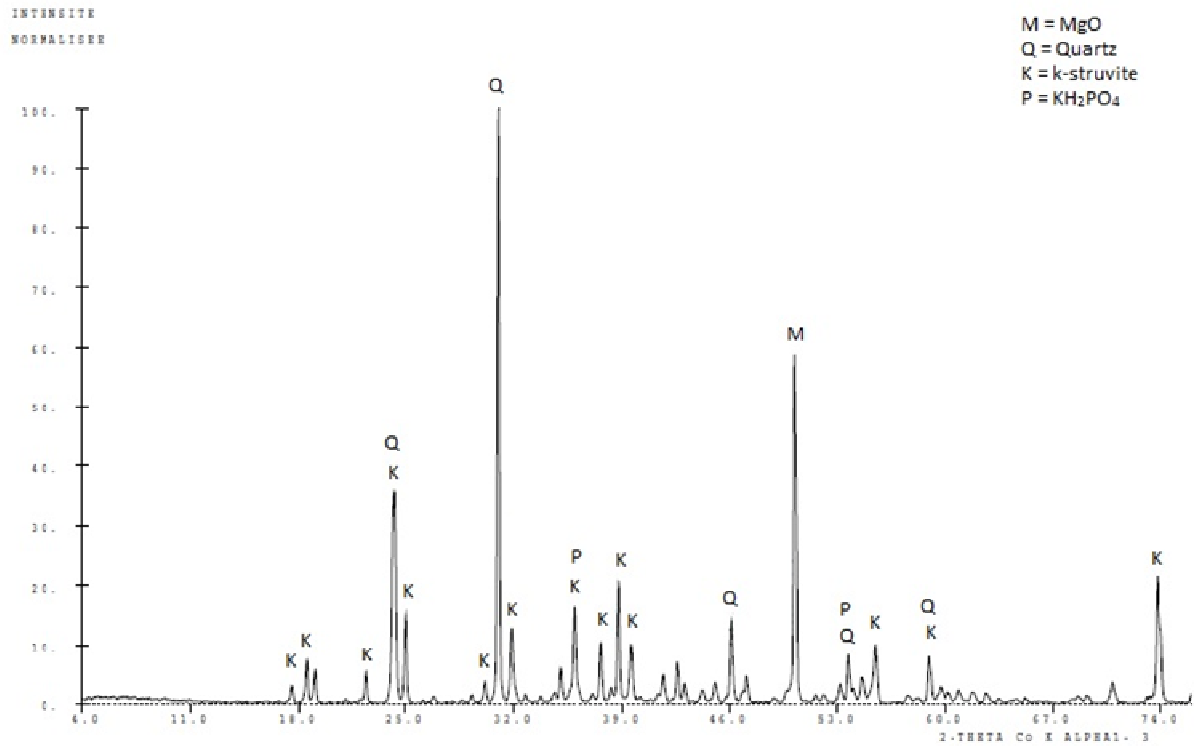
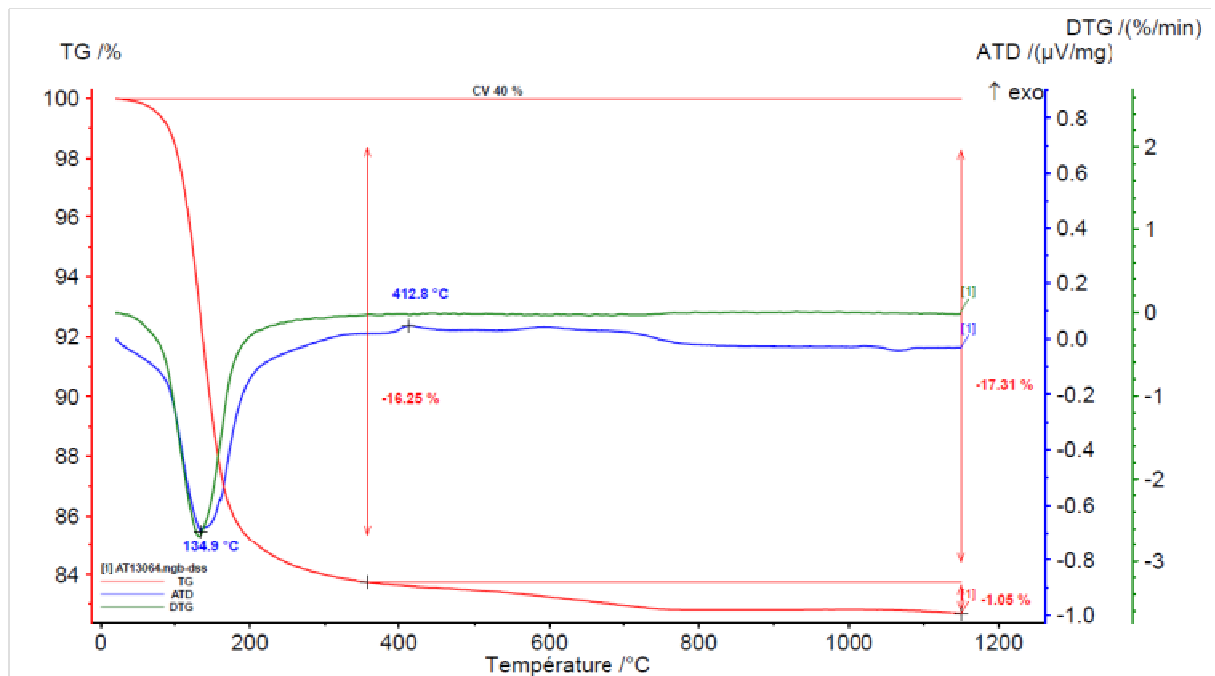
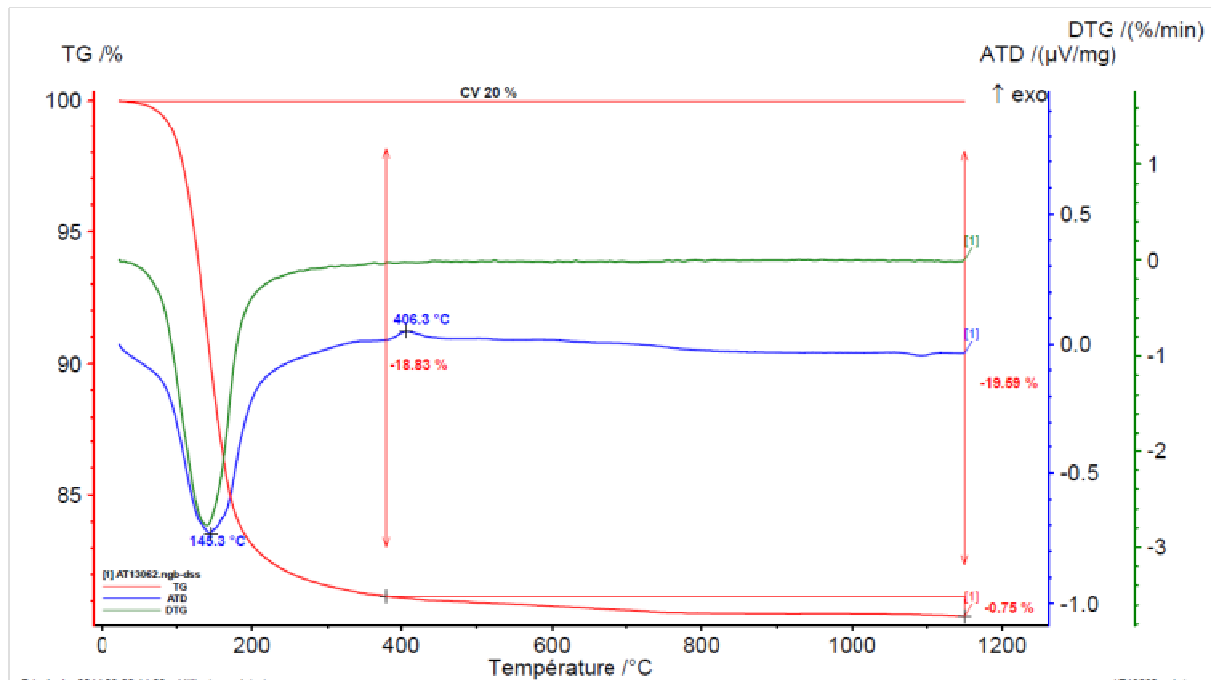
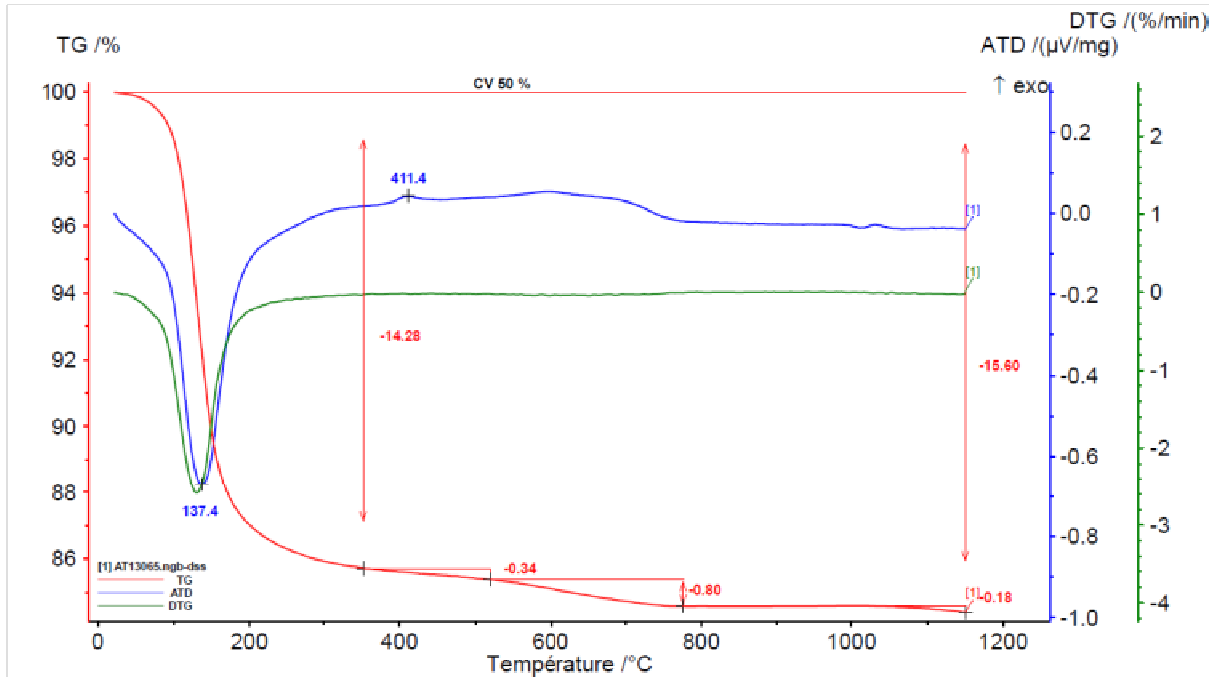


Diagramme de DRX du mortier réalisé avec un rapport massique S/C = 1,5

Annexe VI-2 : Analyses thermogravimétriques du ciment phosphomagnésien avec différents taux de substitutions par les cendres volantes



ANNEXES



Analyses ATD/ATG du ciment phosphomagnésien avec un taux de substitution par les cendres volantes de 50%

Annexe VI-3 : Diagramme de DRX du ciment phosphomagnésien avec différents taux de substitutions par les cendres volantes

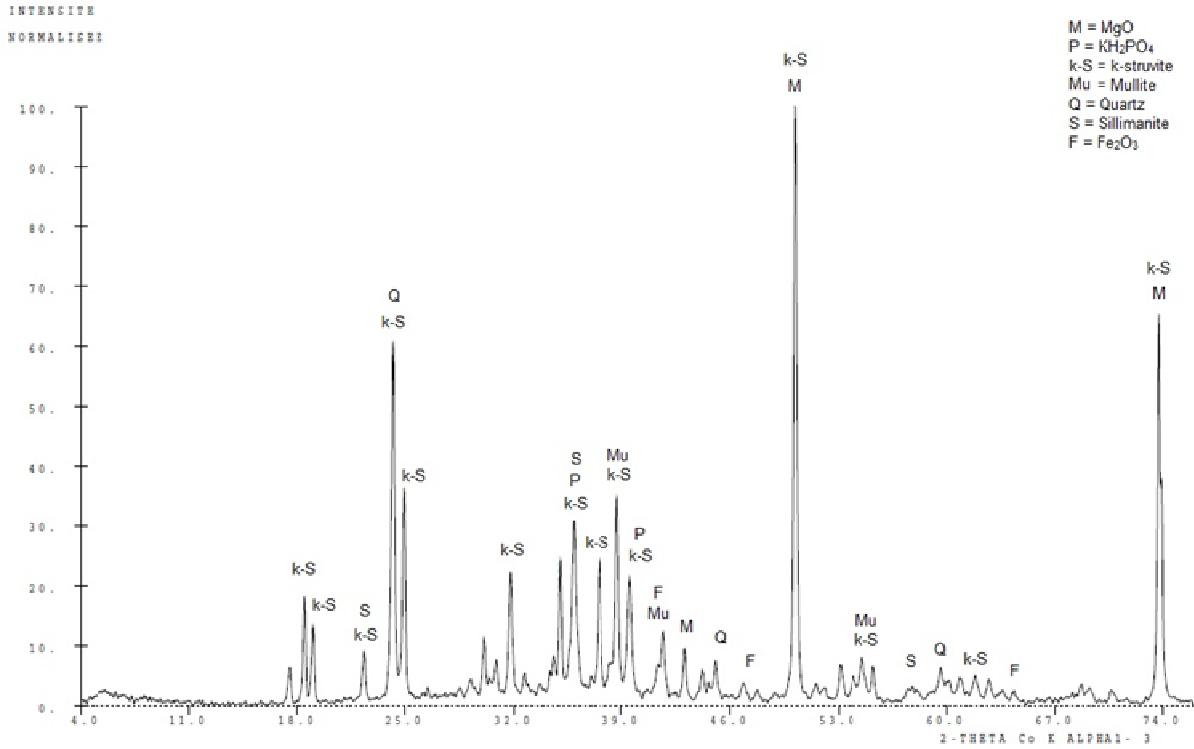


Diagramme de DRX du ciment phosphomagnésien avec un taux de substitution par les cendres volantes de 20%

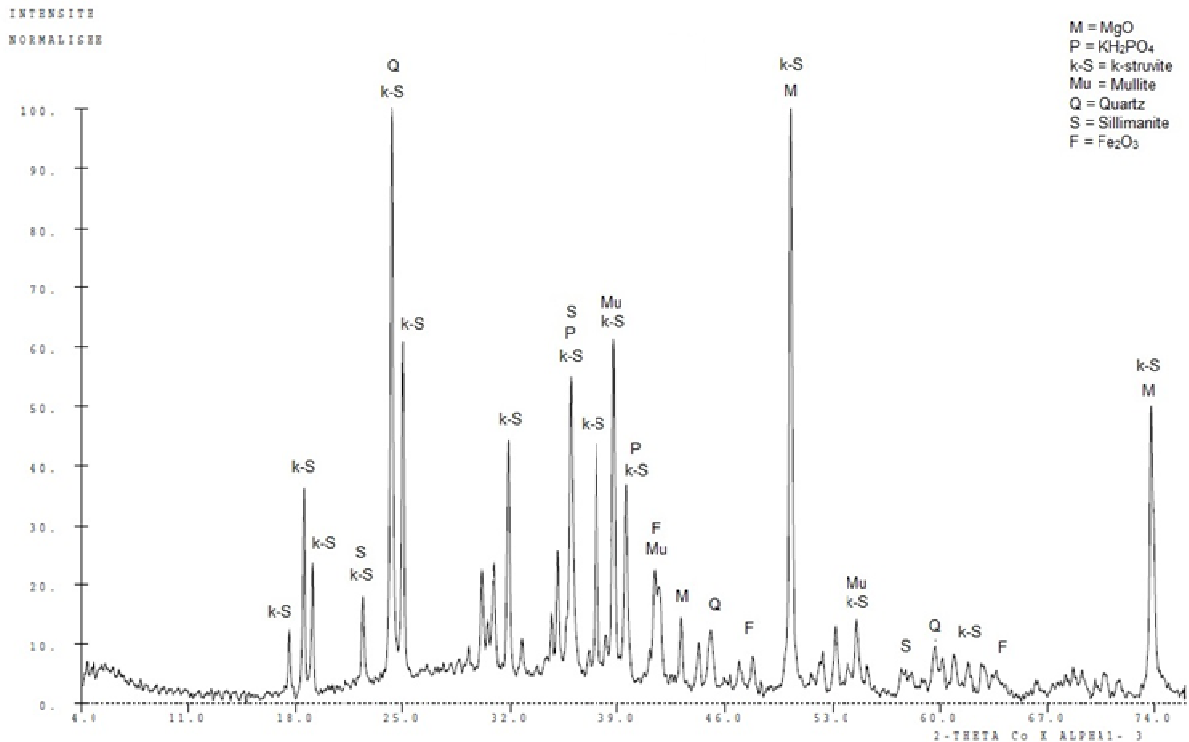


Diagramme de DRX du ciment phosphomagnésien avec un taux de substitution par les cendres volantes de 40%

ANNEXES

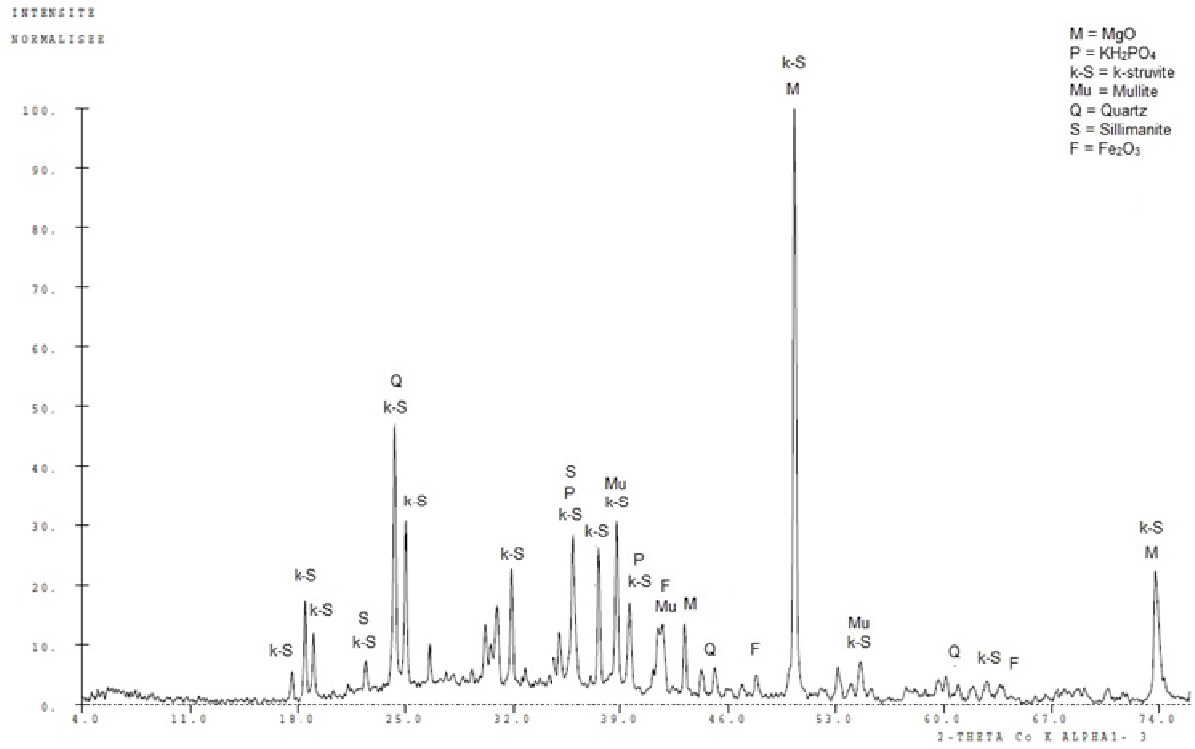


Diagramme de DRX du ciment phosphomagnésien avec un taux de substitution par les cendres volantes de 50%