



**HAL**  
open science

# Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens

Hugo Lahalle

► **To cite this version:**

Hugo Lahalle. Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bourgogne, 2016. Français. NNT : 2016DIJOS048 . tel-01686692

**HAL Id: tel-01686692**

**<https://theses.hal.science/tel-01686692>**

Submitted on 17 Jan 2018

**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.

**UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE - COMTÉ**

UFR Sciences et Techniques  
Ecole Doctorale Carnot - Pasteur



THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Bourgogne Franche - Comté  
Discipline : Sciences  
Spécialité : Chimie – Physique

Par

Hugo Lahalle

## **Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens**

Soutenue le 10 novembre 2016

Jury

<b>Lothenbach Barbara</b>	Senior researcher (EMPA, Dübendorf)	<b>Rapporteur</b>
<b>Vivier Vincent</b>	Directeur de Recherche (Univ. Pierre et Marie Curie, Paris)	<b>Rapporteur</b>
<b>Nonat André</b>	Directeur de Recherche (CNRS, Dijon)	<b>Examineur</b>
<b>Petit Laurence</b>	Chef de projet (Andra, Chatenay Malabry)	<b>Examinatrice</b>
<b>Gauffinet Sandrine</b>	Professeur (Univ. de Bourgogne, Dijon)	<b>Directrice de thèse</b>
<b>Cau-Dit-Coumes Céline</b>	Ingénieur Chercheur (CEA, Marcoule)	<b>Codirectrice de thèse</b>
<b>Delpech Sylvie</b>	Chargée de Recherche (CNRS, Orsay)	<b>Co-encadrante de thèse</b>



## Résumé

Ce travail porte sur le conditionnement de déchets radioactifs dans une matrice cimentaire. Il vise plus particulièrement à évaluer la compatibilité chimique entre un mortier à base de ciment phospho-magnésien et l'aluminium métallique. Dans un premier temps, les processus physico-chimiques responsables de la prise et du durcissement du ciment phospho-magnésien sont étudiés : la diffraction des rayons X (DRX), la thermogravimétrie (ATG) et la résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  et  $^{11}\text{B}$ ) permettent d'identifier les phases solides précipitant au cours de l'hydratation du ciment ; la spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-AES), la conductimétrie et la pH-métrie apportent des informations sur la composition de la solution porale. Dans un second temps, la corrosion de l'aluminium dans des mortiers phospho-magnésiens est étudiée par suivi du potentiel d'équilibre (OCP) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le ciment phospho-magnésien est préparé à partir d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) et de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). En présence d'eau, il s'hydrate selon un processus de dissolution / précipitation. La dissolution des réactifs conduit principalement à la formation de K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), précédée par celle de deux hydrates intermédiaires : la phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . L'acide borique retarde l'hydratation du ciment en ralentissant la formation des hydrates. La précipitation initiale d'un ou plusieurs composés boratés et phosphatés amorphes ou très mal cristallisés ainsi que la stabilisation des cations en solution (magnésium, potassium) pourraient en être la cause.

Par comparaison avec une matrice à base de ciment Portland, la corrosion de l'aluminium dans le mortier phospho-magnésien est fortement limitée. Le pH de la solution interstitielle, proche de la neutralité, est en effet situé dans le domaine de passivation de l'aluminium. La corrosion dépend de plusieurs paramètres : elle est favorisée pour un rapport massique eau/ciment (e/c) très supérieur à la demande chimique en eau du liant (e/c = 0.51) ainsi que par la présence d'acide borique. Au contraire, le nitrate de lithium ajouté à l'eau de gâchage agit comme un inhibiteur de corrosion. Un mécanisme de corrosion en 4 étapes permet de modéliser les diagrammes d'impédance. L'évolution de la vitesse de corrosion et de la production de dihydrogène qui lui est associée peut alors être calculée au cours du temps. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales du dihydrogène relâché par des plaques d'aluminium enrobées dans un mortier phospho-magnésien.

## Abstract

This work deals with the stabilization / solidification of radioactive waste using cement. More particularly, it aims at assessing the chemical compatibility between metallic aluminum and mortars based on magnesium phosphate cement. The physical and chemical processes leading to setting and hardening of the cement are first investigated. X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA) and nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^{31}\text{P}$  and  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR) are first used to characterize the solid phases formed during hydration, while inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis (ICP-AES), electrical conductimetry and pH measurements provide information on the pore solution composition. Then, the corrosion of metallic aluminum in magnesium phosphate mortars is studied by monitoring the equilibrium potential and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Magnesium phosphate cement is prepared from a mix of magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) and potassium dihydrogen orthophosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). In the presence of water, hydration occurs according to a dissolution – precipitation process. The main hydrate is K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Its precipitation is preceded by that of two transient phases: phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) and  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Boric acid retards cement hydration by delaying the formation of cement hydrates. Two processes may be involved in this retardation: the initial precipitation of amorphous or poorly crystallized minerals containing boron and phosphorus atoms, and/or the stabilization of cations ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) in solution.

As compared with a Portland cement-based matrix, corrosion of aluminum is strongly limited in magnesium phosphate mortar. The pore solution pH is close to neutrality and falls within the passivation domain of aluminum. Corrosion depends on several parameters: it is promoted by a water-to-cement ratio (w/c) significantly higher than the chemical water demand of cement (w/c = 0.51), and by the addition of boric acid. On the contrary, lithium nitrate, dissolved in the mixing solution, acts as a corrosion inhibitor. A 4-step mechanism makes it possible to model the impedance diagrams. The evolution of the corrosion rate and of the amount of dihydrogen released with ongoing hydration is then calculated. The results are in good agreement with the experimental determination of the  $\text{H}_2$  production by aluminum sheets embedded in magnesium phosphate mortar.



# Remerciements

---

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) dans le Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C, Marcoule) en collaboration avec le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, Dijon) et l'Institut de Physique Nucléaire (IPNO). Il s'est déroulé sous la direction de Céline Cau-Dit-Coumes (LP2C, Marcoule), Sandrine Gauffinet (ICB, Dijon), Sylvie Delpech (IPN, Orsay) auxquelles je voudrais exprimer toute ma gratitude pour ces trois années très enrichissantes ; leur sympathie, leur disponibilité, leur rigueur scientifique et leur clairvoyance m'ont beaucoup appris.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger mon travail et ont assisté à ma soutenance de thèse. J'ai eu l'honneur d'avoir comme rapporteurs Barbara Lothenbach et Vincent Vivier, ainsi que Laurence Petit et André Nonat (président du jury) comme examinateurs qui, par leur expertise ont suggéré de nouvelles pistes pour faire avancer ce travail de recherche.

Il m'est impossible d'oublier les nombreuses personnes qui par leurs conseils, leurs aides et leurs connaissances, ont permis l'aboutissement de ce travail. Cette thèse n'aurait pas été la même sans les multiples collaborations dont j'ai eu la chance de bénéficier. Merci à Céline Cannes (IPN, Orsay), à Cyrille Mercier (LMCPA, Valenciennes) et Bertrand Revel (Centre de RMN de Lille), à Adel Mesbah (ICSM, Marcoule), à André Nonat, Céline Borkowski, Olivier Heintz et Frédéric Herbst (ICB, Dijon), à David Lambertin, Pascal Antonucci et Flavian Lafay (LP2C, Marcoule) ainsi qu'à Laurent Dupuy (BIOPHY RESEARCH, Fuveau).

J'ai eu le plaisir de travailler dans trois laboratoires de recherche, je tiens donc à remercier l'ensemble du personnel du LP2C, de l'ICB et de l'IPN. Merci aux secrétaires pour leur aide et au projet UP1 pour le financement de mes travaux et au programme NEEDS (projet : NEEDS-Déchets).

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes années de thèses et qui m'ont fait passer des moments agréables : Loren et Clément, mes collègues de bureau qui m'ont soutenu pendant la rédaction de ma thèse ; Pascal avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer et d'exprimer ma créativité ; Virginie et Vincent qui m'ont accompagné en tant que doctorants en 3<sup>ème</sup> année au LP2C ; mais aussi Priscillia, Mélanie, Jennifer, Antoine, Julien A., Christophe A., Christophe C., JR, Romain, Julie, Héléne, Pierrick et Victor avec qui j'ai partagé de nombreuses soirées ; Amal, Julien R., Svetlana, Prune, Emilie, Jean-Baptiste, les trois David, Jérémy, Véronique, Fabien, Arnaud, Hubert, Denise, Myriam, Xia, Agnès,... avec qui j'ai également conversé de nombreuses fois.

Enfin, j'adresse toute mon affection à ma famille qui me soutient et croit en moi depuis 27 ans maintenant. Je remercie particulièrement mon père Christian, ma mère Agnès, mon frère Paul et ma sœur Pauline, mais aussi mes grands-parents Claude et Michelle et Carmen qui ont fait le déplacement pour venir me voir le jour J. Merci aussi à tous ceux qui ont pensés à moi le 10 novembre 2016 et je remercie encore une fois Virginie qui m'accompagne depuis maintenant 7 ans.

# Glossaire

---

## Le monde du nucléaire

**Activité** : Pour une substance radioactive, nombre de transitions nucléaires spontanées par unité de temps au sein d'un radionucléide ou d'un mélange de radionucléides. Elle est exprimée en Becquerel (Bq).

**Andra** : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Établissement public à caractère industriel et commercial chargé des opérations de gestion à long terme des déchets radioactifs.

**Assemblage** : ensemble formé d'éléments combustibles et chargé d'un seul tenant dans un réacteur nucléaire (constitué par exemple de 264 crayons combustibles dans le cas d'un réacteur type REP).

**Becquerel (Bq)** : unité de désintégration radioactive égale à une désintégration par seconde. Le Becquerel étant une unité très petite, on utilise fréquemment ses multiples méga- giga- téra-becquerels (respectivement MBq, GBq, TBq).

**CEA** : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives.

**Colis** : ensemble constitué du contenu (déchet conditionné ou combustible irradié) et du conteneur. Un colis est typiquement constitué d'un conteneur (métal, béton...), d'une matrice (verre, mortier de ciment, bitume,...) et de déchets immobilisés ou enrobés dans la matrice, ou directement placés à l'intérieur des conteneurs.

**Combustible** : substance constitutive du cœur d'un réacteur nucléaire, contenant les éléments fissiles qui entretiennent la réaction en chaîne en son sein.

**Combustible usé** : combustible extrait d'un réacteur nucléaire après une période de production utile d'énergie. On parle aussi parfois de « combustible irradié ».

**Conditionnement** (des déchets radioactifs) : ensemble des opérations successives à réaliser pour mettre le déchet sous une forme stable, sûre, et qui permette sa gestion ultérieure, qu'il s'agisse d'entreposage, de transmutation ou de stockage. Ces opérations peuvent comprendre notamment le compactage, l'enrobage, la vitrification, la mise en conteneur.

**Conteneur haute intégrité** : Conteneur présentant des propriétés de résistance mécanique et de confinement telles qu'il peut assurer à lui seul, et à l'exclusion de toute utilisation de matrice, le conditionnement recherché.

**Crayon** : tube de faible diamètre, fermé à ses deux extrémités, constituant du cœur d'un réacteur nucléaire quand il contient le combustible.

**Déchets nucléaires** : résidu inutilisable, issu de l'exploitation de l'énergie nucléaire.

**Déchets radioactifs** : substance radioactive pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée. Les déchets radioactifs ultimes sont des déchets radioactifs qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux.

**Enrobage** : Type d'immobilisation par prise en masse au sein d'un matériau de façon à obtenir un produit solide, compact et stable, physiquement non dispersable qui doit satisfaire à des tests spécifiques de confinement des radionucléides.

**Entreposage** : désigne le fait de stocker temporairement du combustible irradié ou des déchets radioactifs ultimes.

**Formulation** : opération industrielle consistant à fabriquer un matériau possédant des propriétés finales spécifiques et répondant aux exigences d'un cahier des charges fonctionnel, en mélangeant diverses substances.

**Irradiation** : exposition, volontaire ou accidentelle, d'un organisme, d'une substance ou d'un corps, à des rayonnements.

**Radioactivité** : propriétés que possèdent certains isotopes dont le noyau est instable d'émettre spontanément un ou plusieurs rayonnements. Ce terme désigne plus généralement l'émission de rayonnement accompagnant la désintégration d'un élément instable.

**Stockage** (de déchets radioactifs) : opération consistant à placer ces substances dans une installation spécialement aménagée pour les conserver de façon potentiellement définitive. Ce terme désigne aussi l'installation dans laquelle les déchets sont placés, sans projet de reprise ultérieure. La reprise serait néanmoins possible dans le cas d'un stockage réversible (voir Entreposage). Le stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs est le stockage de ces substances dans une installation souterraine spécialement aménagée à cet effet.

## Le monde des ciments

**Adjuvant** : produit incorporé à faible dose dans un béton ou un mortier lors du malaxage, afin de modifier certaines de ses propriétés.

**Addition minérale** : matériau minéral finement divisé, ajouté au béton pour modifier certaines de ses propriétés. On distingue les additions calcaires, les additions siliceuses, les cendres volantes, les fumées de silice et le laitier de haut-fourneau. Les additions sont normalisées.

**Béton** : matériau de construction formé par un mélange de ciment, de granulats et d'eau, éventuellement complété par des adjuvants et des additions minérales.

**Cendres volantes** : résidus pulvérulents (particules fines entre 0,001 et 0,1 mm) résultant d'une combustion. On distingue les cendres calciques des cendres de houilles, contenant en majeure partie de la silice et de l'alumine sous forme vitreuse. Les cendres volantes peuvent être utilisées comme additifs dans les bétons.

**Ciment** : liant hydraulique, c'est à dire un matériau minéral finement moulu qui, mélangé avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit, et qui conserve sa cohésion sous eau.

**Coulis** : mélange fluide de ciment, sable, d'adjuvants et d'eau destiné au remplissage des joints et des fissures.

**e/c** : grandeur exprimant le rapport entre la masse d'eau de gâchage et celle de ciment d'un béton.

**Eau de gâchage** : eau incorporée au mélange liant et granulats afin d'enclencher sa prise et de lui conférer son ouvrabilité.

**Gâchage** : phase de la fabrication des bétons au cours de laquelle sont mélangés les différents constituants.

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

**Granulats** : constituants du béton. Les granulats sont d'une manière générale des grains minéraux, par exemple : sables, gravillons, etc.

**Hydratation** : phénomène chimique par lequel un ciment, en contact avec l'eau, subit les processus de prise puis de durcissement.

**Jeune âge** : période pendant laquelle la pâte de ciment n'a pas encore durci.

**Laitier** : sous-produit de fabrication de la fonte aux propriétés hydrauliques latentes. Ce matériau est utilisé pour rendre le béton plus résistant aux agressions chimiques.

**Mortier** : mélange de ciment, de sables et d'eau, éventuellement complété par des adjuvants et des additions.

**Pâte de ciment** : mélange de ciment et d'eau, réalisé pour différents essais relatifs aux caractéristiques du ciment.

**Portland** : le nom Portland provient d'une presqu'île de Grande-Bretagne où était extraite une pierre grise d'aspect analogue au ciment. Le ciment Portland est un nom générique qui désigne les ciments hydrauliques de base, très efficaces et de qualité. Ils sont obtenus par mouture de clinkers résultant de la cuisson d'un mélange précis de calcaire, d'argile et éventuellement d'autres constituants.

**Prise** : étape de l'hydratation, située entre quelques minutes et quelques heures après le gâchage, des mortiers et des bétons, durant laquelle le mélange des constituants raidit et commence à acquérir sa résistance. Le temps de prise Vicat peut-être déterminé selon la norme NF EN 196-3.

**Propriété pouzzolanique** : aptitudes d'un produit à former, par mélange avec de la chaux en présence d'eau, à des températures ordinaires, des composés ayant des propriétés hydrauliques.

**Ressuage** : phénomène d'exsudation de l'eau de gâchage d'un béton avant le début de prise. Ce processus est souvent dû à une formulation insuffisante en particules fines.

**Retardateur de prise** : produit qui augmente le temps de prise.

**Solution interstitielle** : fraction aqueuse présente dans le ciment ou la pâte de ciment.

**Surface spécifique (finesse Blaine)** : permet de mesurer la finesse de mouture d'un ciment. Elle est caractérisée par la surface spécifique ou surface développée totale de tous les grains contenus dans un gramme de ciment (norme NF EN 196-6). Elle s'exprime en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## Le monde de l'électrochimie

**Accumulateur** : appareil destiné à mettre en réserve de l'énergie électrique au cours d'une opération appelée charge et qui restitue cette énergie lorsqu'on l'utilise comme générateur (décharge).

**Anion** : ion porteur de charge négative.

**Anode** : électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation.

**Association en parallèle** : des dipôles sont associés en parallèle s'ils ont les mêmes bornes. Ils sont alors soumis à la même différence de potentiel, mais sont parcourus par des courants différents, puisque les charges mobiles vont se répartir entre les différentes branches. Comme il ne peut pas y avoir accumulation de charges, la somme des charges qui arrivent est égale à la somme des charges qui traversent les différentes branches (voir loi des nœuds).

**Association en série** : des dipôles sont associés en série s'ils sont parcourus par le même courant. Dans ce cas, la différence de potentiel aux bornes de l'ensemble est égale à la somme des différences de potentiel aux bornes de chacun des dipôles (voir loi des mailles).

**Capacité (condensateur)** : quantité d'énergie, qui peut être contenue ou stockée dans un contenant.

**Cation** : ion positif.

**Cathode** : électrode où a lieu une réaction électrochimique de réduction.

**Cellule électrochimique** : une cellule électrochimique est composée d'au moins deux électrodes immergées dans des électrolytes.

**Charge** : quantité d'électricité statique emmagasinée dans un accumulateur.

**Chute ohmique** : est le produit de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  par l'intensité du courant passant dans le système. Une cellule électrochimique a une certaine résistance d'électrolyte plus ou moins forte selon la nature de l'électrolyte, de la distance des électrodes, de la résistance des fils, ... .

**Condensateur** : appareil permettant d'emmagasiner une charge électrique.

**Conducteur** : qui transmet un courant, la chaleur, un influx... .

**Corrosion** : altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant.

**Couples rédox** : couples formés par un oxydant et un réducteur ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ )

**Différence de potentiel (tension)** : on dit qu'il existe une différence de potentiel ou tension de 1 volt entre deux points d'un circuit quand chaque coulomb qui y passe abandonne une énergie de 1 joule. Exprimée en volt (V).

**Dipôle électrique** : ensemble constitué par le rapprochement de deux charges électriques égales et de signe opposé (résistance, admittance, impédance).

**Electroactif** : qualifie un composé pouvant être oxydé ou réduit dans le milieu considéré.

**Electrochimie** : science étudiant les phénomènes chimiques engendrés par l'électricité.

**Electrolyse** : méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques par activation électrique.

**Electrolyte** : substance conductrice contenant des ions mobiles.

**Etat stationnaire** : quand un des paramètres étudiés ne varie pas au cours du temps. Un état stationnaire ne représente pas nécessairement une situation d'équilibre.

**Ion** : atome ou groupe d'atomes électriquement chargé(s) par suite de la diminution ou de l'augmentation numérique des électrons.

**Intensité** : Quantité d'électricité traversant, par seconde, un milieu conducteur donné et exprimée en ampères (A).

**Oxydation** : est une perte d'électrons ( $\text{Cu}$  à  $\text{Cu}^{2+}$ ).

**Polarisation** : établissement d'une différence de potentiel entre deux conducteurs entraînant dans une cellule électrochimique une modification des surfaces de contact des électrodes avec l'électrolyte.

**Potentiel** : grandeur physique induite par un champ électrique. Deux points sont au même potentiel si les électrons conservent leur énergie en passant de l'un à l'autre. Pratiquement,

les extrémités d'un fil conducteur sont considérées au même potentiel. Pour faire circuler des charges électriques dans une portion de circuit, il faut une différence de potentiel.

**Potentiostat** : est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électrochimiques.

**Réaction d'oxydo-réduction** : sont des réactions dans lesquelles se produisent des transferts d'électrons entre les réactifs.

**Réduction** : est un gain d'électrons ( $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{Cu}$ ).

**Résistance** : opposition au passage du courant. La résistance à la corrosion traduit l'opposition au transfert électronique induit par le processus de corrosion.

## Les hydrates phosphatés rencontrés dans cette étude

**Tableau G.1 : Liste des hydrates phosphatés mentionnés dans cette étude et leur formule chimique.**

<b>K-struvite</b>	<b>MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>
---	<b>Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.15H<sub>2</sub>O</b>
<b>Phosphorrösslerite</b>	<b>MgHPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>
<b>Newberyite</b>	<b>MgHPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</b>
<b>Lünebergite</b>	<b>Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>
<b>Cattiite</b>	<b>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.22H<sub>2</sub>O</b>
<b>Bobierrite</b>	<b>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O</b>
---	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
<b>kovdorskite</b>	<b>Mg<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(OH).3H<sub>2</sub>O</b>
Struvite	NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
Dittmarite	NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Schertelite	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Stercorite	Na(NH <sub>4</sub> )HPO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O
Kurmakovite (triclinique) Inderite (monoclinique)	Mg[B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> ].5H <sub>2</sub> O
---	K <sub>3</sub> [B <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O
Hungchaoite	Mg[B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ].7H <sub>2</sub> O
---	K <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O
Santite	K[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O
Kaliborite	HKMg <sub>2</sub> [B <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>3</sub> .OB(OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Macallisterite	Mg <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O
---	Mg <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O
Aksaite	Mg <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I- ETAT DE L'ART SUR LES CIMENTS PHOSPHO-MAGNESIENS</b> <b>.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Composition du ciment .....</b>	<b>9</b>
1.1. L'oxyde de magnésium .....	9
1.2. Les composés acides phosphatés .....	12
<b>2. Hydratation des ciments phospho-magnésiens.....</b>	<b>13</b>
2.1. Le système MgO / phosphate ammoniacal .....	14
2.2. Le système MgO / $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....	14
<b>3. Caractéristiques des phases susceptibles de se former par hydratation du liant MgO /</b> <b><math>\text{KH}_2\text{PO}_4</math> .....</b>	<b>17</b>
3.1. K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) .....	17
3.2. Newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).....	18
3.3. Phosphörrosslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) .....	19
3.4. $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .....	21
<b>4. Paramètres influençant l'hydratation et les propriétés mécaniques.....</b>	<b>23</b>
4.1. Réactivité de l'oxyde de magnésium (MgO).....	23
4.2. Rapport molaire Mg/P .....	23
4.3. Retardateurs de prise .....	24
4.3.1. Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) .....	25
4.3.2. Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).....	25
4.4. Rapport liquide / solide (l/s).....	26
4.5. Additions minérales.....	26
4.5.1. Le sable .....	26
4.5.2. Les cendres volantes .....	26
<b>5. Application des ciments phospho-magnésiens à l'inertage de déchets .....</b>	<b>28</b>
5.1. Le conditionnement des déchets .....	28
5.1.1. Contraintes liées au procédé industriel de mise en oeuvre .....	28
5.1.2. Spéciation pour l'acceptation des colis sur un site de stockage de surface .....	29
5.1.3. Exigences générales relatives à la matrice de conditionnement .....	30
5.1.4. Exigences particulières relatives à la matrice de conditionnement .....	30
5.2. Processus d'inertage par les liants phospho-magnésiens .....	31
5.3. Le conditionnement de métaux réactifs.....	34
5.3.1. L'uranium métallique.....	34
5.3.2. L'aluminium métallique .....	35
<b>6. Bilan et problématique de la thèse .....</b>	<b>41</b>

# CHAPITRE II - ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS PHOSPHO-MAGNESIENS..... 43

<b>1. Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'hydratation des ciments phospho-</b>	<b>45</b>
<b>magnésiens .....</b>	<b>45</b>
1.1. Matériaux utilisés et préparation des échantillons .....	45
1.1.1. Oxyde de magnésium (MgO) .....	45
1.1.2. Dihydrogénophosphate de potassium (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ).....	46
1.1.3. Solution de gâchage.....	46
1.1.4. Additions minérales .....	46
1.1.5. Elaboration des échantillons.....	47
1.1.5.1. <i>Suspensions cimentaires</i> .....	47
1.1.5.2. <i>Pâtes de ciments</i> .....	47
1.2. Méthodes expérimentales.....	48
1.2.1. Conductimétrie et mesures de pH (25°C) sur suspension cimentaire .....	48
1.2.2. Rhéométrie, conductimétrie, calorimétrie sur pâte de ciment - utilisation d'une cellule spécifique 50	
1.2.3. Microcalorimétrie isotherme (25°C) .....	51
1.2.4. Prismètre Vicat .....	51
1.2.5. Analyse de la solution interstitielle.....	52
1.2.6. Analyse du solide par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique .....	53
1.2.7. Analyse du solide par résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS du <sup>31</sup> P) .....	53
1.2.7.1. <i>Présentation de la méthode</i> .....	53
1.2.7.2. <i>Constitution d'une base de données</i> .....	54
<b>2. Etude de l'hydratation d'une suspension cimentaire .....</b>	<b>57</b>
2.1. Suivi de l'hydratation par conductimétrie et calorimétrie .....	57
2.1.1. Dissolution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> dans l'eau .....	57
2.1.2. Dissolution de MgO dans l'eau .....	58
2.1.3. Hydratation d'un mélange MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	60
2.2. Caractérisation du solide et de la solution au cours de l'hydratation .....	61
2.2.1. Analyse de la fraction solide .....	61
2.2.1.1. <i>Diffraction des rayons X (DRX) et analyses thermogravimétriques (ATG)</i> .....	61
2.2.1.2. <i>Résonance magnétique nucléaire du <sup>31</sup>P</i> .....	65
2.2.2. Analyse de la fraction aqueuse .....	68
2.3. Récapitulatif.....	70
<b>3. Etude de l'hydratation d'une pâte de ciment .....</b>	<b>72</b>
3.1. Evolution de la conductivité électrique .....	72
3.2. Evolution de la minéralogie au cours de l'hydratation .....	73
3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG) .....	73
3.2.2. Résonance magnétique nucléaire du <sup>31</sup> P .....	75
3.3. Composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation .....	76
3.4. Récapitulatif.....	79
<b>4. Réactivité des cendres volantes dans le ciment phospho-magnésien .....</b>	<b>81</b>
4.1. Réactivité des cendres volantes dans différentes suspensions.....	81
4.1.1. Eau déminéralisée.....	81
4.2.2. Solution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	82
4.2. Influence des cendres volantes sur l'hydratation des mélanges MgO / KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (e/c = 10 et e/cv = 10)	83
4.2.1. Suivi cinétique de la réaction .....	83
4.2.2. Analyse du solide .....	83
4.3. Influence des cendres volantes sur l'hydratation d'une pâte de ciment (e/c = 0,56) .....	86
4.3.1. Suivi de l'hydratation de la pâte de ciment .....	86

4.3.2.	Analyse du solide .....	87
4.3.3.	Observation par microscopie électronique à balayage .....	90
<b>5.</b>	<b>Bilan de l'étude .....</b>	<b>92</b>

## **CHAPITRE III - COMPREHENSION DU MECANISME DE RETARD ENGENDRE PAR L'ACIDE BORIQUE (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ..... 95**

<b>1.</b>	<b>Protocole expérimental.....</b>	<b>98</b>
1.1.	Elaboration des échantillons .....	98
1.1.1.	Suspensions cimentaires.....	98
1.1.2.	Pâtes de ciment .....	99
1.2.	Méthodes expérimentales.....	100
1.2.1.	Suivi cinétique de l'hydratation .....	100
1.2.2.	Analyse de la solution interstitielle.....	100
1.2.3.	Analyse du solide par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique .....	100
1.2.4.	Analyse du solide par résonance magnétique nucléaire .....	101
1.2.4.1.	<i>Synthèse d'une phase de référence .....</i>	<i>101</i>
1.2.4.2.	<i>Caractérisation de cette phase de référence .....</i>	<i>101</i>
<b>2.</b>	<b>Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une suspension cimentaire .....</b>	<b>102</b>
2.1.	Influence de l'acide borique sur la dissolution des réactifs.....	103
2.1.1.	Influence de la concentration en H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> sur la dissolution du KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> dans l'eau .....	103
2.1.2.	Influence de la concentration en H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> sur la dissolution du MgO dans une solution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	104
2.2.	Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une suspension cimentaire {MgO, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, e/c = 100}.....	105
2.2.1.	Influence de l'acide borique sur l'évolution de la minéralogie.....	105
2.2.2.	Influence de l'acide borique sur l'évolution de la composition de la solution .....	109
2.3.	Discussion sur le rôle de l'acide borique dans la suspension cimentaire .....	113
<b>3.</b>	<b>Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une pâte de ciment .....</b>	<b>118</b>
3.1.	Influence de l'acide borique sur la dissolution des réactifs.....	118
3.1.1.	Influence de la concentration en H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> sur la dissolution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> dans l'eau.....	119
3.1.2.	Influence de la concentration en H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> sur la dissolution de MgO dans l'eau .....	119
3.1.3.	Influence de la concentration en H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> sur la dissolution de MgO dans une solution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	122
3.2.	Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une pâte de ciment {MgO, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, e/c = 1} ..	123
3.2.1.	Influence de l'acide borique sur l'évolution de la minéralogie.....	123
3.2.2.	Influence de l'acide borique sur l'évolution de la composition de la solution interstitielle .....	128
3.3.	Spéciation du bore dans la fraction solide de la pâte de ciment.....	133
3.3.1.	Analyse de la pâte de ciment #15 ([B(OH) <sub>3</sub> ] = 417 mmol/L) par RMN-MAS du <sup>11</sup> B .....	133
3.3.2.	Analyse de la pâte de ciment #15 ([B(OH) <sub>3</sub> ] = 417 mmol/L) par RMN croisée du <sup>31</sup> P et du <sup>11</sup> B .....	135
3.3.2.1.	<i>Echéance 2 h 45 min .....</i>	<i>136</i>
3.3.2.2.	<i>Echéance 9 h 45 min .....</i>	<i>137</i>
3.3.3.	Discussion sur le rôle de l'acide borique dans une pâte de ciment .....	139
<b>4.</b>	<b>Bilan de l'étude .....</b>	<b>143</b>

# CHAPITRE IV - REACTIVITE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM DANS UN MORTIER DE CIMENT PHOSPHO-MAGNESIEN .....145

## 1. Protocole expérimental.....147

- 1.1. Préparation des mortiers..... 147
- 1.2. Démarche expérimentale ..... 148
- 1.3. Dispositifs expérimentaux ..... 150
  - 1.3.1. Mesures électrochimiques..... 150
  - 1.3.2. Mesures par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ..... 152

## 2. Analyse qualitative de la réactivité de l'aluminium en fonction de la formulation du ciment .....153

- 2.1. Etude par voltammétrie cyclique ..... 153
- 2.2. Suivi du potentiel d'équilibre (OCP) ..... 154
- 2.3. Analyse par spectroscopie d'impédance au potentiel d'équilibre ..... 158
  - 2.3.1. Définition du modèle général utilisé dans les matrices cimentaires ..... 158
  - 2.3.2. Etude de la réactivité de l'aluminium en fonction de la formulation du mortier par spectroscopie d'impédance ..... 160
    - 2.3.2.1. Réactivité de l'aluminium dans les mortiers à base de ciment Portland et de ciment phospho-magnésien..... 160
    - 2.3.2.2. Evolution de la résistance de l'électrolyte selon la formulation du mortier phospho-magnésien..... 163
    - 2.3.2.3. Réactivité de l'aluminium selon la formulation du mortier phospho-magnésien..... 164

## 3. Analyse quantitative de la corrosion de l'aluminium dans les ciments phospho-magnésiens .....167

- 3.1. Mécanisme proposé pour la corrosion de l'aluminium dans une matrice cimentaire..... 167
  - 3.1.1. Description du mécanisme réactionnel ..... 167
  - 3.1.2. Equations cinétiques caractéristiques des étapes du mécanisme..... 168
- 3.2. Expression et représentation de l'impédance faradique ..... 170
  - 3.2.1. Expression de l'impédance faradique ..... 170
  - 3.2.2. Représentation de l'impédance faradique ..... 170
- 3.3. Expression et représentation de l'impédance électrochimique..... 171
  - 3.3.1. Expression de l'impédance électrochimique ..... 171
  - 3.3.2. Représentation de l'impédance électrochimique du système ..... 172
- 3.4. Modélisation des diagrammes d'impédance..... 172
  - 3.4.1. Comparaison des modélisations aux données expérimentales..... 173
  - 3.4.2. Constantes cinétiques caractéristiques du processus de corrosion ..... 176
  - 3.4.3. Contribution du ciment et de la couche à la surface de l'aluminium ..... 178
- 3.5. Calcul de la vitesse de corrosion et validation du modèle par comparaison avec les mesures de dégagement de dihydrogène mesuré par chromatographie en phase gazeuse ..... 179
  - 3.5.1. Calcul de la vitesse de corrosion..... 179
  - 3.5.2. Calcul des vitesses de corrosion de l'aluminium dans les systèmes CEM I, MKP\_E56 et MKP\_LN\_HB ..... 180
    - 3.5.2.1. Evolution du courant de corrosion avec le temps..... 180
    - 3.5.2.2. Calcul des volumes de dihydrogène associés..... 180
  - 3.5.3. Comparaison des volumes de dihydrogène calculés et mesurés au cours du temps .....181

## 4. Bilan de l'étude.....184

## CONCLUSION GENERALE.....187

<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>193</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>197</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>237</b>



# Liste des Figures

---

Figure 1 : Classification des déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité [Site internet Andra].....	1
Figure 2 : Diagramme potentiel – pH pour Al à 25°C dans une solution aqueuse [4]. Les lignes (a) et (b) définissent le domaine de stabilité de l'eau. ....	3
Figure 3 : Influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium ( $v =$ vitesse de corrosion en $\text{mg.dm}^2\text{h}^{-1}$ ) [4]. ....	4
Figure 4 : Structure cristallographique de MgO (Fm3m) [23]. ....	10
Figure 5 : L'évolution des concentrations de cations en solution pour différents oxydes en fonction du pH [35]. ....	11
Figure 6 : Etat de surface observée par microscopie électronique à balayage de la surface de la magnésite après calcination. (A) : température > 1300°C, (B) température comprise entre 1000 et 1200°C, (C) température voisine de 700°C [23]. ....	12
Figure 7 : Schéma récapitulatif des acides phosphatés produit à partir des minerais de phosphates.....	12
Figure 8 : Cristal de K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) observé au microscope électronique à balayage [43]. ....	17
Figure 9 : Structure de la K-struvite (projection selon (010)) avec représentation des liaisons hydrogène [70]. ....	18
Figure 10 : Structure de la Newberyite projetée selon (010) [23]. ....	19
Figure 11 : Observation de cristaux de $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ au microscope électronique à balayage [43]. ....	20
Figure 12 : Structure cristalline d'une maille de $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [43]. ....	20
Figure 13 : Cristaux de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ observés au microscope électronique à balayage [43]. ....	21
Figure 14 : Structure cristalline d'une maille de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [43]. ....	22

Figure 15 : Vision schématisée de la liaison des octaèdres $Mg(H_2O)_6$ et des tétraèdres $PO_4$ montrant les canaux ouverts [84].	22
Figure 16 : Stockage de surface des déchets de faible et moyenne activité à vie courte.	29
Figure 17 : Le ciment phospho-magnésien présente plusieurs atouts pour l'inertage de déchets : (a) sa structure dense (observée par microscopie électronique à balayage – électrons secondaire [69]), et (b) la faible solubilité d'un grand nombre de composés phosphatés [36] ( $pK_{sp}$ = produit de solubilité).	32
Figure 18 : Propriétés d'éprouvettes de pâte de ciment phospho-magnésien préparées selon les formulations 1 ( $l/s = 0.26$ ) ou 2 ( $l/s = 0.28$ ) présentées dans le Tableau 11.	35
Figure 19 : Quantité de dihydrogène (rapportée à la surface de métal enrobé) produite par corrosion de l'aluminium dans les différentes pâtes cimentaires.	37
Figure 20 : Influence de l'ajout de nitrate de lithium sur le dégagement de dihydrogène produit par l'enrobé à base de ciment phospho-magnésien.	39
Figure 21 : Distribution granulair de l'oxyde de magnésium utilisé.	45
Figure 22 : <i>Distribution granulair des cendres volantes utilisées.</i>	46
Figure 23 : Schématisation et caractérisation du processus d'hydratation du ciment phospho-magnésien.	48
Figure 24 : <i>Cellule thermostatée utilisée pour le suivi de la conductivité électrique et du pH des suspensions cimentaires.</i>	49
Figure 25 : <i>Schéma de la cellule permettant la mesure couplée de la conductivité électrique, de la température et des modules visqueux et élastiques d'une pâte de ciment en cours d'hydratation. Une géométrie de type ruban est représentée.</i>	50
Figure 26 : Prismètre vicat et courbe de prise d'un enrobé.	52
Figure 27 : Presse et module d'extraction utilisés pour l'extraction de la solution interstitielle des pâtes de ciment.	52
Figure 28 : Représentation d'une expérience R.M.N.	54
Figure 29 : <i>Spectres RMN-MAS du <math>^{31}P</math> des composés de référence.</i>	56

Figure 30 : Suivi de la dissolution de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ dans l'eau par microcalorimétrie isotherme et par conductivité électrique (7.71 g de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ont été dissous dans 100 mL d'eau).....	58
Figure 31 : Suivi de la dissolution de $\text{MgO}$ dans l'eau par microcalorimétrie isotherme (a) et par des mesures de conductivité électrique (b) et (c). 2.29 g de $\text{MgO}$ ont été dissous dans 100 mL d'eau. ....	59
Figure 32 : Suivi de la dissolution de $\text{MgO}$ dans l'eau ( $\text{pH} = 6.8$ ) et dans un milieu légèrement acide ( $\text{pH} = 4.2$ ) par des mesures de conductivité électrique ( $\sigma_0$ : conductivité initiale, 2.29 g de $\text{MgO}$ ont été dissous dans 100 mL d'eau et 22.1 $\mu\text{L}$ de $\text{HNO}_3$ (65%) a été ajouté pour 5 L d'eau).....	60
Figure 33 : Suivi de la dissolution de $\text{MgO}$ dans une solution de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ par microcalorimétrie isotherme, ainsi que par conductimétrie et pH-métrie (a), zoom sur 5 h (b). 2.29 g de $\text{MgO}$ ont été introduits dans une solution acide contenant 7.71 g de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ et 100 mL d'eau ( $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1). ....	61
Figure 34 : Diffractogrammes de la fraction solide des suspensions cimentaires âgées de 30 min à 16 h ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1) (a) et quantification des phases cristallisées par analyse Rietveld (b).....	62
Figure 35 : Thermogrammes d'une suspension de ciment phospho-magnésien de 1 h à 16 h ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1). ....	65
Figure 36 : Spectre RMN-MAS du $^{31}\text{P}$ de la fraction solide d'une suspension de ciment phospho-magnésien de 30 min à 16 h ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1).....	66
Figure 37 : Diffractogrammes de la fraction solide d'une suspension de ciment phospho-magnésien à l'échéance de 30 min avant et après analyse RMN ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1).....	66
Figure 38 : Composition de la fraction aqueuse d'une suspension de ciment phospho-magnésien au cours de l'hydratation ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1) déterminée par ICP-AES. ....	68
Figure 39 : Récapitulatif des phases cristallisées et amorphes observées dans la suspension cimentaire ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $e/c = 10$ , $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1) en fonction de la technique expérimentale utilisée et du temps.....	70

Figure 40 : Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par conductivité électrique sur 24 h (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 1, Mg/P = 1, système #3).	72
Figure 41 : Diffractogrammes d'une pâte de ciment phospho-magnésien (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 1, Mg/P = 1, système #3) : (a) de 15 min à 24 h ;( b) échéance 45 min.	74
Figure 42 : Thermogrammes d'une pâte de ciment phospho-magnésien de 15 min à 1 h (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 1, Mg/P = 1, système #3).	75
Figure 43 : Spectres RMN-MAS ( <sup>31</sup> P) d'une pâte de ciment phospho-magnésien de 15 min à 16 h (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 1, Mg/P = 1, système #3).	76
Figure 44 : Composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien et du pH au cours de l'hydratation mesurée par ICP-AES (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 1, Mg/P = 1, système #3).	77
Figure 45 : Récapitulatif des phases cristallisées et amorphes observées dans la suspension cimentaire (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 1, Mg/P = 1, MgO : 22.9 g, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : 77.1 g, 100 ml d'eau) en fonction de la technique expérimentale utilisée et du temps.	79
Figure 46 : Evolution de la conductivité et du pH après ajout de cendres volantes dans une solution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [566 mmol/L] (e/cv = 10) (a). Comparaison de l'évolution de conductivité ( $\sigma - \sigma_0$ ) au cours de la dissolution des cendres volantes dans l'eau et dans une solution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [566 mmol/L] (e/cv = 10) (b).	82
Figure 47 : Evolution de la conductivité et du pH pour un système sans cendres volantes (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, e/c = 10, Mg/P = 1, système #1) et un système avec cendres volantes (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CV + H <sub>2</sub> O, e/c = 10, e/cv = 10, système #2).	83
Figure 48 : Diffractogrammes d'une suspension de ciment phospho-magnésien (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CV + H <sub>2</sub> O, e/c = 10, e/cv = 10, Mg/P = 1, système #2) : de 15 min à 30 h.	85
Figure 49 : Thermogrammes d'une suspension de ciment phospho-magnésien (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CV + H <sub>2</sub> O, e/c = 10, e/cv = 10, Mg/P = 1, système #2) : de 15 min à 30 h.	85

- Figure 50 : Evolution de la conductivité électrique et du module élastique d'une pâte de ciment préparée à partir de MgO, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, cendres volantes et eau (e/c = 0.56, Mg/P = 1, système #4), ainsi que du flux de chaleur qu'elle absorbe ou produit au cours de l'hydratation.....87
- Figure 51 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'évolution minéralogique d'une pâte de ciment élaborée à partir de MgO, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, cendres volantes et eau (e/c = 0.56, Mg/P = 1, système #4).....89
- Figure 52 : Analyse thermogravimétrique à différentes échéances de la pâte de ciment préparée à partir de MgO, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et cendres volantes (e/c = 0.56, Mg/P = 1, système #4). Gauche : dérivée première de la perte de masse par rapport à la température. Droite : perte de masse .....89
- Figure 53 : Observation au microscope électronique à balayage (électrons secondaires) d'une fracture de la pâte de ciment {MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + CV + H<sub>2</sub>O} (e/c = 0.56, Mg/P = 1, système #4) âgée de 3 h 45 min.....91
- Figure 54 : Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une cendre volante (électrons secondaires) sur une fracture de pâte de ciment {MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + CV + H<sub>2</sub>O} (e/c = 0.56, Mg/P = 1, système #4) âgée de 24 h. ....92
- Figure 55 : Etat de l'art sur le mécanisme de retard engendré par l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) dans le ciment phospho-magnésien. ....96
- Figure 56 : Diffractogramme de la lünebergite (Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O).....101
- Figure 57 : Thermogramme de la lünebergite (Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O) (a). Perte de masse en fonction de la température pour la lünebergite (Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O) (b). .....102
- Figure 58 : Influence de la concentration initiale en acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) sur la dissolution de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (e/c = 100, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: 0.771g, 100 mL d'eau). (σ-σ<sub>0</sub>) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.....103
- Figure 59 : Influence de la concentration initiale en acide borique sur la conductivité électrique (a) et le pH (b) d'une suspension de ciment phospho-magnésien (e/c = 100, Mg/P = 1, MgO : 0.229 g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : 0.771g, 100 mL d'eau). (σ-σ<sub>0</sub>) correspond

à la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de MgO. ....	104
Figure 60 : Influence du rapport eau/ciment sur la minéralogie déterminée par DRX de deux suspensions cimentaires ( $e/c = 100$ , $Mg/P = 1$ , système #5 et $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , système #1, $[B(OH)_3] = 0$ mmol/L). ....	106
Figure 61 : Diffractogrammes de la fraction solide de la suspension #5 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 0$ mmol/L), de 15 min à 30 h. ....	106
Figure 62 : Thermogrammes de la fraction solide de la suspension #5 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 0$ mmol/L) à différentes échéances d'hydratation, de 15 min à 30 h (a) et pertes de masse à ces échéances (b). ....	107
Figure 63 : Quantification par analyse Rietveld des phases cristallisées présentes dans les suspensions cimentaires. (a) Suspension #5 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 0$ mmol/L); (b) Suspension #6 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 4.17$ mmol/L); (c) Suspension #9 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 41.7$ mmol/L). ....	108
Figure 64 : (a) Evolution de la quantité d'eau liée, calculée à partir de la perte de masse à 500°C, pour les suspensions #5 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 0$ mmol/L), #6 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 4.17$ mmol/L) et #9 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 41.7$ mmol/L) ; (b) Quantité d'eau liée de la suspension #5 : comparaison entre les mesures par analyse thermogravimétrique et les valeurs calculées à partir de l'assemblage de phases déterminé par analyse Rietveld. ....	109
Figure 65 : (a) Evolution de la composition de la fraction aqueuse de la suspension #5 au cours de l'hydratation ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 0$ mmol/L). (b) Zoom sur les premières heures de l'hydratation. ....	110
Figure 66 : Influence de la concentration initiale en acide borique sur la composition chimique de la phase aqueuse de suspensions cimentaires #5 à #9 ( $e/c = 100$ ). ....	111
Figure 67 : Diffractogrammes de la fraction solide de la suspension #10 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 100$ , $Mg/P = 1$ , $[B] = 417$ mmol/L), de 1 h 30 à 114 h. ....	116

Figure 68 : Evolution de la composition de la fraction aqueuse et du pH de la suspension #10 au cours de l'hydratation ( $e/c = 100$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ), de 0 min à 72 h. ....	116
Figure 69 : Calcul de la spéciation du bore en fonction du pH de la solution ( $[B]_{total} = 417 \text{ mmol/L}$ ).....	117
Figure 70 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de $KH_2PO_4$ dans l'eau en fonction du temps (77.1 g de $KH_2PO_4$ dans 100 mL d'eau). ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de $KH_2PO_4$ . ....	119
Figure 71 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de $MgO$ dans l'eau (22.9 g de $MgO$ dans 100 mL d'eau). ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de $MgO$ . ....	120
Figure 72 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de $MgO$ dans une solution de $KH_2PO_4$ pour les systèmes #3, #12, #13, #14 et #15 ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3]$ variable de 0 à 417 mmol/L. ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de $MgO$ . ....	122
Figure 73 : Diffractogrammes de la fraction solide de la pâte #13 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ), de 15 min à 24 h. ....	123
Figure 74 : Diffractogrammes de la fraction solide de la pâte #15 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ), de 35 min à 31 h. ....	124
Figure 75 : Influence de la concentration en acide borique sur l'évolution minéralogique déterminée par DRX de trois pâtes cimentaires ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ ) : #3 $[B(OH)_3] = 0 \text{ mmol/L}$ , # 13 $[B(OH)_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ et # 15 , $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .....	125
Figure 76 : Thermogrammes de la fraction solide de la pâte # 15 ( $e/c = 10$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à différentes échéances d'hydratation, de 1 h 10 min à 31 h (a) et pertes de masse à ces échéances (b). ....	126
Figure 77 : Spectres RMN-MAS du $^{31}P$ de pâtes de ciment phospho-magnésien (pâte #15, $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) âgées de 1 h 10 min et à 7 h.....	126

- Figure 78 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  de pâtes de ciment phospho-magnésien (pâte #15,  $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) âgées de 7 h à 7 jours.....127
- Figure 79 : Récapitulatif de l'évolution minéralogique de la pâte #15 ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) au cours de son hydratation, de 35 min à 7 jours.....128
- Figure 80 : Evolution de la composition chimique et du pH de la solution interstitielle pour la pâte #13 au cours de l'hydratation ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ) (a). Le nombre de moles de bore en solution est calculé en soustrayant la quantité d'eau présente dans les hydrates, déterminée par analyse thermogravimétrique à  $500^\circ\text{C}$ , à la quantité d'eau présente initialement pour 100 g d'échantillon (b). ...129
- Figure 81 : Evolution de la composition chimique et du pH de la solution interstitielle pour la pâte #15 au cours de l'hydratation ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) (a). Le nombre de moles de bore en solution est calculé en soustrayant la quantité d'eau présente dans les hydrates, déterminée par analyse thermogravimétrique à  $500^\circ\text{C}$ , à la quantité d'eau présente initialement pour 100 g d'échantillon (b). ...130
- Figure 82 : Evolution du nombre de moles de magnésium (a), phosphore (b) et potassium (c) dans la solution au cours de l'hydratation des pâtes ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ) : #3 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 0 \text{ mmol/L}$ ), #13 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ) et #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ). Les nombres de mole sont calculés en soustrayant la quantité d'eau présente dans les hydrates, déterminée par analyse thermogravimétrique à  $500^\circ\text{C}$ , à la quantité d'eau présente initialement pour 100 g d'échantillon. ....132
- Figure 83 : Spectres normalisés RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  d'une pâte de ciment phospho-magnésien (pâte #15,  $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) en fonction du temps d'hydratation.....133
- Figure 84 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  de la pâte #15 à l'échéance de 7 h ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ). .....134
- Figure 85 : Evolution des composantes observées sur le spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$ , de la concentration en acide borique et du pH de la pâte #15 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ). .....135
- Figure 86 : Spectre RMN-MAS D-HMQC  $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$  d'une pâte de ciment phospho-magnésien à l'échéance de 2 h 45 min pour la pâte #15 ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ). (a) courbes de niveau, (b) surface de corrélation en 3D.....136

- Figure 87 : Spectre RMN-MAS D-HMQC ( $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ ) d'une pâte de ciment phospho-magnésien à l'échéance de 9 h 40 min pour la pâte #15 ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417$  mmol/L). (a) spectre de corrélation, (b) représentation corrélation en 3D..... 138
- Figure 88 : Spectre RMN-MAS ( $^{31}\text{P}$ ) de la lünebergite (a). Spectre RMN-MAS ( $^{11}\text{B}$ ) de la lünebergite (b). ..... 140
- Figure 89 : Structure de la lünebergite selon Sengupta et al. [155]..... 140
- Figure 90 : Répartition des sites du bore en coordinence 4 et 3 au cours de l'hydratation.. 141
- Figure 91 : Schéma théorique du signal obtenu lors du tracé des courbes intensité-potential ( $I-E$ ) dans le cas de la corrosion de l'aluminium (courbe noire) en considérant la réaction rédox résultant de l'oxydation de l'aluminium (courbe orange) et la réduction de l'eau (courbe verte). Les courbes  $I-E$  sont tracées en prenant une résistance de  $0.5 \Omega$  pour le calcul de la chute ohmique. .... 149
- Figure 92 : Schéma et photographie de la cellule expérimentale pour les mesures électrochimiques dans la pâte de ciment. .... 151
- Figure 93 : Représentation graphique dans le plan complexe de l'impédance  $Z$ , la résistance  $R$  et la réactance  $X$ . .... 152
- Figure 94 : Dispositif de mesure du dihydrogène produit par les différents enrobés. .... 153
- Figure 95 : Voltammogrammes cycliques mesurés sur l'électrode de platine à  $100 \text{ mV/s}$  dans plusieurs matrices cimentaires (CEM I, MKP, MKP\_LN, MKP\_HB, MKP\_LN\_HB, Tableaux 34 et 35) pendant la première heure de contact. Zone grise = « zone de corrosion importante ». .... 154
- Figure 96 : Variation du potentiel d'équilibre (OCP) mesuré sur l'électrode d'aluminium au cours du temps dans quatre matrices cimentaires (CEM I, MKP\_E45, MKP\_E56, MKP\_E100). Zone grise = « zone de corrosion importante ». .... 155
- Figure 97 : Variation du potentiel d'équilibre (OCP) mesuré sur l'électrode d'aluminium au cours du temps dans quatre mortiers phospho-magnésiens avec ou sans  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et/ou avec ou sans  $\text{LiNO}_3$  (MKP, MKP\_LN, MKP\_HB, MKP\_LN\_HB,  $e/c = 0.56$ ). Zone grise = « zone de corrosion importante ». .... 157
- Figure 98 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant la contribution de la matrice cimentaire. .... 159

- Figure 99 : Evolution en fonction du temps des diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre (OCP) mesuré sur l'électrode d'aluminium immergée dans un mortier à base de ciment Portland (CEM I,  $e/c = 0.4$ ) [178] (IPNO)..... 161
- Figure 100 : Evolution en fonction du temps des diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre (OCP) mesurés sur l'électrode d'aluminium immergée un mortier à base de ciment phospho-magnésien (MKP\_E56,  $e/c = 0.56$ )..... 162
- Figure 101 : Evolution de la résistance de l'électrolyte au cours du temps obtenue sur l'électrode d'aluminium dans six ciments phospho-magnésiens avec des rapports eau/ciment différents ( $e/c = 0.45$ ,  $e/c = 0.56$  et  $e/c = 1$ , MKP\_E45, MKP\_E56, MKP\_100) et avec ou sans  $H_3BO_3$  et/ou  $LiNO_3$  (MKP\_LN, MKP\_HB, MKP\_LN\_HB)..... 163
- Figure 102 : Variation du logarithme du module de l'impédance ( $\log(|Z|)$ ) mesurée à 0.1 Hz sur le diagramme d'impédance obtenu au potentiel d'équilibre (OCP) en fonction du temps sur l'électrode d'aluminium pour les systèmes MKP, MKP\_LN, MKP\_HB et MKP\_LN\_HB ( $e/c = 0.56$ ) (a). Zoom sur les 5 premiers jours (b). ..... 165
- Figure 103 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant la contribution de l'impédance faradique caractérisant le processus de corrosion. .... 171
- Figure 104 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance électrochimique du système {métal + ciment}..... 172
- Figure 105 : Impédances expérimentales (points) et calculées (lignes) des diagrammes enregistrés sur l'électrode de travail en aluminium au potentiel d'équilibre (OCP) au cours du temps dans un mortier Portland (CEM I) à différentes échéances : 23 heures, 10 jours, 30 jours, 50 jours, 101 jours et 203 jours [180] (IPNO). ..... 173
- Figure 106 : Impédances expérimentales (points) et calculées (lignes) des diagrammes enregistrés sur l'électrode de travail en aluminium au potentiel d'équilibre (OCP) au cours du temps dans deux mortiers phospho-magnésiens à différentes échéances. (a) système MKP\_E56 à 7 h30, 24 heures, 48 heures, 7 jours, 14 jours, 28 jours, 87 jours. (b) système MKP\_LN\_HB (MKP +  $LiNO_3$  +  $H_3BO_3$ ) à 24 heures, 48 heures, 7 jours, 14 jours, 28 jours, 94 jours..... 174
- Figure 107 : Diagrammes de phase en fonction du temps obtenus au potentiel d'équilibre (OCP) et mesurés sur l'électrode d'aluminium immergée dans des mortiers à base

de ciment phospho-magnésien. Système MKP_E56 (a). Système MKP_LN (b). Système MKP_HB (c). Système MKP_LN_HB (d).....	175
Figure 108 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance électrochimique du système {métal + ciment} pour le système MKP_LN_HB [178]. .....	176
Figure 109 : Evolution des constantes cinétiques $KDIF$ et $KD$ déterminées par la modélisation des spectres d'impédance dans les trois matrices cimentaires (CEM I, MKP_E56, MKP_LN_HB). .....	177
Figure 110 : Variation du courant de corrosion en fonction du temps dans les trois matrices cimentaires (CEM I, MKP_E56, MKP_LN_HB). .....	180
Figure 111 : Evolution du volume de dihydrogène libéré aux différentes échéances de l'étude déterminé par calcul (mortier MKP_E56). .....	181
Figure 112 : Comparaison du volume d'hydrogène calculé (SIE) au volume mesuré (CPG) sur trois mortiers : (a) ciment Portland (CEM I), (b) ciment phospho-magnésien (MKP_E56), (c) ciment phospho-magnésien avec $H_3BO_3$ et $LiNO_3$ (MKP_LN_HB). .....	182
Figure B.1.1 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{31}P$ pour la phase synthétisée : $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ . Le protocole de synthèse est donné dans le Tableau 19 et le spectre RMN sur la Figure 29. ....	201
Figure B.2.1 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}B$ pour la pâte #15 à l'échéance de 35 min ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L.....	202
Figure B.2.2 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}B$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 1 h 10 min ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L.....	203
Figure B.2.3 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}B$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 2 h 45 min ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L.....	204
Figure B.2.4 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}B$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 5 h ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L.....	205
Figure B.2.5 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}B$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 7 h ( $e/c = 1$ , $Mg/P = 1$ , $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L.....	206

Figure B.2.6 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}\text{B}$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 9 h 40 min ( $e/c = 1$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .....	207
Figure B.2.7 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}\text{B}$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 13 h 50 min ( $e/c = 1$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .....	208
Figure B.2.8 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du $^{11}\text{B}$ pour la pâte# 15 à l'échéance de 24 h ( $e/c = 1$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .....	209
Figure D.1.1 : Diffractogrammes de la fraction solide du système #6 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 100$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 4.17 \text{ mmol/L}$ ), de 15 min à 30 h. ....	211
Figure D.1.2 : Diffractogrammes de la fraction solide du système #9 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 100$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ), de 1 h à 48 h..	212
Figure D.1.3 : Diffractogrammes de la fraction solide du système #11 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 10$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 4.17 \text{ mmol/L}$ ), de 15 min à 30 h.....	213
Figure D.2.1 : Comparaison de l'évolution de la perte de masse (%) en fonction du temps pour le système #5 ( $e/c = 100$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 0 \text{ mmol/L}$ ) et le système #9 ( $e/c = 100$ , $\text{Mg/P} = 1$ , $[\text{B}(\text{OH})_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ). ....	214
Figure E.1.1 : Granularité du sable SIBELCO MIOS utilisé pour la préparation de mortier (% en masse), $d_{50} = 483 \mu\text{m}$ . ....	216
Figure E.2.1 : Presse et module d'extraction utilisés pour l'extraction de la solution interstitielle des mortiers. ....	217
Figure E.3.1 : Diagrammes d'impédance obtenus sur l'électrode de platine au potentiel d'équilibre (OCP) dans une solution aqueuse à pH 13, dans un mortier à base de ciment Portland (CEM I) âgé de 35 jours, dans des mortiers à base de ciments phospho-magnésiens (MKP_E56 et MKP_LN_HB) âgé de 35 jours. Points : résultats expérimentaux. Lignes : impédances calculées [179] (IPNO).....	218

Figure E.4.1 : Observation de la surface de l'aluminium par microscopie électronique à balayage (MEB) après 1 jour d'immersion (A) dans une solution aqueuse à pH 7 sans $\text{LiNO}_3$ ; après 22 jours d'immersion (B) dans une solution aqueuse à pH 7 avec $\text{LiNO}_3$ (0.16 M) (IPNO). .....	219
Figure E.4.2 : Diffractogramme de la surface de l'aluminium après immersion dans une solution aqueuse contenant 0.16 M de $\text{LiNO}_3$ à pH 7 pendant 33 jours (IPNO). 219	
Figure F.2.1 1 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance $Z_2$ intervenant dans l'impédance faradique. ....	226
Figure F.2.1 2 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance $Z_1$ intervenant dans l'impédance faradique. ....	226
Figure F.2.1 3 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance faradique. ....	226

# Liste des Tableaux

---

Tableau G.1 : Liste des hydrates phosphatés mentionnés dans cette étude et leur formule chimique.....	XIV
Tableau 1 : Différents acides phosphatés utilisés pour préparer un ciment phospho-magnésien.....	13
Tableau 2 : Paramètres cristallographiques de la K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ).....	17
Tableau 3 : Paramètres cristallographiques de la Newberyite ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ).....	18
Tableau 4 : Paramètres cristallographiques de la Phosphorrösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ).....	19
Tableau 5 : Paramètres cristallographiques de la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ .....	21
Tableau 6 : Retardateurs de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens. ....	24
Tableau 7 : Classification des cendres volantes. ....	27
Tableau 8 : Composition minéralogique des cendres volantes [112]. ....	27
Tableau 9 : Exemples d'exigences particulières requises pour les matrices d'enrobage à base de liant hydraulique.....	31
Tableau 10 : Exemples de déchets conditionnés avec un liant phospho-magnésien (études de laboratoire). ....	33
Tableau 11 : Formulations de ciments phospho-magnésiens développées en Grande-Bretagne [21].....	34
Tableau 12 : Formulation de mortier injectable à base de ciment phospho-magnésien [21].	36
Tableau 13 : Propriétés du mortier à base de ciment phospho-magnésien [21].....	36
Tableau 14 : Formulation de mortier phospho-magnésien développée pour le blocage de déchets contenant de l'aluminium métallique [3].....	39
Tableau 15 : Propriétés du mortier phospho-magnésien [3].....	40
Tableau 16 : Composition chimique de l'oxyde de magnésium utilisé.....	45

Tableau 17 : Composition chimique des cendres volantes utilisées.....	46
Tableau 18 : Composition des systèmes MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pour 100 g d'eau). ....	48
Tableau 19 : Protocoles de synthèse des composés phosphatés.....	55
Tableau 20 : Déplacements chimiques associées aux différents composés de référence. ...	56
Tableau 21 : Récapitulatif des phases cristallisées présentes dans la pâte cimentaire au cours de l'hydratation (e/c = 1, Mg/P = 1, système #3, Tableau 18).....	73
Tableau 22 : Concentration en ions phosphate, potassium et magnésium mesurées par ICP-AES et chromatographie ionique pour le système #3 (e/c = 1, Mg/P = 1, Tableau 18). Le pH mesuré est comparé au pH calculé par Chess. ....	77
Tableau 23 : Concentration des ions présents en solution (e/cv = 10, 10 g de cendres volantes dans 100 mL d'eau déminéralisée).....	81
Tableau 24 : Phases cristallisées présentes dans la suspension cimentaire (système #2, Tableau 18) au cours de l'hydratation (15 min à 30 h). ....	84
Tableau 25 : Récapitulatif des phases cristallisées observées par diffraction des rayons X lors de l'hydratation d'une pâte de ciment élaborée à partir de MgO, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , cendres volantes et eau (rapport e/c = 0.56, système #4, Tableau 18).....	88
Tableau 26 : Composition des suspensions cimentaires MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pour 250g d'eau)....	99
Tableau 27 : Composition des pâtes de ciment MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pour 250 g d'eau). ....	100
Tableau 28 : Calcul thermodynamique de la composition de la solution pour des suspensions #6 et #9 après 30 min et 1 h d'hydratation respectivement. ....	114
Tableau 29 : Calcul thermodynamique de la composition de la solution à l'équilibre pour des suspensions suite à la dissolution de MgO (22.9 g) dans l'eau (100 mL) en présence ou en absence d'acide borique (0 à 417 mmol/L).....	121
Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres de déconvolution des spectres RMN du <sup>11</sup> B pour la pâte #15 (e/c = 1, Mg/P = 1, [B(OH) <sub>3</sub> ] = 417 mmol/L).....	134
Tableau 31 : Influence de l'environnement du bore sur son déplacement chimique dans des verres de type Ag <sub>2</sub> O – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [175]. B <sub>(n)</sub> <sup>m</sup> décrit la structure de l'unité borate	

(m = nombre d'atomes d'oxygène liés à l'atome de bore, n = nombre de tétraèdres de phosphates liés à l'unité borate). .....	137
Tableau 32 : Structure du bore dans les borates de magnésium et de potassium ( $\Delta$ = trigonale, T = tétragonale) [177]. .....	139
Tableau 33 : Caractéristiques du ciment Portland (CEM I 52.5 PM-ES CP2). .....	147
Tableau 34 : Composition des mortiers à base de $MgO/KH_2PO_4$ (100 mL de mortier). .....	148
Tableau 35 : Expressions analytiques des éléments électriques intervenant dans le calcul de l'impédance faradique.....	171
Tableau A.1.1 : Gamme d'étalonnage des éléments analysés lors des mesures par ICP-AES prenant en compte les effets de matrice. ....	197
Tableau B.1.1 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la déconvolution de la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ . .....	201
Tableau B.2.1 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}B$ ) RMN de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L) à l'échéance de 35 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	202
Tableau B.2.2 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}B$ ) RMN de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L) à l'échéance de 1 h 10 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	203
Tableau B.2.3 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}B$ ) RMN de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L) à l'échéance de 2 h 45 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	204
Tableau B.2.4 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}B$ ) RMN de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L) à l'échéance de 5 h et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	205
Tableau B.2.5 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}B$ ) RMN de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L) à l'échéance de 7 h et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	206

Tableau B.2.6 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 9 h 40 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	207
Tableau B.2.7 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 13 h 50 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	208
Tableau B.2.8 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 24 h et le calcul des aires associées aux composantes observées.....	209
Tableau C.1.1 : Minéraux phosphatés ajoutés à la base de données CHESS.....	210
Tableau C.2.1 : Espèces en solution contenant du bore ajoutées à la base de données CHESS.....	210
Tableau F.5.1 : Ensemble des paramètres (électriques et cinétiques) utilisé pour modéliser les diagrammes expérimentaux de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le mortier CEM I [178].....	233
Tableau F.5.2 : Ensemble des paramètres (électriques et cinétiques) utilisé pour modéliser les diagrammes expérimentaux de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le mortier MKP_E56.....	234
Tableau F.5.3 : Ensemble des paramètres (électriques et cinétiques) utilisé pour modéliser les diagrammes expérimentaux de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le mortier MKP_LN_HB.....	235

# Introduction générale

L'objectif de la gestion à long terme des déchets radioactifs est de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou dissémination de matières radioactives. Le stockage vise à isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité. Pour cela, il faut maîtriser toutes les étapes de la gestion des déchets radioactifs, de leur production à leur stockage définitif, en passant par leur conditionnement.

En France, la classification des déchets radioactifs repose sur deux paramètres : le niveau de radioactivité, exprimé en Becquerels (Bq) par gramme et la période radioactive exprimée en années, jours, minutes ou secondes. On distingue 4 types de déchets classés selon leur niveau d'activité : haute activité (HA), moyenne activité (MA), faible activité (FA) et très faible activité (TFA) (Figure 1).

		PÉRIODE		
		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	<i>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles</i>	<b>Stockage de surface</b> <i>(Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)</i>	
	Faible activité (FA)		<b>Stockage de surface</b> <i>(Centre de stockage de l'Aube - CSA)</i>	<b>Stockage à faible profondeur</b> <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		<b>Stockage réversible profond</b> <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>	

**Figure 1 : Classification des déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité [Site internet Andra]**

Ces déchets doivent être conditionnés avant leur stockage définitif, c'est-à-dire mis sous une forme stable, monolithique et confinante. Le verre est généralement utilisé comme matrice de conditionnement pour les déchets à haute activité (HA), alors que les déchets de faible et moyenne activité (MA, FA) peuvent être incorporés dans une matrice cimentaire qui est coulée dans un conteneur en béton ou en acier selon la nature et l'activité des déchets. Le colis ainsi obtenu doit satisfaire aux normes de manutention, de transport, d'entreposage intermédiaire et de stockage.

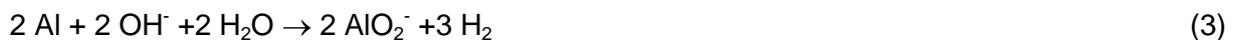
## Introduction générale

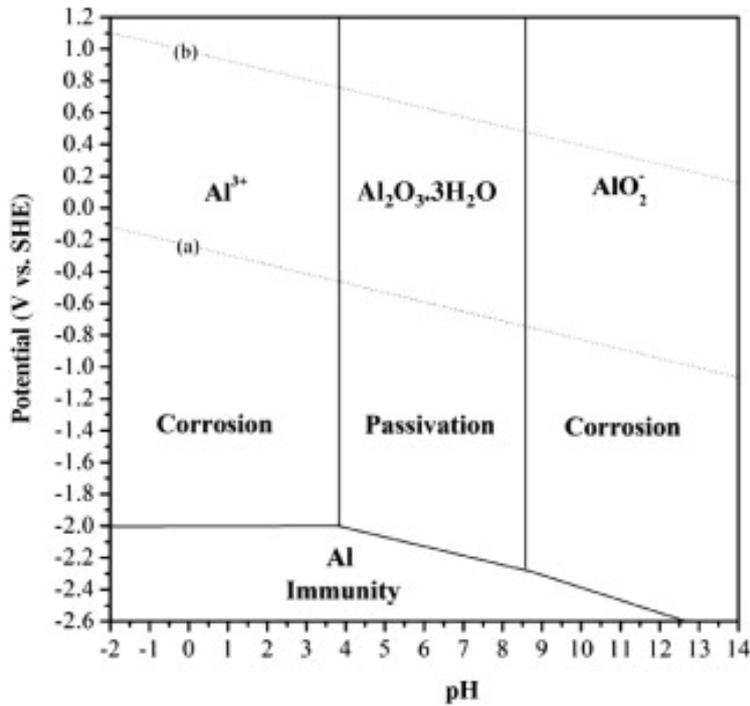
Les matrices cimentaires silico-calciques (c'est-à-dire à base de ciment Portland avec, éventuellement, des additions minérales comme les cendres volantes ou le laitier de haut fourneau) présentent de nombreux avantages pour le conditionnement des déchets de faible ou moyenne activité : coût modeste, mise en œuvre facile du liant à température ambiante, bonne tenue mécanique, résistance acceptable à l'irradiation, stabilité dans le temps du matériau durci et consommation de l'eau provenant des déchets aqueux pour hydrater le ciment. De plus, ils présentent une solution interstitielle de pH élevé (proche de 13), ce qui permet d'insolubiliser un grand nombre de radionucléides sous forme hydroxyde.

Toutefois, ces déchets proviennent d'activités nucléaires très diverses et certains d'entre eux peuvent réagir chimiquement avec les phases cimentaires ou l'eau de gâchage, avec de possibles effets néfastes. On peut citer par exemple l'inhibition de la prise du ciment par les résines échangeuses d'ions sous forme boratée [1, 2] ou la production de dihydrogène dans le cas d'une corrosion d'un métal en présence d'eau [3]. C'est en particulier le cas des déchets contenant de l'aluminium métallique, comme les étuis dans lesquels étaient placés les assemblages de combustible usé de la filière des réacteurs uranium naturel – graphite – gaz (UNGG) avant leur retraitement. La basicité de la solution interstitielle des liants conventionnels (ciments silico-calciques) constitue alors un obstacle important pour le conditionnement de l'aluminium. En effet, ce métal est oxydé avec production de dihydrogène lorsqu'il est mis en contact avec la solution de gâchage. Comme le montre le diagramme de Pourbaix (Figure 2) [1], la zone de passivation de l'aluminium est observée pour des pH compris entre 3 et 9 (réaction rédox (1)). Cette passivation s'explique par la formation d'un dépôt protecteur d'alumine dont la solubilité dépend du pH.



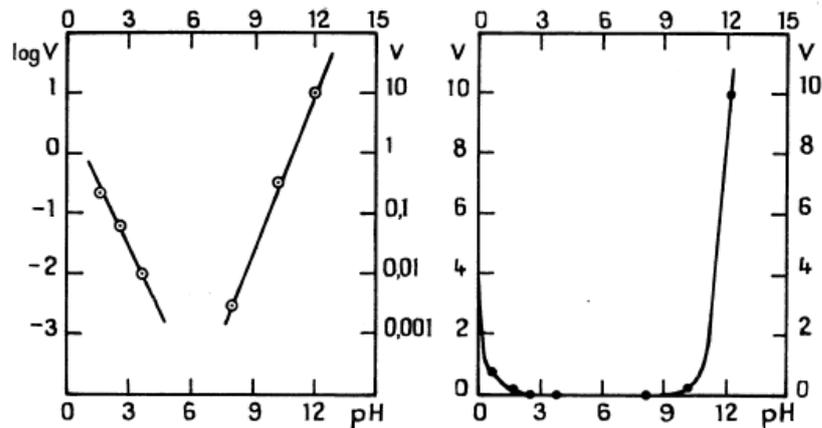
En dehors de cette zone de pH, l'alumine est soluble et la corrosion du métal se poursuit jusqu'à épuisement des réactifs selon la réaction rédox (2) en milieu acide (pH < 3) et (3) en milieu basique (pH > 9).





**Figure 2 : Diagramme potentiel – pH pour Al à 25°C dans une solution aqueuse [4]. Les lignes (a) et (b) définissent le domaine de stabilité de l'eau.**

Ainsi, la vitesse de corrosion calculée par Pourbaix [1] est la plus faible dans le domaine de passivation (Figure 3), alors qu'elle augmente fortement pour des pH inférieurs à 3 et supérieurs à 9. Par conséquent, les matrices cimentaires dont le pH est supérieur à 9, comme celles à base de ciment Portland, ne semblent pas être les plus adaptées pour le conditionnement des déchets contenant de l'aluminium métallique. C'est la raison pour laquelle la quantité d'aluminium acceptable dans les déchets cimentés est actuellement très faible. A titre d'exemple, la surface maximale incorporable dans des colis cimentés de 330 L stockés sur le centre de l'Aube est de 0.1 m<sup>2</sup> [5].



**Figure 3 : Influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium ( $v =$  vitesse de corrosion en  $\text{mg.dm}^2\text{h}^{-1}$ ) [4].**

Des travaux ont été engagés en 2013 au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du CEA pour formuler une nouvelle matrice minérale présentant une meilleure compatibilité avec l'aluminium métallique que les matériaux cimentaires existants [3]. La quantité de dihydrogène produit par corrosion de barreaux d'aluminium métallique enrobés dans différentes pâtes cimentaires a été mesurée. Les ciments phospho-magnésiens préparés à partir d'oxyde de magnésium MgO et de dihydrogénophosphate de potassium [6] se sont révélés les plus prometteurs :

- ils conduisent au plus faible dégagement de dihydrogène sur la durée de l'étude, ce qui peut être expliqué par le fait que le pH de leur solution interstitielle, proche de 8, est compris dans le domaine de passivation de l'aluminium ;
- cette production peut encore être réduite d'un facteur supérieur à 100 par ajout d'un inhibiteur de corrosion de l'aluminium, le nitrate de lithium.

Une première formulation de mortier à base de ciment phospho-magnésien a été proposée dans la perspective d'enrober des pièces métalliques en aluminium.

Cependant, plusieurs points restent à éclaircir :

- quels sont les processus conduisant à la prise et au durcissement du matériau cimentaire ?
- comment contrôler la réactivité du ciment phospho-magnésien pour éviter une prise trop rapide et un auto-échauffement trop important du matériau ?
- quelle est la réactivité de l'aluminium dans ces mortiers ?

Ce travail de thèse, mené au LP2C en collaboration avec l'équipe Interfaces du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et le groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, vise à apporter des éléments de réponse à ces différentes interrogations. Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres.

## *Introduction générale*

Le premier chapitre est un état de l'art sur les ciments phospho-magnésiens. Il répertorie les connaissances relatives à la composition de ces liants, leur processus d'hydratation et les caractéristiques des produits formés. L'influence des paramètres de formulation sur les propriétés des matériaux obtenus est décrite. Enfin, différentes applications des ciments phospho-magnésiens pour l'inertage de déchets sont présentées. Cette revue bibliographique permet de dégager les questions en suspens sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien et ses potentialités pour le conditionnement de l'aluminium métallique.

Le deuxième chapitre a pour objectif de déterminer et comprendre les différentes étapes de l'hydratation du ciment phospho-magnésien. Les phases formées sont identifiées pour différents rapports eau/ciment en lien avec l'évolution temporelle de la composition de la solution porale. Un schéma réactionnel des étapes conduisant à la prise et au durcissement du matériau est proposé. La réactivité des cendres volantes dans une pâte de ciment phospho-magnésien est ensuite étudiée.

Le troisième chapitre aborde la question du retard engendré par l'ajout d'acide borique ( $H_3BO_3$ ), un additif utilisé pour augmenter le maintien de l'ouvrabilité du matériau à l'état frais et permettre sa mise en œuvre pour des applications d'inertage de déchets. L'influence de la concentration en acide borique est étudiée pour différents rapports eau/ciment. Les analyses complémentaires de la minéralogie de la phase solide et de la composition de la phase aqueuse permettent d'invalider certains des mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer l'effet retard de l'acide borique.

Enfin, le quatrième chapitre concerne la réactivité chimique de l'aluminium dans des mortiers phospho-magnésiens. Des mesures potentiométriques et électrochimiques sont utilisées pour caractériser et suivre la corrosion de l'aluminium métallique en fonction du temps et de la formulation (et plus particulièrement de ses teneurs en acide borique et nitrate de lithium, ainsi que de son rapport eau/ciment). Un mécanisme de corrosion est ensuite proposé. Son analyse cinétique permet de simuler les diagrammes d'impédance et d'en déduire un courant de corrosion. Finalement, les volumes de dihydrogène formés par corrosion de l'aluminium sont calculés à partir du courant de corrosion et comparés avec ceux mesurés par chromatographie en phase gazeuse sur enrobés d'aluminium métallique.

Ce mémoire se termine par un récapitulatif des résultats obtenus et dégage les perspectives qui leur sont associées.



# Chapitre I

## Etat de l'art sur les ciments phospho- magnésiens

---

## *Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens*

Les ciments phospho-magnésiens appartiennent à la famille des liants dits « acide-base » car ils mettent en jeu [7] :

- un composé acide (acide inorganique, sel acide comme les hydrogénophosphates d’ammonium, de sodium ou de potassium),
- et un composé basique (MgO, ZnO, CaO, wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ , phosphate tétracalcique  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ ).

Les premiers ciments phospho-magnésiens ont fait leur apparition dans les années 1940. Ils étaient à l’époque utilisés pour élaborer des moulages servant à réaliser des coulées de précision pour la dentisterie [8-12]. A l’heure actuelle, ils sont principalement mis en œuvre dans les pays anglo-saxons comme constituants de mortiers ou de bétons prêts à l’emploi pour des travaux de réparation rapide (comme celle des chaussées) [13-16]. L’adhérence de ces matériaux sur des bétons anciens à base de ciment Portland est en général excellente. Depuis quelques années, ils font aussi l’objet d’études pour le conditionnement de déchets toxiques d’origine chimique ou nucléaire contenant par exemple du mercure [17], du plomb, du chrome et du cadmium [18], du césium [19], ou des métaux réactifs comme l’uranium [20] ou l’aluminium métallique [21]. Enfin, des articles récents font état de l’intérêt de ces liants pour la réalisation de ciments dentaires : ils permettent l’obtention de matériaux plus résistants que ceux élaborés à partir de ciment phospho-calcique et possédant des propriétés antiseptiques [22-27].

Ce chapitre dresse un état des connaissances sur les ciments phospho-magnésiens, en abordant successivement plusieurs aspects :

- la composition de ces liants,
- leur hydratation,
- les caractéristiques des produits d’hydratation d’un ciment obtenu par le mélange de MgO et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,
- les propriétés des mortiers de ciment phospho-magnésien en lien avec leurs paramètres de formulation,
- l’utilisation de ces liants pour l’inertage de déchets.

## 1. Composition du ciment

Un ciment phospho-magnésien est composé **d’oxyde de magnésium calciné à haute température** (de type hardburnt ou deadburnt) et d’un **sel de phosphate acide** soluble dans l’eau, qui est le plus souvent le monohydrogénophosphate de diammonium ou le dihydrogénophosphate d’ammonium. L’oxyde de magnésium est disponible sous forme pulvérulente, tandis que le sel de phosphate peut être soit dissous dans l’eau de gâchage, soit mélangé à sec avec l’oxyde de magnésium avant d’être gâché avec l’eau.

### 1.1. L’oxyde de magnésium

La teneur en magnésium de l’écorce terrestre est d’environ 2 %. Celle de l’eau de mer est en moyenne de 1,3 kg/m<sup>3</sup>, soit 0,13 %. Certaines mers ou lacs fermés en contiennent jusqu’à 35 kg/m<sup>3</sup>. Le magnésium de l’eau de mer ou des saumures est une source importante pour alimenter les activités industrielles. L’autre source est celle du magnésium présent dans des minerais. Ces derniers sont abondants et bien répartis dans le monde. Les plus importants sont :

- la magnésite ou giobertite : MgCO<sub>3</sub>,
- la dolomite qui renferme de la dolomie (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>, avec une teneur de 38 % de MgO après calcination,
- la carnallite : KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, présente dans des gisements de potasse. Elle est utilisée, en particulier, comme source de magnésium dans les engrais,
- la kiesérite : MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, utilisée dans l’industrie des engrais,
- la brucite : Mg(OH)<sub>2</sub>,
- l’olivine : silicate de magnésium et de fer avec une composition comprise entre celles de la forstérite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) et de la fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). La qualité commercialisée comme source de magnésium renferme de 45 à 51 % de MgO et de 7 à 8 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans les ciments phospho-magnésiens, la base utilisée est l’oxyde de magnésium (MgO). L’oxyde de magnésium MgO ou magnésie s’obtient à partir de la magnésite ou du chlorure de magnésium obtenu à partir de minerais, d’eau de mer ou de saumures.

La calcination des carbonates donne de l’oxyde magnésium à des températures qui sont comprises entre 700 et 2800°C en fonction de la qualité souhaitée de l’oxyde et donc de ses utilisations (4).



## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

- Une calcination à une température comprise entre 700 et 1000°C donne de la magnésie caustique destinée à l’industrie des pigments et au traitement des eaux usées.
- Une calcination à une température comprise entre 1000 et 1500°C produit de l’oxyde de magnésium de type « hardburnt » principalement utilisé comme amendement agricole et additif alimentaire pour le bétail.
- Une calcination à une température comprise entre 1500 et 2000°C donne l’oxyde de magnésium de type « deadburnt » destiné à l’industrie des produits réfractaires.
- Une calcination supérieure à 2800°C donne de la magnésie fondue, avec une teneur supérieure à 97 % de MgO, destinée à la fabrication d’isolants électriques et de pièces réfractaires pour moteurs et tuyères de fusées.

Dans le cas du chlorure de magnésium provenant de minerais, d’eau de mer ou de saumures, un hydroxyde est d’abord précipité (5), puis il est calciné en oxyde (6) :



La surface de l’oxyde de magnésium est considérée comme basique du fait de la présence d’ions  $\text{O}^{2-}$  ayant un nombre de coordination inférieur à six par suite de défauts de surface (marches, coins ...) [28]. En effet, plus le nombre de coordination est faible, plus le site est basique. Un atome d’oxygène situé sur un coin a un nombre de coordination de trois et pour ceux situés au bord d’une marche et sur une surface plane, ce nombre est respectivement de 4 et 5 (Figure 4) [29, 30]. Il existe aussi quelques sites d’adsorption acides (acides de Lewis, acides de Brönsted), mais leur nombre est négligeable en comparaison des sites basiques [28], si bien que les ions  $\text{H}^+$  s’adsorbent à la surface de la magnésie.

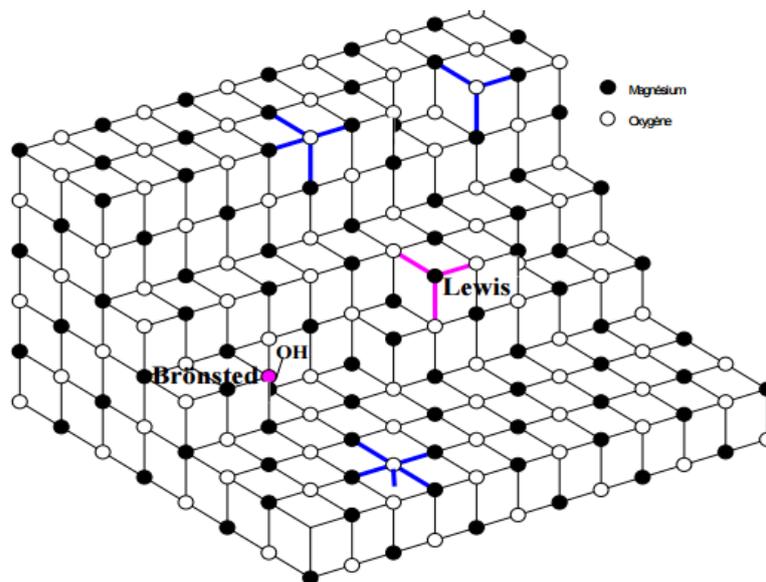


Figure 4 : Structure cristallographique de MgO (Fm3m) [23].

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

En présence d’eau, la magnésie pourrait être dissoute selon les réactions suivantes [28, 30] :



Une molécule de MgO a donc besoin de trois molécules d’eau pour se dissoudre en  $\text{Mg}^{2+}$ .

Sa cinétique de dissolution dépend de plusieurs paramètres comme [31] :

- la composition de la solution de dissolution (pH, espèces dissoutes),
- la surface spécifique du MgO,
- son état de surface (nombre de défauts, hydratation) [30],
- la présence éventuelle d’impuretés dans l’oxyde de magnésium.

L’oxyde de magnésium est très soluble en milieu acide (Figure 5). Pour éviter une réaction trop brutale du ciment phospho-magnésien, la cinétique de dissolution de MgO doit être ralentie par une calcination préalable de la poudre (ex : 1300°C). Celle-ci provoque une réorganisation de la surface de MgO avec réagglomération des grains et limitation des défauts de surface (Figure 6) [31]. Les grains sont donc plus gros, bien cristallisés et sans micropore [32-34].

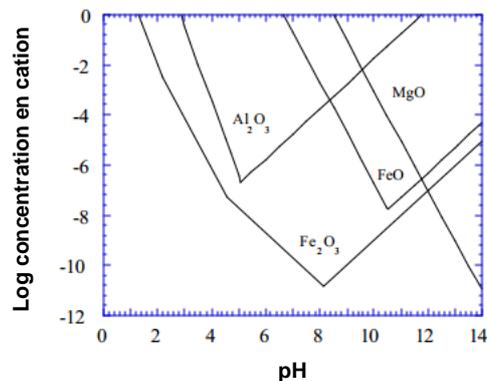


Figure 5 : L'évolution des concentrations de cations en solution pour différents oxydes en fonction du pH [35].

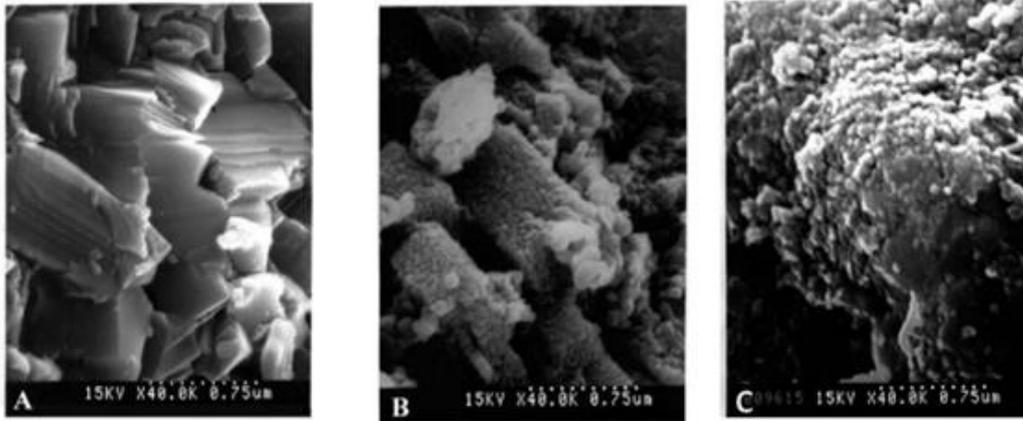


Figure 6 : Etat de surface observée par microscopie électronique à balayage de la surface de la magnésie après calcination. (A) : température > 1300°C, (B) température comprise entre 1000 et 1200°C, (C) température voisine de 700°C [23].

## 1.2. Les composés acides phosphatés

Ces derniers sont produits à partir de minéraux riches en phosphates comme la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$  (Figure 7).

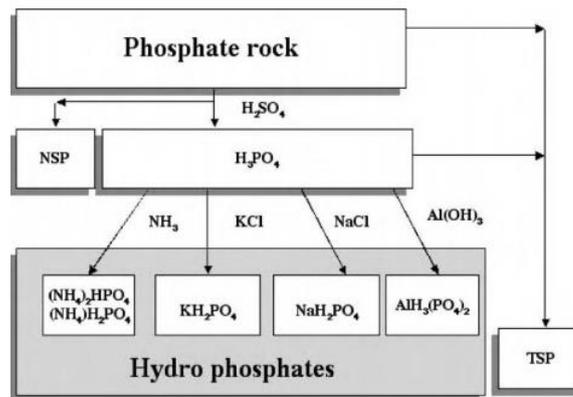


Figure 7 : Schéma récapitulatif des acides phosphatés produit à partir des minerais de phosphates

Le Tableau 1 récapitule les principaux acides phosphatés utilisés pour l’obtention d’un ciment phospho-magnésien.

**Tableau 1 : Différents acides phosphatés utilisés pour préparer un ciment phospho-magnésien.**

Nom	Formule chimique	abréviation
Acide phosphorique	$H_3PO_4$	/
Phosphate monoammoniacal	$NH_4H_2PO_4$	MAP ou ADP
Phosphate diammoniacal	$(NH_4)_2HPO_4$	DAP
Polysphosphate d’ammonium	$(NH_4)_3HP_2O_7$	APP
Orthophosphate d’aluminium	$Al(H_2PO_4)_3$	AOP
Dihydrogénophosphate de sodium	$NaH_2PO_4$	/
Polyphosphate de sodium	$(NaPO_3)_n$	/
Dihydrogénophosphate de potassium	$KH_2PO_4$	KDP

Chaque composé du tableau 1 réagit différemment avec l’oxyde de magnésium selon sa composition et son acidité. Selon Zurz *et al.* [36], un mélange d’oxyde de magnésium avec du phosphate monoammoniacal ou avec de l’acide phosphorique réagit trop vite pour obtenir des résistances mécaniques satisfaisantes. Ces auteurs recommandent d’utiliser comme source acide du phosphate diammoniacal, du dihydrogénophosphate de sodium ou du polyphosphate de sodium.

Jusqu’à maintenant, la source de phosphate la plus utilisée reste le phosphate monoammoniacal. Cependant, les sels de phosphate alcalin (comme  $NaH_2PO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ) tendent maintenant à se substituer au phosphate d’ammonium [37].

Le mélange de l’oxyde de magnésium et de la source de phosphate avec l’eau initie la réaction d’hydratation du ciment phospho-magnésien.

## 2. Hydratation des ciments phospho-magnésiens

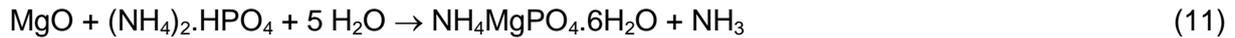
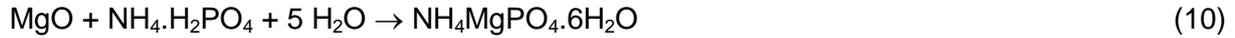
Les ciments phospho-magnésiens s’hydratent selon un mécanisme de dissolution-précipitation :

- dissolution des réactifs ( $MgO$  + acide phosphaté), augmentation des concentrations en solution,
- sursaturation de la solution de gâchage par rapport aux hydrates qui précipitent.

Les liants les plus étudiés jusqu’à ce jour sont composés d’oxyde de magnésium et de phosphate ammoniacal.

## 2.1. Le système MgO / phosphate ammoniacal

Le principal produit d’hydratation des ciments constitués de MgO et de phosphate ammoniacal est la struvite  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [38] formulée selon les réactions (10) et (11) :



Des produits secondaires peuvent également être observés, comme la dittmarite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), la schertelite ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), la newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et la phase  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [39-41]. Une phase amorphe ou mal cristallisée peut également précipiter dans des mélanges contenant peu d’eau [31]. Enfin, la stercorite  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été observée dans un liant retardé par du polyphosphate de sodium (STPP) [42]. Une étude récente de l’hydratation du liant  $\text{MgO}/(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , conduite en suspension diluée (rapport massique eau/ciment = 10) avec des rapports molaires Mg/P compris entre 2 et 12, a montré que, pour des taux d’hydratation élevés, le seul produit formé est la struvite [43].

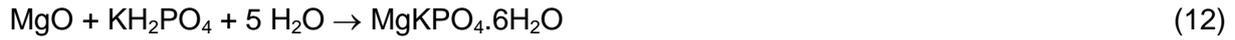
Les mécanismes postulés pour expliquer la prise et le durcissement des ciments constitués de MgO et de phosphate ammoniacal supposent une dissolution progressive des constituants du ciment et une nucléation des hydrates autour des grains de MgO, suivie d’une cristallisation progressive [41, 44-46]. Sarkar se distingue en considérant un mécanisme topo-chimique : les phosphates passent en solution et viennent s’adsorber et réagir à la surface de l’oxyde de magnésium [39].

La réaction de l’oxyde de magnésium avec le monohydrogénophosphate de diammonium présente l’inconvénient de produire de l’ammoniac. Les ciments de type struvite sont donc essentiellement utilisés pour des applications en extérieur. Toutefois, ce dégagement de gaz toxique peut être évité en utilisant un **sel de phosphate alcalin** (comme  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) au lieu du phosphate d’ammonium [37]. La contrepartie est un affaiblissement des résistances mécaniques du matériau durci.

## 2.2. Le système MgO / $\text{KH}_2\text{PO}_4$

Au Laboratoire National d’Argonne aux Etats-Unis, un matériau dénommé Ceramicrete a été développé pour conditionner des déchets sans filière d’élimination [6, 47-52]. Il est préparé par réaction entre de l’oxyde de magnésium et du dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), qui conduit à la formation de la phase hydratée  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (K-struvite) selon la réaction (12).

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens



Cette hydratation est la combinaison de plusieurs réactions et se déroule en trois étapes.

**La première étape est la dissolution des réactifs** [32, 53-57]. Celle de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  est rapide et endothermique ( $\Delta H = 26.2 \text{ kJ/mol}$  à 298K [32]). Elle conduit à une solution d’acidité modérée (pH voisin de 4),



La dissolution de l’oxyde de magnésium, favorisée par l’acidité de la solution de dihydrogénophosphate de potassium, reste cependant plus lente et est exothermique ( $\Delta H = -601.6 \text{ kJ/mol}$  à 298K [55]).



**La deuxième étape est la précipitation d’hydrates.** La dissolution de l’oxyde de magnésium conduit à une augmentation du pH du milieu réactionnel. La précipitation de la K-struvite se produirait lorsque le pH atteint une valeur proche de 7 [54, 58]. Les réactions de dissolution et précipitation deviennent simultanées.

Chau *et al.* [55] remarquent néanmoins que, pour des rapports molaires Mg/P compris entre 4 et 12 et un rapport massique eau/ciment (e/c) égal à 10, la précipitation de la K-struvite est précédée par celle de deux intermédiaires : la phosphorösslerite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Une étude récente [59], menée sur pâte de ciment retardée par du nitrate de cuivre avec un rapport Mg/P égal à 5 est un rapport e/c égal à 1, fait également état de la formation de ces deux intermédiaires.

La séquence de précipitation semble contrôlée par le pH :

- en milieu acide, (pH ~ 4),  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  prédomine ;
- la K-struvite se forme pour un pH supérieur à 7 ;
- la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  précipite pour des pH intermédiaires.

Le Rouzic *et al.* [58] ont suivi la conductivité électrique de suspensions cimentaires de rapport Mg/P égal à 1 et ne décrivent la précipitation que d’un intermédiaire avant celle de la K-struvite : la newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  observée pour des pH compris entre 5 et 8.

**La troisième et dernière étape est le durcissement de la matrice** dû à la présence d’hydrates de plus en plus nombreux, qui conduisent à une structuration du matériau. La précipitation massive d’hydrates est à l’origine de la prise du ciment.

Le ciment phospho-magnésien préparé à partir de MgO et de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans des proportions définies par la réaction (12) possède une demande chimique en eau (eau nécessaire pour hydrater en totalité le liant) correspondant à un rapport massique e/c de 0.51 (où c désigne la masse de  $\text{MgO}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Un tel rapport permet d’obtenir une pâte fluide après malaxage. Au contraire du ciment Portland, il n’est donc pas nécessaire de surdoser l’eau par rapport à la demande chimique pour obtenir une bonne ouvrabilité. En conséquence, **le volume de solution interstitielle résiduelle dans un liant phospho-magnésien après réaction est en général très faible.**

Suite à l’hydratation du ciment et à son durcissement, une pâte de ciment phospho-magnésien présente une résistance à la compression typiquement comprise entre 20 et 30 MPa, une densité de l’ordre de  $1.8 \text{ g/cm}^3$ , une faible porosité ouverte (de l’ordre de 10 à 15% en volume), et un pH d’équilibre compris entre 6 et 8 [60].

Le coût du « Ceramicrete » est supérieur à celui du ciment Portland d’un facteur au moins supérieur à 2 selon une estimation de Jeong *et al.* [61] réalisée en 2002. Il pourrait être réduit par remplacement de MgO par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conduisant à un matériau baptisé « ferrocement ». Cependant, la solubilité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est inférieure à celle de MgO, ce qui conduit à des réactions très lentes. La solubilité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peut toutefois être augmentée par la réduction de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  grâce à l’ajout d’une faible quantité de fer métallique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3 \text{FeO}$ ) [62].

En résumé, nous retiendrons que le remplacement du phosphate ammoniacal  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  par du phosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  permet d’éviter le dégagement d’ammoniac lors de l’hydratation du ciment phospho-magnésien. Le principal produit d’hydratation est alors la K-struvite, analogue de la struvite dans lequel les ions  $\text{NH}_4^+$  sont remplacés par des ions  $\text{K}^+$ . La précipitation de la K-struvite semble précédée par celle de phases transitoires dont la nature varie selon les auteurs : phosphorösslerite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  selon Chau *et al.* [55], newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  selon Le Rouzic *et al.* [58]. En fin d’hydratation, la pâte de ciment obtenue possède une solution interstitielle de pH voisin de 8.

### 3. Caractéristiques des phases susceptibles de se former par hydratation du liant MgO / KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

#### 3.1. K-struvite (MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O)

Découverte par Markus Ecker en 1999 à Legenbach en Suisse et extraite des roches dolomitiques, la K-struvite (MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) est un cristal analogue à la Struvite (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O), minéral ayant fait l’objet de nombreuses études [29, 63-68]. Le remplacement des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> par des ions K<sup>+</sup> est possible du fait de leurs rayons ioniques très voisins (1,33 Å pour K<sup>+</sup>, 1,43 Å pour NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) [69]. La K-struvite a un réseau cristallin orthorhombique, avec un groupe d’espace Pmn2<sub>1</sub> et ses paramètres cristallographiques sont récapitulés dans le Tableau 2 [70, 71] :

Tableau 2 : Paramètres cristallographiques de la K-struvite (MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O)

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Références
6,903	6,174	11,146	2	[71]
6,873	6,160	11,087	2	[72]

C’est un cristal de forme aciculaire (Figure 8) [70].

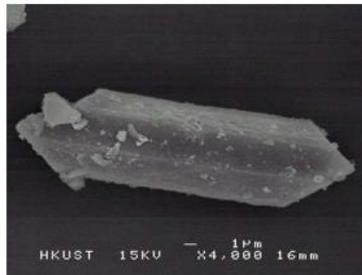


Figure 8 : Cristal de K-struvite (MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) observé au microscope électronique à balayage [43].

Sa structure est représentée sur la Figure 9 [43, 70] :

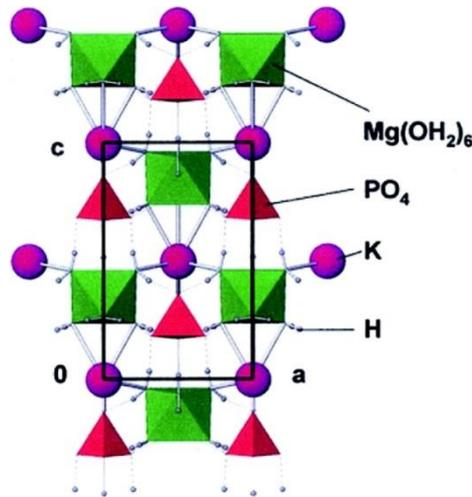


Figure 9 : Structure de la K-struvite (projection selon (010)) avec représentation des liaisons hydrogène [70].

La K-struvite est constituée de tétraèdres PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, d’octaèdres Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> et d’ions K<sup>+</sup> connectés par des liaisons hydrogène (Figure 8). Selon Mathew et Schroeder [71], l’ion potassium est lié à 5 atomes d’oxygène : un atome d’oxygène de l’ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et 4 atomes d’oxygène des molécules d’eau.

La K-struvite se déshydrate à une température comprise entre 105°C (2°C/min) [72] et 136°C (10°C/min) [58, 72] dépendant de la rampe de température utilisée. Son produit de solubilité (Ks) est égal à 2,4\*10<sup>-11</sup> (15) [58, 73, 74].



### 3.2. Newberyite (MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O)

Les premiers cristaux de Newberyite (MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) ont été découverts en 1878 par Mac Ivor dans les grottes de Skipton en Australie [75]. La newberyite peut également facilement être obtenue sous forme synthétique [76]. Son réseau cristallin est orthorhombique, avec un groupe d’espace Pbc<sub>a</sub> et ses paramètres cristallographiques sont récapitulés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres cristallographiques de la Newberyite (MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Références
10,203	10,678	10,015	8	[78]
6,873	6,160	11,087	8	[79]

La Newberyite (Figure 10) est constituée de tétraèdres  $\text{HPO}_4^{2-}$  et d’octaèdres  $\text{MgO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  qui forment des feuillets parallèles au plan (010). Chaque tétraèdre a trois atomes d’oxygène dans le plan (010) tandis que le quatrième se trouve alternativement au-dessus et en-dessous de ce plan. Ce dernier est lié à un atome d’hydrogène qui forme, avec les couches voisines, la liaison hydrogène la plus forte de la structure. Les liaisons hydrogène des molécules d’eau sont plus faibles, mais renforcent la cohésion dans les couches et entre les couches [77], donnant une structure compacte et solide.

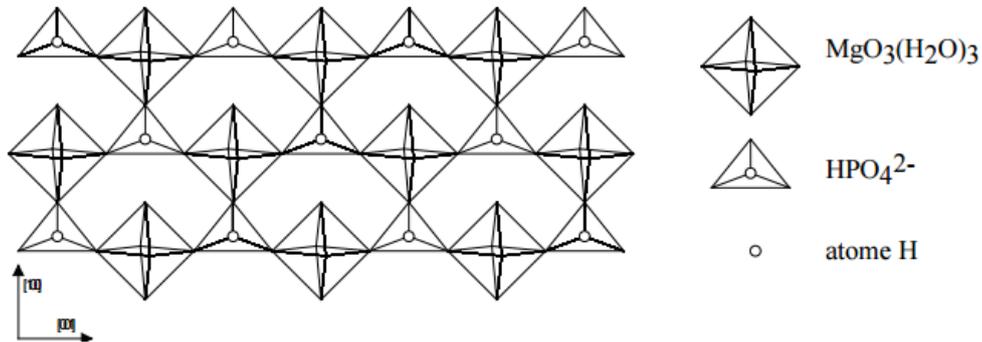


Figure 10 : Structure de la Newberyite projetée selon (010) [23].

La Newberyite est souvent trouvée dans les systèmes où la Struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est présente. En effet, l’une peut se transformer aisément en l’autre selon les valeurs de certains paramètres comme la température, la concentration des espèces en solution ou encore le pH [58, 78]. La Newberyite se déshydrate à une température proche de  $200^\circ\text{C}$  [58] et son produit de solubilité ( $K_s$ ) est égal à  $1,58 \cdot 10^{-6}$  (16) [58, 73, 78, 79].



### 3.3. Phosphörösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

La phosphorrösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a été découverte en 1939 dans un fumier humide et froid. Elle est l’analogue phosphaté du minéral nommé rösslerite ( $\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) [80, 81]. Le réseau cristallin de la phosphorrösslerite est monoclinique, avec un groupe d’espace  $A2_1/a$  et ses paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau 4 [80].

Tableau 4 : Paramètres cristallographiques de la Phosphorrösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Z	Références
11,35	25,36	6,6	95	8	[80]

Les cristaux de phosphorösslerite se présentent sous forme aciculaire (Figure 11).

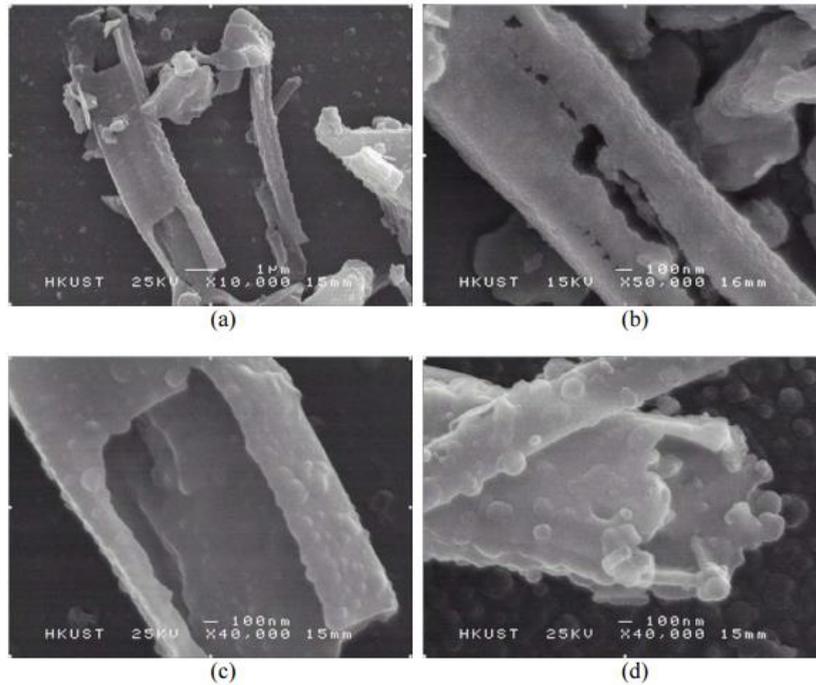


Figure 11 : Observation de cristaux de  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  au microscope électronique à balayage [43].

La structure cristallographique de la Phosphösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) est illustrée sur la Figure 12 [43, 82].

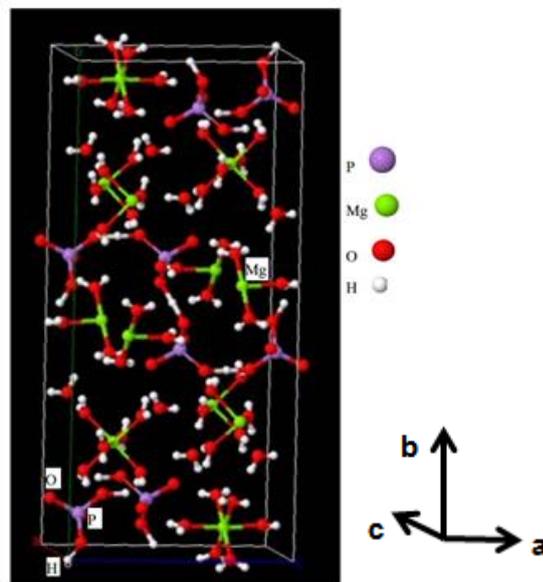
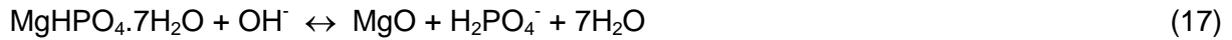


Figure 12 : Structure cristalline d’une maille de  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [43].

Analogue à celle de la rösslerite [81], elle est constituée de deux types d’octaèdres  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  cristallographiquement indépendants, de tétraèdres distordus  $\text{HPO}_4^{2-}$  et de molécules d’eau, liés entre eux par des liaisons hydrogène.

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

La Phosphorösslerite est difficile à synthétiser, elle se transforme facilement en Newberyite sous l’effet de la température et de la lumière [80]. Son produit de solubilité (Ks) serait égal à  $9,8 \cdot 10^{-1}$  (calculé à partir des valeurs d’enthalpie libre, (17)) [55].



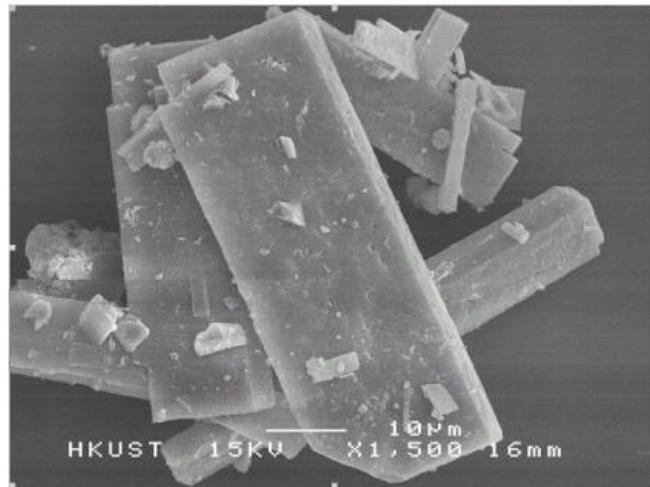
### 3.4. $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

La phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  a été identifiée en 2000 [83] sur un échantillon de phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) prélevé en 1939 dans une ancienne mine de plomb en Autriche. Son réseau cristallin est triclinique, avec un groupe d’espace  $P\bar{1}$  et les paramètres cristallographiques sont indiqués dans le Tableau 5.

**Tableau 5 : Paramètres cristallographiques de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .**

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Références
6,288	12,228	6,554	93,64	89,18	94,69	[86]

Les cristaux observés ont une forme tabulaire (Figure 13).



**Figure 13 : Cristaux de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  observés au microscope électronique à balayage [43].**

La structure de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  est représentée sur la Figure 14 [43, 84].

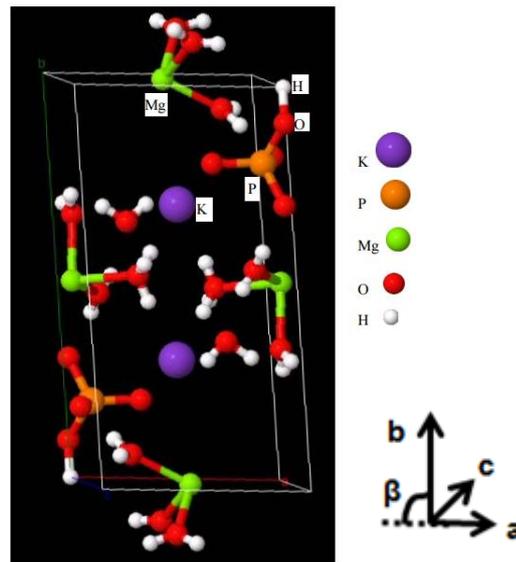


Figure 14 : Structure cristalline d'une maille de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  [43].

La structure du cristal  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  est constituée de deux types d'octaèdres  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  cristallographiquement indépendants et de tétraèdres  $HPO_4^{2-}$  complètement entourés de molécules d'eau. Chaque atome d'oxygène (O) des tétraèdres  $HPO_4^{2-}$  est lié à 3 atomes d'hydrogène (H). La structure peut être décrite comme des couches s'interpénétrant avec 2 canaux ouverts, ces canaux étant occupés aléatoirement par des ions  $K^+$  et des molécules d'eau (Figure 15) [84].

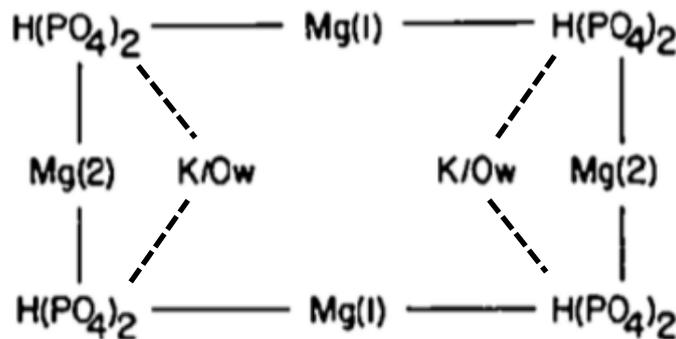


Figure 15 : Vision schématisée de la liaison des octaèdres  $Mg(H_2O)_6$  et des tétraèdres  $PO_4$  montrant les canaux ouverts [84].

En résumé, nous retiendrons que les structures cristallographiques des hydrates susceptibles de précipiter dans le ciment phospho-magnésien à base de phosphate de potassium sont connues : K-struvite [70], Newberyite [77], Phosphorösslerite [82] et  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  [84]. La synthèse de la K-struvite et de la Newberyite est simple, contrairement à celle de la Phosphorösslerite et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ . Les données thermogravimétriques et thermodynamiques relatives à ces deux dernières phases sont limitées ou inexistantes.

## **4. Paramètres influençant l’hydratation et les propriétés mécaniques**

Comme dans le cas des ciments silico-calciques, les propriétés des mortiers à base de ciment phospho-magnésien (temps de prise, résistances mécaniques, échauffement...) dépendent de divers paramètres, les principaux sont :

- la réactivité de l’oxyde de magnésium (MgO),
- le rapport molaire Mg/P,
- la présence de retardateurs de prise,
- le rapport liquide / solide (l/s),
- les additions minérales (cendres volantes, sable).

### **4.1. Réactivité de l’oxyde de magnésium (MgO)**

Les principaux facteurs contrôlant la réactivité de l’oxyde de magnésium sont la température de calcination, le temps de calcination, la granularité de l’oxyde de magnésium et les précurseurs utilisés pour produire l’oxyde de magnésium lorsque ce dernier n’est pas pur [85-87].

L’augmentation de la réactivité de l’oxyde de magnésium, qui permet de diminuer le temps de prise du liant [32, 43, 88-90], est obtenu par :

- diminution de la température de calcination de MgO,
- augmentation de la surface spécifique.

Une prise rapide est en général associée à un durcissement rapide, et donc à des résistances élevées au jeune âge (1 à 3 jours) [43, 89].

### **4.2. Rapport molaire Mg/P**

Le rapport molaire Mg/P est un paramètre ayant une forte influence sur de nombreuses propriétés des pâtes de ciment phospho-magnésien.

L’augmentation du rapport molaire Mg/P a pour effet :

- de diminuer légèrement le temps de prise [43, 56, 91, 92],
- d’augmenter la chaleur dégagée en début de réaction, tout en diminuant la chaleur cumulée au sein du matériau, la quantité de K-struvite formée étant plus faible [56, 93],
- de limiter la formation des efflorescences [21, 43],

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

- d’augmenter la résistance mécanique jusqu’à un maximum atteint pour un rapport Mg/P compris entre 4 et 6 [43, 56, 89, 91-94].

Le gain de résistance résulte de 2 facteurs :

- une modification de la cristallinité de la K-struvite [91, 95],
- la présence de grains de MgO résiduels, qui possèdent une résistance intrinsèque élevée, et qui s’opposent à la propagation des fissures.

Selon Ma et al. [96], un rapport Mg/P égal à 6 conduit au matériau le plus dense avec la porosité la plus fine. Pour des rapports Mg/P supérieurs, un affaiblissement de la résistance est observé par suite d’une diminution notable de la proportion de phase liante. Il est à noter que les matériaux ont été caractérisés sur des durées relativement courtes (90 j) et que le risque d’expansion à long terme suite à une hydratation du MgO résiduel en  $Mg(OH)_2$  n’a pas été évalué.

### 4.3. Retardateurs de prise

Les ciments phospho-magnésiens sont caractérisés par une très grande réactivité. Pour la majorité des applications, leur hydratation doit être ralentie par ajout de retardateurs. Le Tableau 6 récapitule les principaux composés utilisés.

**Tableau 6 : Retardateurs de l’hydratation des ciments phospho-magnésiens.**

Famille	Composés	Références
Polyphosphates de sodium	décaoxotriphosphate de disodium (STPP) pyrophosphate de tétrasodium hexamétaphosphate de sodium	[97, 98]
Composés boratés	Borax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) Acide borique ( $B(OH)_3$ )	[97, 99]
Acides organiques	Acide citrique, citrate de potassium Acide acétohydroxamique ( $CH_3CONHOH$ ) Acide oxalique, oxalate de sodium Acide tartrique, tartrate de potassium	[100-104]
Halogénures	Chlorure de sodium Fluorure de sodium	[97, 102]

Plusieurs mécanismes sont postulés pour expliquer le retard d’hydratation :

- ralentissement de la dissolution du ciment par formation d’une couche « colmatante » à la surface des grains [32, 39, 45, 105],
- complexation du magnésium en solution [31, 42, 102, 104],
- modification de la solubilité de la struvite par augmentation de la force ionique [103],

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

- ralentissement de la croissance cristalline des hydrates [101].

Les retardateurs de prise les plus couramment rencontrés pour retarder la prise des mortiers de ciment phospho-magnésien sont le borax et l’acide borique.

- Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),
- Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

### 4.3.1. Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

Le décahydrate heptaoxotétraborate de dissodium ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), connu sous le nom de Borax, permet à la fois de retarder la prise du matériau, d’améliorer sa résistance finale et de diminuer sa porosité [43, 106]. De plus, le système est plus fluide, l’auto-échauffement du ciment est limité, le pH augmente légèrement en début d’hydratation [105] et la cristallinité des cristaux formés est réduite [107].

### 4.3.2. Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

L’acide borique reste le principal retardateur utilisé pour ralentir la prise du liant [89, 108]. L’acide borique est un acide faible de Lewis ( $\text{pK}_a$  égal à 9,2 à 298 K) qui accepte les électrons d’après la réaction (18) :



C’est un retardateur de prise qui a pour avantage de fluidifier les formulations, d’augmenter le maintien de l’ouvrabilité [109], et d’accroître les résistances mécaniques. Dans le cas du phosphate monoammoniacal ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) la dissolution de l’acide borique pourrait influencer [29, 32] :

- la dissolution du phosphate monoammoniacal,
- la nature des produits formés, la newberyite pouvant coexister avec la struvite.

De plus, comme pour l’utilisation du Borax, la présence d’acide borique semble aussi influencer la taille des cristaux formés et leur cristallinité [109]. Le retard est plus important en présence d’acide borique qu’en présence de Borax pour une même masse de magnésie puisque la fraction massique de bore dans l’acide borique est d’environ 0.175, tandis qu’elle est de 0.113 dans le borax [43, 110].

#### 4.4. Rapport liquide/solide (l/s)

Le rapport entre la masse d’eau de gâchage et la masse de ciment (e/c) influe très fortement les propriétés du matériau obtenu. L’augmentation du rapport e/c provoque une augmentation de la porosité du matériau durci, associée à une chute de sa résistance mécanique et à une augmentation de sa perméabilité [20, 53, 96]. Le choix du rapport e/c doit donc faire l’objet d’un compromis pour permettre une bonne ouvrabilité du matériau à l’état frais et l’atteinte ultérieure d’un degré d’hydratation avancé, tout en garantissant une compacité élevée du matériau durci. Toutefois, l’optimum du rapport liquide/solide (l/s) dépend du rapport molaire Mg/P et de la quantité de retardateur ajouté. Plus le rapport molaire Mg/P est grand ou plus la quantité de retardateur utilisée est faible, plus la quantité d’eau nécessaire à l’obtention d’un mélange fluide est importante [43].

#### 4.5. Additions minérales

Des additions minérales sont choisies pour améliorer les propriétés du produit final.

##### 4.5.1. Le sable

Le sable est un granulat abondant très utilisé dans l’industrie du béton. Il est constitué principalement de silice cristallisée (quartz) ou de calcaire. Le sable à base de quartz ne participe pas aux réactions d’hydratation des ciments phospho-magnésiens et est donc considéré comme inerte [42, 111]. Le sable calcaire doit en revanche être évité compte tenu du pH, proche de 8, imposé par le ciment phospho-magnésien hydraté qui conduirait à la déstabilisation de la calcite avec production de dioxyde de carbone. Les granulats permettent d’améliorer la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques du matériau durci, en particulier la résistance à la propagation des fissures.

##### 4.5.2. Les cendres volantes

Les cendres volantes sont recueillies dans les installations de dépoussiérage électrostatique ou mécanique des fumées des centrales thermiques à charbon. Elles se présentent sous forme de particules sphériques de diamètre compris entre moins de 1  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ , avec une surface spécifique (ou finesse de Blaine) de l’ordre de 600  $\text{m}^2/\text{kg}$ .

La **composition chimique** des cendres volantes est très variable. Les cendres provenant de la **combustion des charbons bitumineux** sont caractérisées par une faible teneur en oxyde de calcium CaO et de fortes teneurs en silice et alumine. Au contraire, les cendres issues de la **combustion de lignite** possèdent une teneur en oxyde de calcium supérieure à 10%, de faibles teneurs en silice et alumine et de fortes teneurs en alcalins et sulfates.

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

D’un point de vue normatif, les cendres sont classées en deux catégories selon leur nature **silico-alumineuse** (ASTM class F, ou cendres de type V de la norme EN 197 :1) ou **silico-calcaire** (ASTM class C, ou cendres de type W de la norme EN 197 :1) (Tableau 7).

**Tableau 7 : Classification des cendres volantes.**

	Cendres silico-alumineuses	Cendres silico-calcaires
	Propriétés pouzzolaniques	Propriétés pouzzolaniques + hydrauliques
Norme ASTM	<p><b>Class F</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 &gt; 70\%</math></li> <li>• <math>\text{CaO} &lt; 10\%</math></li> </ul>	<p><b>Class C</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>50\% \leq \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 70\%</math></li> <li>• <math>\text{CaO} &gt; 10\%</math> (souvent compris entre 15 et 30%)</li> </ul>
Norme EN 197 :1	<p><b>Cendre de type V</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Doit contenir essentiellement de la silice réactive (<math>\text{SiO}_2 &gt; 25\%</math>) et de l’alumine, le restant étant constitué d’oxydes de fer et d’autres oxydes</li> <li>• <math>\text{CaO} &lt; 5\%</math></li> </ul>	<p><b>Cendre de type W</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Doit contenir essentiellement : <ul style="list-style-type: none"> <li>- de la chaux réactive (teneur <math>&gt; 5\%</math>)</li> <li>- de la silice réactive (teneur <math>&gt; 25\%</math> si la teneur en chaux réactive est comprise entre 5 et 15%)</li> <li>- de l’alumine.</li> </ul> </li> <li>• Le restant contient de l’oxyde de fer <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> et d’autres oxydes.</li> </ul>

Les cendres volantes sont constituées d’une **phase vitreuse alumino-silicatée** (fraction massique de 60 à 90%) à l’origine de la réactivité pouzzolanique et de **minéraux cristallins** dont la nature dépend de l’origine des cendres (Tableau 8). Les phases cristallisées présentes dans les cendres provenant de la combustion du charbon bitumineux sont non réactives. Au contraire, plusieurs des phases constitutives des cendres de lignite ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$ ) possèdent des propriétés **hydrauliques**. Ce second type de cendres possède donc une réactivité accrue.

**Tableau 8 : Composition minéralogique des cendres volantes [112].**

Origine des cendres	Phase vitreuse	Phases cristallisées
Charbon bitumineux	Alumino-silicatée	Quartz, mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ), sillimanite ( $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ), hématite, magnétite
Lignite	Alumino-silicatée	Quartz, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , $4\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , sulfates alcalins

Au contraire du sable siliceux, les cendres volantes semblent participer aux réactions d’hydratation du ciment phospho-magnésien [32]. Correctement dosées, elles permettent d’améliorer l’ouvrabilité du matériau à l’état frais, de supprimer le ressuage et d’accroître sa résistance mécanique à l’état durci [21].

Le sable et les cendres volantes permettent en outre de limiter le dosage en ciment au sein du matériau, ce qui diminue son auto-échauffement au cours de l’hydratation du fait des réactions mises en jeu.

Signalons enfin que d’autres additions minérales ont été utilisées : des billes de verre siliceux et des billes d’alumine [21], ou encore de la wollastonite [21, 32].

En résumé, nous retiendrons que les propriétés d’un mortier de ciment phospho-magnésien dépendent de la formulation. Les principaux paramètres contrôlant les propriétés telles que la viscosité, la résistance mécanique, le temps de prise et la stabilité dimensionnelle du matériau sont : la réactivité de l’oxyde de magnésium, le rapport molaire Mg/P, le rapport Liquide/Solide ou encore le type et le dosage en retardateur et additions minérales. La formulation choisie dépendra donc des propriétés recherchées selon le domaine d’application du matériau. Le domaine du bâtiment recherchera plutôt un mortier avec un temps de prise relativement court et des résistances mécaniques au jeune âge élevées. L’inertage des déchets, comme on le verra dans la suite, recherche en revanche des matériaux fluides à l’état frais, avec un bon maintien d’ouvrabilité, et une prise lente (fin de prise entre 5 h et 24 h).

## 5. Application des ciments phospho-magnésiens à l’inertage de déchets

### 5.1. Le conditionnement des déchets

Les déchets radioactifs font l’objet d’un conditionnement qui consiste à les insérer ou les enrober dans une matrice de confinement adaptée. Une fois élaborée, cette matrice est placée dans un conteneur. L’ensemble constitue le colis de déchets. Celui-ci assure le confinement des déchets sous une forme stable, solide, monolithique, et possède des propriétés mécaniques qui satisfont aux exigences de manutention, de transport, d’entreposage et de stockage.

La cimentation est le procédé de conditionnement le plus ancien et le plus répandu pour les déchets de faible et moyenne activité produits par les centrales nucléaires, les usines de traitement des combustibles usés et les centres de recherche. Les matériaux élaborés ont en commun de devoir satisfaire à un certain nombre d’exigences liées à leur procédé industriel de mise en œuvre ainsi qu’à leur stockage ultérieur. Nous les rappelons brièvement dans la suite.

#### 5.1.1. Contraintes liées au procédé industriel de mise en œuvre

Un procédé d’immobilisation de déchets massifs comme des pièces métalliques en aluminium comprend en général les étapes suivantes :

- introduction des pièces à immobiliser dans le fût (celles-ci pouvant être au préalable placées dans un panier métallique),
- remplissage du fût avec le mortier de blocage préparé en zone non nucléaire, le remplissage pouvant s’effectuer par décharge gravitaire ou injection.

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

Le mortier de blocage doit donc présenter une fluidité suffisante et constante le plus longtemps possible. Les matériaux formulés doivent être de type coulis (temps d’écoulement d’un litre d’enrobé au cône de Marsh muni d’un ajutage de 12.5 mm de l’ordre de 30 à 120 s). Le temps de prise est également une donnée importante pour la définition du procédé. Entre le début et la fin de prise, le colis ne doit subir aucun choc violent qui risquerait de provoquer la fissuration de l’enrobé au jeune âge. Il est souhaitable que le temps de fin de prise soit supérieur à 4 h pour écarter tout risque de prise dans le malaxeur en cas de dysfonctionnement. Par ailleurs, un temps de prise trop long (supérieur à 24 h) peut affecter le rendement de la chaîne de conditionnement.

### 5.1.2. Spéciation pour l’acceptation des colis sur un site de stockage de surface

Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte font l’objet d’un stockage de surface dont la gestion est assurée par l’Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs). Le concept de stockage de surface, tel qu’il est appliqué sur le Centre de Stockage de l’Aube (CSA) actuellement en service, a été progressivement élaboré au cours de l’exploitation du Centre de Stockage de la Manche (CSM) qui a accueilli, de 1969 à 1994, 517425 m<sup>3</sup> de déchets radioactifs. Le CSA est implanté sur une formation géologique drainante (sables de l’Albien et de l’Aptien supérieur) reposant sur un substrat imperméable (argiles de l’Aptien inférieur) avec un exutoire identifié qui fait l’objet d’une surveillance régulière. Les colis de déchets sont disposés dans des cases de béton construites sur des dalles drainées et protégées des intempéries pendant toute la durée de leur exploitation par une toiture mobile (Figure 16). L’immobilisation finale des colis se fait par remplissage des interstices avec du gravier ou du béton. Lors de la fermeture du stockage, une couverture argileuse sera mise en place sur l’ensemble des alvéoles de stockage. Après fermeture, le site fera l’objet d’une surveillance de 300 ans, période après laquelle il pourra être banalisé, la radioactivité des déchets étant devenue inférieure à la radioactivité naturelle.

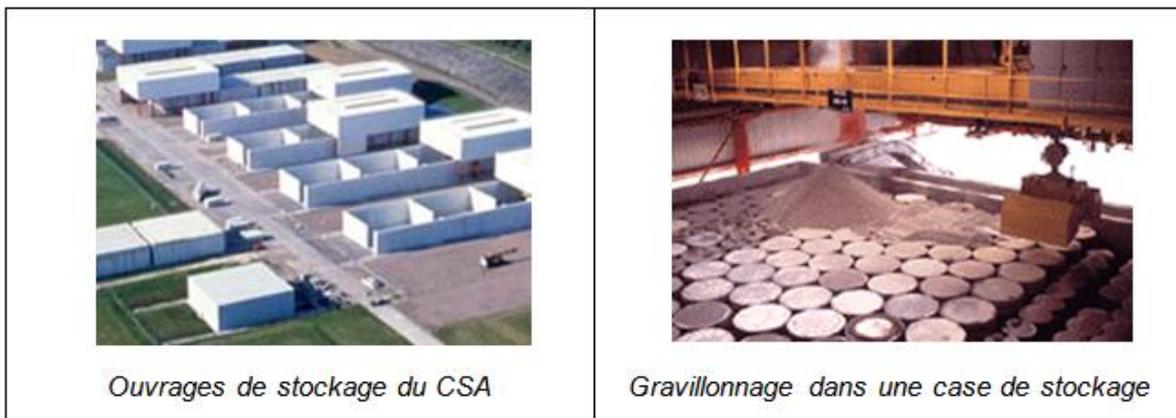


Figure 16 : Stockage de surface des déchets de faible et moyenne activité à vie courte.

## *Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens*

Pour qu’un colis puisse être livré au CSA, il doit au préalable être *agrée* par l’Andra. Les exigences pour l’agrément se répartissent en exigences générales et exigences particulières.

### 5.1.3. Exigences générales relatives à la matrice de conditionnement

- Les déchets ne sont admissibles en stockage que s’ils constituent un bloc solide, non dispersable, qui ne contient pas d’eau susceptible d’être relâchée.
- Le taux de vide dans le colis doit être aussi réduit que possible.
- Même en cas d’immersion dans l’eau, l’enrobé ne doit pas générer de surpression susceptible de détériorer le conteneur par expansion ou par génération de gaz.
- Le matériau d’enrobage doit présenter une compatibilité chimique avec les déchets à conditionner ainsi qu’avec le conteneur.
- La chaleur dégagée lors de l’hydratation du ciment ne doit pas engendrer de dommages remettant en cause l’intégrité du colis à long terme.

### 5.1.4. Exigences particulières relatives à la matrice de conditionnement

S’ajoutent aux exigences générales des exigences particulières qui dépendent de la nature du déchet conditionné (homogène / hétérogène), de son activité (en-dessous ou au-dessus du seuil d’enrobage, limite maximale d’activité massique au-delà de laquelle la démonstration du caractère confinant du colis doit être effectuée) et du type de conteneur utilisé (conteneur béton durable, conteneur métallique périssable présentant ou non une enveloppe interne confinante). Le Tableau 9 présente à titre d’exemple les propriétés que doit posséder la matrice d’enrobage d’un déchet hétérogène d’activité supérieure au seuil d’enrobage dans deux cas extrêmes :

- déchet placé dans un conteneur béton durable : le conteneur assurant le confinement, la matrice n’a qu’une fonction mécanique,
- déchet placé dans un conteneur périssable à matrice confinante : la matrice assure une double fonction mécanique et de confinement.

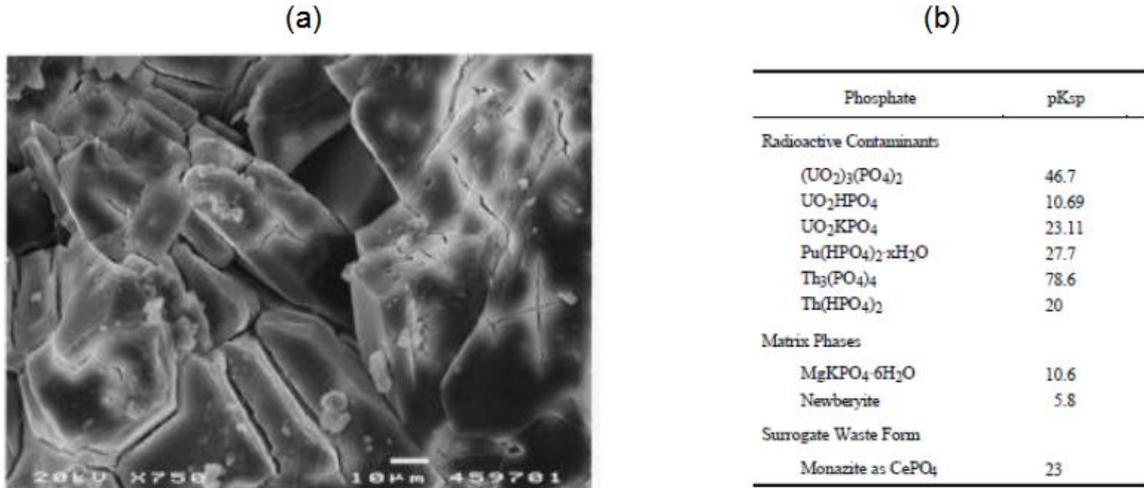
**Tableau 9 : Exemples d’exigences particulières requises pour les matrices d’enrobage à base de liant hydraulique.**

	Exigences	Référence
Déchet hétérogène d’activité supérieure au seuil d’enrobage placé dans un conteneur béton durable	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bonne pénétration du matériau d’immobilisation, zones sans matériau d’immobilisation limitées</li> <li>• absence d’eau exsudée 24 h après la prise</li> <li>• résistance mécanique à la compression supérieure à 20 MPa à 90 j</li> <li>• propriétés complémentaires à déterminer :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- résistance en traction</li> <li>- retrait à 20±2°C et 65±5% H.R.</li> </ul> </li> <li>• test de résistance à l’irradiation : absence de dégradation du conteneur par production de gaz de radiolyse ou gonflement de l’enrobé sous l’effet de l’irradiation ; absence de dégradation des propriétés mécaniques et de libération d’eau</li> </ul>	Spécification ANDRA ACO SP ASRE 99.004
Déchet hétérogène d’activité supérieure au seuil d’enrobage placé dans un conteneur métallique périssable à matrice confinante	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lixiviation de l’enrobé par solution saturée en chaux : coefficients de diffusion apparents inférieurs aux valeurs maximales admissibles (<math>^3\text{H}</math> : <math>7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}</math>, <math>\beta\gamma</math> : <math>2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}</math>, <math>\alpha</math> : <math>1,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}</math>)</li> <li>• absence d’eau exsudée 24 h après la prise</li> <li>• résistance à la compression à 90 j &gt; 20 MPa</li> <li>• succès au test de résistance à l’irradiation si le débit de dose au contact de l’enrobé est supérieur ou égal à <math>1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Gray}</math></li> <li>• succès au test de résistance au cyclage thermique (gel / dégel)</li> <li>• propriétés complémentaires à déterminer :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- résistance en traction</li> <li>- retrait à <math>20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}</math> et <math>65 \pm 5\%</math> d’humidité relative</li> </ul> </li> </ul>	Spécification ANDRA ACO SP ASRE 99.006

## 5.2. Processus d’inertage par les liants phospho-magnésiens

De nombreuses études ont été menées afin d’évaluer les potentialités du liant phospho-magnésien  $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  pour le conditionnement de déchets nucléaires de faible ou moyenne activité ou de métaux lourds [113-115]. Trois articles soulignent également leur intérêt pour l’immobilisation de poussières métalliques [116] ou minérales [93], ainsi que pour l’enrobage de déchets de l’industrie papetière [117]. La stabilisation du déchet résulte de trois processus (Figure 17) :

- la précipitation d’un grand nombre de contaminants (en particulier les actinides) sous forme de composés phosphatés de très faible solubilité,
- l’encapsulation au sein d’une matrice de faible porosité,
- et, dans le cas du césium, la substitution des ions potassium dans la structure de la K-struvite [19].



**Figure 17 : Le ciment phospho-magnésien présente plusieurs atouts pour l’inertage de déchets : (a) sa structure dense (observée par microscopie électronique à balayage – électrons secondaire [69]), et (b) la faible solubilité d’un grand nombre de composés phosphatés [36] (pK<sub>sp</sub> = produit de solubilité).**

Des résultats prometteurs ont été obtenus avec des déchets d’origines variées (Tableau 10). Il est à noter toutefois que la stabilisation de l’arsenic, du chrome et du mercure est difficile. Ces composés doivent préalablement être insolubilisés sous forme de sulfure. La rétention du césium est améliorée si un adsorbant (phosphate de zirconium) est ajouté à la formulation.

**Tableau 10 : Exemples de déchets conditionnés avec un liant phospho-magnésien (études de laboratoire).**

Type de déchet	Remarques	Référence
Débris de faible activité	<p>- Deux types de déchets:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• fragments d’ampoules de verre contaminés par Hg (~ 2.5 ppm), <math>^{60}\text{Co}</math>, <math>^{137}\text{Cs}</math> et <math>^{154}\text{Eu}</math></li> <li>• gants plombés (11.3 % massique de plomb dans le déchet) cryo-broyés et contaminés en <math>^{137}\text{Cs}</math></li> </ul> <p>- Taux d’incorporation massique du déchet entre 35 et 40 % - Addition de KS pour stabiliser Hg en <math>\text{Hg}_2\text{S}</math> moins soluble</p> <p>- Concentrations dans les lixiviats : Hg ~ 0.05 ppb, Pb &lt; 0.1 ppm</p>	[118]
Produits de fission	<p>- Cimentation d’oxyde de <math>^{99}\text{Tc}</math></p> <p>- Charge en Tc = 900 ppm</p> <p>- Indice de lixivabilité (déterminé selon la procédure ANS 16.1) compris entre 13 and 14.6 (à titre de comparaison, 6 pour le ciment Portland – le radionucléide est d’autant moins lixiviable que son indice est élevé)</p> <p>- Vitesse de lixiviation normalisée = <math>1.1 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}</math></p>	[119]
Déchet contaminé en Pu	<p>- Taux d’incorporation massique du Pu de 5 %</p> <p>- Bonne résistance à la lixiviation</p> <p>- Dégagement limité de gaz de radiolyse (<math>G(\text{H}_2) = 0.13</math> molec. <math>\text{H}_2 / 100 \text{ eV}</math>)</p>	[120]
Déchet salin	<p>- Déchet comprenant majoritairement <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math>, <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math>, <math>\text{NaCl}</math>, <math>\text{CaSO}_4</math>, <math>\text{NaNO}_3</math>, des silicates de calcium et de l’eau – présence de métaux lourds (Pb, Cr, Hg, Cd, Ni) (jusqu’à 800 – 900 ppm)</p> <p>- Taux d’incorporation massique du déchet de 50 à 70%</p> <p>- Densité du produit final comprise entre 1.7 et 2 <math>\text{g/cm}^3</math>, résistance à la compression entre 10 et 13 MPa</p> <p>- Fractions lixiviées de métaux lourds inférieures aux limites fixées par l’EPA</p>	[121, 122]
Cendres Sols contaminés	<p>- Déchets contenant des métaux lourds (Cd, Cr, Pb, Ni, Hg) solidifiés puis compactés</p> <p>- Taux d’incorporation massique de 80% du déchet (avec compaction)</p> <p>- Bonne résistance à la lixiviation pour tous les métaux lourds (résistance à lixiviation limité pour Hg), résistance à la compression entre 10 et 13 MPa</p> <p>- Indice de lixivabilité (déterminé selon la procédure ANS 16.1) proche de 14</p>	[123]
Liquides	<p>- Déchets contenant du nickel</p> <p>- Deux procédures de résistance à la lixiviation utilisées (ANS 16.1, ASTM C1308)</p> <p>- Bonne résistance à la lixiviation</p>	[114, 115]

### 5.3. Le conditionnement de métaux réactifs

#### 5.3.1. L’uranium métallique

Les ciments phospho-magnésiens font l’objet d’études en Grande Bretagne pour le conditionnement de déchets MAGNOX contenant de l’uranium métallique [20]. Du fait de leur solution interstitielle de pH proche de la neutralité, ces liants pourraient permettre de limiter la corrosion de l’uranium observée lorsqu’une matrice à base de ciment Portland est utilisée. Deux formulations ont été testées (Tableau 11). Elles sont caractérisées par un excès d’oxyde de magnésium par rapport à la stœchiométrie de la réaction (12) (rapport molaire MgO/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> de 1.5 au lieu de 1). Cet excès n’est pas justifié et, en première analyse, pourrait se révéler néfaste pour la durabilité du matériau. Comme mentionné au paragraphe 4.2 du chapitre I, l’excès de MgO est susceptible d’entraîner une expansion risquant de fragiliser le matériau (diminution de la résistance mécanique, fissuration...) s’il est mis en contact avec l’eau. La teneur en oxyde de magnésium dans les ciments courants est pour cette raison limitée à 5% (norme EN 197 :1).

**Tableau 11 : Formulations de ciments phospho-magnésiens développées en Grande-Bretagne [21].**

Constituants	Formulation 1	Formulation 2
	% massique	% massique
MgO	13.89	13.51
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	31.25	30.39
Eau	20.65	21.89
Cendres volantes	32.89	32.89
Acide borique	1.32	1.32
Rapport l/s (liquide / solide)	0.26	0.28
Rapport molaire MgO: KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O	1.5 : 1 : 4.99	1.5 : 1 : 5.44

La réaction du liant en présence d’eau est ralentie par ajout d’acide borique (2.9% par rapport à la masse de ciment), et des cendres volantes sont utilisées comme filler pour limiter le dosage du liant, et donc l’échauffement du matériau pendant la prise et le durcissement.

Les formulations 1 et 2 diffèrent par leurs teneurs en eau, respectivement légèrement sous-stoechiométrique et sur-stoechiométrique par rapport à la réaction (12).

Les matériaux obtenus présentent des propriétés satisfaisantes au jeune âge :

- rhéologie de type coulis (la formulation 2 étant, comme attendu, plus fluide que la formulation 1),
- absence d’eau exsudée à 24 h,

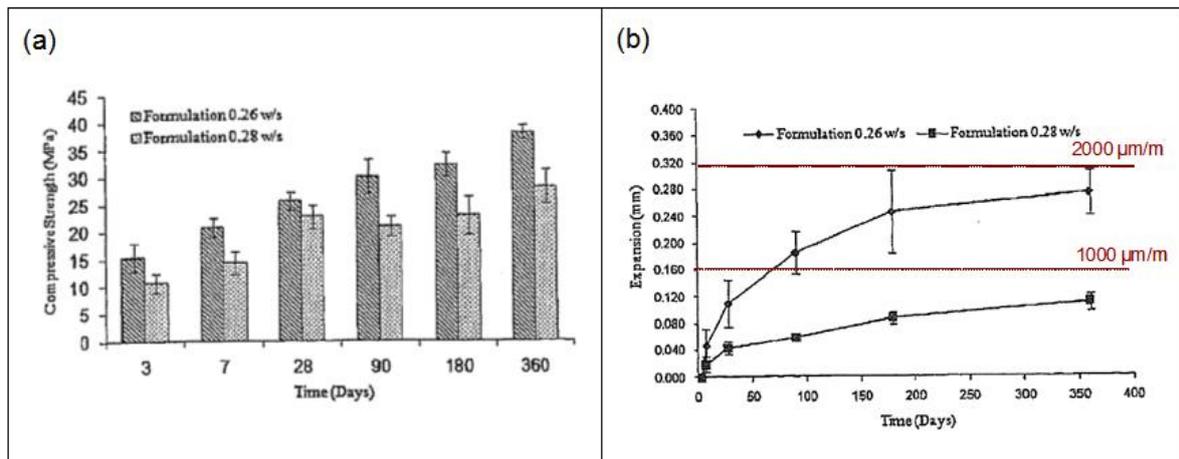
## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

- début de prise Vicat supérieur à 5 h,
- fin de prise Vicat inférieure à 24 h,
- échauffement inférieur à 30°C.

Pendant les 150 minutes qui suivent le gâchage, le pH de la pâte augmente progressivement de 5.3 à 6.0.

Une analyse par diffraction des rayons X d'échantillons conservés pendant 1 an dans une enceinte climatique à 20°C et 95% d'humidité relative montre que les matériaux sont constitués de  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ , d'oxyde de magnésium résiduel et de cendres volantes (détectées par la présence de mullite et de quartz).

Les éprouvettes préparées selon la formulation 1 sont un peu plus résistantes que celles préparées selon la formulation 2, mais elles subissent une expansion plus importante (cure à 20°C et 95% d'humidité relative) (Tableau 11, Figure 18). La porosité totale à l'eau des matériaux âgés d'un an est comprise entre 10 et 13%, valeurs très inférieures à celles obtenues avec des pâtes de ciment silico-calcique. A titre d'exemple, la porosité d'une pâte de ciment composé de type CEM V (clinker Portland : cendres volantes = 1 : 3, rapport e/c de 0.42) âgée de 5 ans est égale à 44.5% [124].



**Figure 18 : Propriétés d'éprouvettes de pâte de ciment phospho-magnésien préparées selon les formulations 1 ( $l/s = 0.26$ ) ou 2 ( $l/s = 0.28$ ) présentées dans le Tableau 11.**

- (a) résistance à la compression mesurée sur des cubes  $10 \times 10 \times 10$  cm conservés à 20°C et 95% d'humidité relative.
- (b) Expansion mesurée sur des éprouvettes  $4 \times 4 \times 16$  cm conservées à 20°C et 95% d'humidité relative.

### 5.3.2. L'aluminium métallique

Du fait de son pH de solution interstitielle proche de la neutralité, situé dans le domaine de passivation de l'aluminium ( $pH \sim 4-9$ ), le ciment phospho-magnésien pourrait limiter l'oxydation de l'aluminium métallique par l'eau de gâchage et le dégagement de dihydrogène

## Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens

associé. Dans un projet de démantèlement mené sur le site de Savannah River aux Etats-Unis en 2010, le ciment phospho-magnésien  $MgO/KH_2PO_4$  a été sélectionné comme candidat possible pour inerte une cuve de réacteur contenant des internes en aluminium [125]. Une formulation de type mortier injectable a été mise au point (Tableau 12). Il est à noter l’utilisation d’eau glacée et d’acide borique pour diminuer la réactivité du liant. Cette formulation n’a finalement pas été utilisée pour l’application industrielle envisagée en raison d’une ouvrabilité limitée dans le temps (Tableau 13), mais elle reste toujours d’intérêt pour d’autres chantiers de démantèlement en raison de la très bonne adhérence du matériau aux surfaces métalliques, de son absence de retrait et de ses propriétés de confinement des radionucléides.

**Tableau 12 : Formulation de mortier injectable à base de ciment phospho-magnésien [21].**

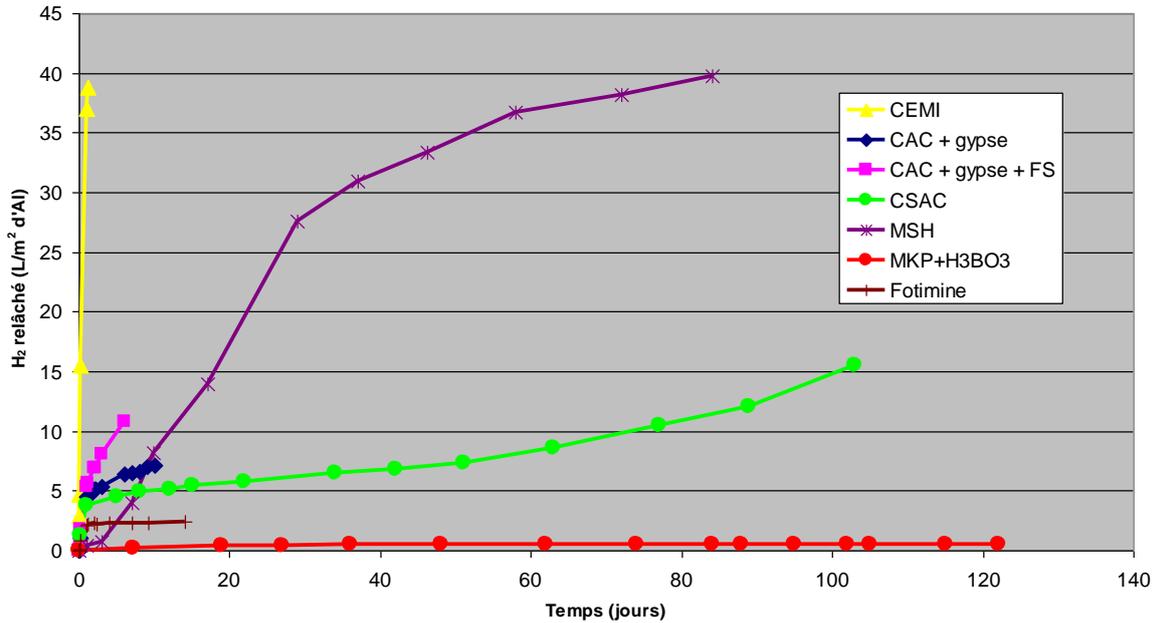
Constituant	Dosage (kg/m <sup>3</sup> )
Ciment phospho-magnésien Bindan SR3.10 (contient de l’acide borique)	302.8
Cendres volantes alumino-siliceuses	416.5
Sable de maçonnerie	1172.6
Agent hydrofuge (KIM 301)	3.0
Eau glacée (0 à 10%)	264.3
Acide borique et/ou retardateur organique	Jusqu’à 2% de la masse du ciment

**Tableau 13 : Propriétés du mortier à base de ciment phospho-magnésien [21].**

Propriété	Spécification	Résultat mesuré
pH du mortier frais	<10.5	6
pH d’équilibre du matériau durci	<10.5	7.9 à 9.8
Echauffement en condition adiabatique (°C)	<60	42.9
Température maximale atteinte (°C)	<95	68
Ecoulement au cône de Marsh (ASTM C-939) (s)	<100	31 (t <sub>0</sub> ) 50 (t <sub>0</sub> + 8 minutes)
Temps d’ouvrabilité (statique) (min)	~30	~15 sans acide borique ~30 avec 1.5% d’acide borique (par rapport à la masse de ciment)
Temps d’ouvrabilité (dynamique) (min)	>60	~60 avec ou sans acide borique
Résistance à la compression (MPa)	>1.4	7.5 à 1 jour sans acide borique 4.9 à 1 jour avec 1.5% d’acide borique

Plus récemment, Cau Dit Coumes *et al.* [3] ont réalisé une étude visant à comparer les potentialités des ciments Portland (référence), ettringitiques (ciment alumineux + gypse et ciment sulfo-alumineux), phospho-magnésiens, silico-magnésiens et brushitiques (wollastonite + acide phosphorique) pour l’enrobage de barreaux d’aluminium métallique.

Pour cela, les quantités de dihydrogène produites par les différents enrobés ont été déterminées au cours du temps (Figure 19).



**Figure 19 : Quantité de dihydrogène (rapportée à la surface de métal enrobé) produite par corrosion de l’aluminium dans les différentes pâtes cimentaires.**

(CAC + gypse = ciment Fondu + gypse ; CAC + gypse + FS = ciment Fondu + gypse + fumée de silice ; CEM I = ciment Portland ; CSAC = ciment sulfo-alumineux ; MSH = ciment silico-magnésien ; Fotimine = ciment brushitique, MKP + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> = ciment phospho-magnésien)

Comme attendu, la production de dihydrogène à partir de l’enrobé de référence à base de **ciment Portland** est massive. L’essai a dû être interrompu après seulement un jour en raison de la trop forte teneur en dihydrogène dans le réacteur.

Avec les **ciments alumineux et sulfo-alumineux**, le dégagement de dihydrogène est rapide pendant les premiers jours qui suivent le gâchage puis ralentit. Cependant, aucune stabilisation n’est observée sur la durée de l’étude. Une reprise de la production de dihydrogène se produit même après 60 j dans le cas du ciment sulfo-alumineux. Celle-ci pourrait être liée à l’épuisement du gypse dans la pâte cimentaire, qui s’accompagne d’une augmentation du pH de la solution interstitielle d’une unité (de 11 à 12 environ) [126] et donc d’une augmentation de la vitesse de corrosion de l’aluminium. Par ailleurs, l’ajout de fumée de silice au ciment alumineux gypsé n’a aucun effet bénéfique sur la quantité de dihydrogène produite.

Dans le cas du **ciment silico-magnésien**, le dégagement de dihydrogène reste faible pendant les 24 premières heures, mais augmente ensuite de façon importante. La limite de 4% de dihydrogène dans le ciel du réacteur est atteinte à l’échéance de 90 j.

La pâte de **ciment brushitique** à base de wollastonite et d’acide phosphorique conduit à un dégagement de dihydrogène, mais seulement pendant les 24 premières heures. La teneur en dihydrogène dans le ciel du réacteur évolue ensuite très lentement pendant les 13 jours

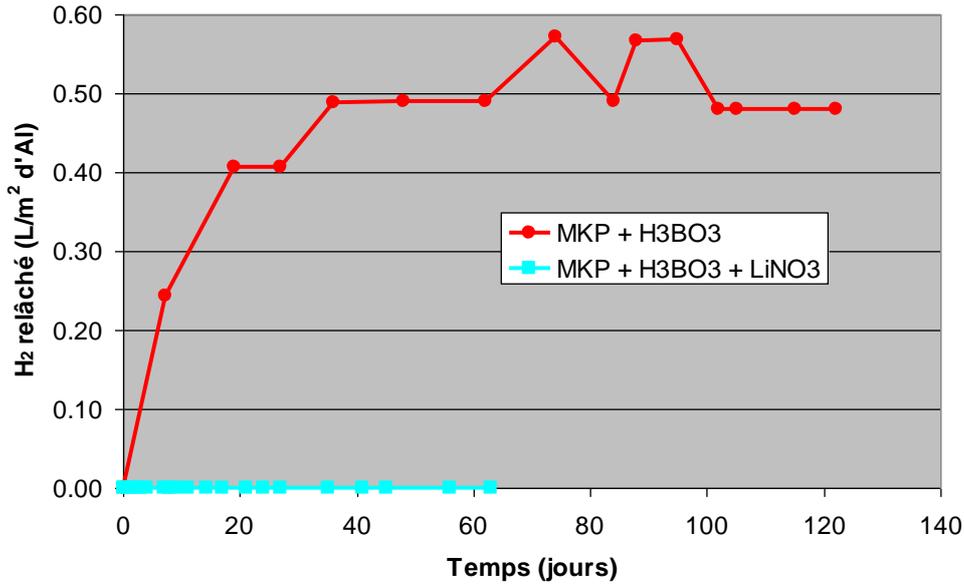
suivants. L’extrapolation sur une année conduirait à une production de dihydrogène de 7 L/(m<sup>2</sup>.an). Ce résultat peut s’expliquer par le pH initialement très acide de la pâte de ciment (pH = 1 après la fin du malaxage), situé en dehors du domaine de passivation de l’aluminium. Cependant, le pH augmente rapidement avec le degré d’avancement de la réaction, pour se stabiliser à une valeur proche de 7, ce qui permet de réduire fortement la vitesse de corrosion de l’aluminium.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le **ciment phospho-magnésien** : seule une faible production de dihydrogène est détectée. L’extrapolation sur une année conduirait à une production de 0.026 L/(m<sup>2</sup>.an).

Les solutions interstitielles de certaines pâtes de ciment ont été extraites par pressage une heure après le gâchage et leur pH a été déterminé à l’aide d’une électrode haute alcalinité préalablement étalonnée. La comparaison des pH obtenus selon le liant utilisé conduit au même classement que pour la production de dihydrogène, ce qui confirme que le pH joue un rôle important dans le contrôle de la corrosion de l’aluminium : comme attendu, plus le pH est élevé, plus cette dernière est importante.

Ciment Portland (pH = 13) >> ciment alumineux gypsé (pH = 10.5) > ciment sulfo-alumineux (pH = 10.1) >> ciment phospho-magnésien (pH = 8)

En 1995, une étude japonaise a montré que la corrosion de l’aluminium dans un matériau à base de ciment Portland peut être réduite par ajout de nitrate de lithium [127]. Selon les auteurs, l’effet bénéfique du lithium résulterait de la formation d’un film insoluble de LiH(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O à la surface du métal. Dans le but de limiter encore la corrosion de l’aluminium, Cau Dit Coumes *et al.* [3] ont étudié l’influence d’un ajout de nitrate de lithium à la pâte de ciment phospho-magnésien. Le nitrate de lithium, introduit à hauteur de 2% de la masse du liant (MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) a été pré-mélangé avec les autres charges sèches (MgO, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et cendres volantes). La Figure 20 compare les quantités de dihydrogène produites par corrosion d’un barreau d’aluminium en présence et en absence de nitrate de lithium. Il apparaît que ce sel conserve ses propriétés d’inhibiteur de corrosion dans la pâte de ciment phospho-magnésien : la teneur en dihydrogène dans le ciel gazeux du réacteur reste inférieure à la limite de détection de la méthode d’analyse utilisée (0.01% de H<sub>2</sub>) sur toute la durée de l’étude. Une extrapolation sur un an conduirait à une production de dihydrogène inférieure 2.3.10<sup>-4</sup> L.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>), c’est-à-dire réduite d’un facteur supérieur à 100 par rapport à l’essai sans nitrate de lithium.



**Figure 20 : Influence de l’ajout de nitrate de lithium sur le dégagement de dihydrogène produit par l’enrobé à base de ciment phospho-magnésien.**

Ces travaux ont conduit à la proposition d’une formulation de mortier phospho-magnésien (Tableau 14) pour le blocage de déchets métalliques, dont les propriétés sont récapitulées dans le Tableau 15, et qui a servi de base à la réalisation de notre étude.

**Tableau 14 : Formulation de mortier phospho-magnésien développée pour le blocage de déchets contenant de l’aluminium métallique [3].**

Constituants	Formulation pour 1 L	Masse à peser (g)
- Oxyde de magnésium MgO : Magchem 10 CR	MgO	133.21
- Dihydrogénophosphate de potassium : KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Krista (Yara)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	449.59
- Sable siliceux : SIBELCO MIOS 0.1-1.2	Cendres volantes	582.70
- Cendres volantes alumino-siliceuses : centrale de CORDEMAIS	Sable	582.70
- Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : VWR rectapur	Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	8.75
- Nitrate de lithium LiNO <sub>3</sub> : VWR rectapur	Nitrate de lithium LiNO <sub>3</sub>	11.70
	Eau	328.61
	total (g)	2097.26

**Tableau 15 : Propriétés du mortier phospho-magnésien [3].**

Rhéologie à l’état frais	Temps d’écoulement d’un litre de mortier au cône de Marsh	30 s
	Viscosité	1.4 Pa.s
Temps de prise Vicat	Début	8 h 00 min
	Fin	10h 45 min
Température maximale atteinte	Calorimétrie de Langavant	68°C
Résistance à la flexion à 90 j	air	4.0 MPa
	sac	4.8 MPa
	eau	3.0 MPa
Résistance à la compression à 90 j	air	28.1 MPa
	sac	26.4 MPa
	eau	20.9 MPa
Variations dimensionnelles à 90 j	sac	-156 µm/m
	eau	+100 µm/m

En conclusion, dans le domaine non nucléaire, les ciments phospho-magnésiens sont principalement étudiés pour l’inertage de déchets contenant des métaux lourds. Dans le cas des déchets nucléaires, les études les plus récentes portent sur le conditionnement de déchets métalliques (aluminium, uranium) dont la corrosion (et la production de dihydrogène qui en résulte) serait trop importante dans un matériau basique élaboré à partir de ciment Portland. La solution interstitielle des ciments phospho-magnésiens, dont le pH est proche de la neutralité, pourrait permettre une passivation rapide du métal. La caractérisation fine de l’interface métal-solution reste néanmoins à mener.

Dans tous les cas, le liant est préparé à partir d’oxyde de magnésium et de dihydrogénophosphate de potassium. Les études, principalement conduites à l’échelle du laboratoire, montrent qu’il est possible de formuler une matrice satisfaisant aux principaux critères de mise en œuvre industrielle, et possédant des propriétés satisfaisantes (en terme de résistance mécanique et de stabilité dimensionnelle) sur des périodes de quelques mois à une année. D’autres propriétés resteraient néanmoins à évaluer : durabilité, propriétés de transport, résistance à l’irradiation, et interactions avec les déchets enrobés.

La seule étude ayant conduit à des productions significatives de mortier phospho-magnésien (quelques m<sup>3</sup>) a été réalisée à Savannah River aux Etats-Unis et a montré un mauvais maintien d’ouvrabilité du mortier. Ce résultat confirme que l’un des enjeux majeurs pour l’utilisation des liants phospho-magnésiens est le contrôle de leur réactivité. Pour cela, il faut comprendre les processus mis en jeu au cours de l’hydratation. C’est l’un des objectifs de ce travail.

## 6. Bilan et problématique de la thèse

Les ciments phospho-magnésiens suscitent un intérêt croissant dans différents domaines :

- sa prise et son durcissement rapides sont des atouts dans le domaine de la construction pour des opérations de collage, scellement ou réparation,
- son pH proche de la neutralité, sa porosité limitée et la faible solubilité de nombreuses phases phosphatées sont mises à profit pour inertier des déchets toxiques chimiques (métaux lourds) ou radioactifs incompatibles avec les ciments conventionnels.

Les paramètres de formulation affectant les propriétés du matériau obtenu ont été identifiés [21, 29, 43, 91] :

- la réactivité de l’oxyde de magnésium, contrôlée par sa température de calcination et sa surface spécifique,
- le rapport molaire Mg/P,
- le rapport Liquide / Solide,
- le type et la teneur en retardateur et additions minérales (filler, sable).

Le phosphate ammoniacal ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) entrant dans la composition des premiers ciments phospho-magnésiens tend à être remplacé par le dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) pour éviter le dégagement d’ammoniac lors de l’hydratation du liant. L’hydratation du système  $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  se déroule selon un mécanisme de dissolution / précipitation. Si les auteurs s’accordent sur le produit final de la réaction, la K-struvite, analogue de la struvite dans lequel les ions  $\text{NH}_4^+$  sont remplacés par des ions  $\text{K}^+$ , des divergences demeurent sur le nombre et la nature des phases transitoires : phosphorrösslerite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  selon Chau *et al.* [55], newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  selon Le Rouzic *et al.* [58]. Il est à souligner que ces études ont été réalisées en suspension diluée, et que l’influence du rapport liquide / solide sur le déroulement de l’hydratation n’est pas connu.

Un enjeu important pour l’utilisation des ciments phospho-magnésiens est le contrôle de leur réactivité. Des retardateurs, le plus souvent l’acide borique ou le borax, sont presque systématiquement ajoutés de façon à éviter une prise trop rapide. Si leur efficacité est prouvée, leur mode d’action reste à élucider [31, 32, 39, 43, 110].

Pour la problématique qui nous intéresse, l’inertage de déchets contenant de l’aluminium métallique, l’utilisation d’un mortier à base de ciment phospho-magnésien apparaît comme une solution intéressante. La production de dihydrogène résultant de la corrosion d’un barreau enrobé dans cette matrice est inférieure à celle obtenue avec tous les autres liants testés (ciments silico-calcique, alumineux, sulfo-alumineux, silico-magnésiens, brushitiques). Ce bon résultat pourrait être lié au pH imposé par le mortier phospho-magnésien, voisin de 8, qui provoquerait une passivation de l’aluminium. Une caractérisation fine de l’interface matrice / métal reste cependant à mener. Un essai exploratoire mené avec du nitrate de

## *Chapitre I – Etat de l’art sur les ciments phospho-magnésiens*

lithium montre l’effet bénéfique de cet ajout qui permet de réduire encore davantage la corrosion de l’aluminium. Plusieurs interrogations demeurent toutefois :

- quelles sont les influences respectives des ions nitrate et lithium ainsi que de leur concentration ?
- quel est le mode d’action du nitrate de lithium ?
- son effet perdure-t-il dans le temps ?

Cette étude a donc deux principaux objectifs :

- mieux comprendre les processus d’hydratation conduisant à la prise et au durcissement du ciment phospho-magnésien,
- étudier la réactivité de l’aluminium dans un mortier phospho-magnésien en fonction de ses paramètres de formulation.

Nous tenterons de répondre aux questions suivantes :

- ❶ Quelle est la séquence d’hydratation d’un ciment phospho-magnésien ? Celle-ci dépend-elle du rapport eau / ciment ?
- ❷ Comment l’acide borique retarde-t-il l’hydratation ? Ce mécanisme dépend-il du rapport eau / ciment ?
- ❸ Comment les paramètres de formulation du mortier phospho-magnésien influent-ils sur la corrosion de l’aluminium métallique ? Comment cette dernière évolue-t-elle en fonction du temps et du mode de cure du matériau ?
- ❹ Est-ce que l’aluminium est corrodé dans les ciments phospho-magnésiens ? Quels sont les mécanismes réactionnels mis en jeu ? Comment les vitesses de corrosion varient-elles en fonction de la formulation du ciment ?

## Chapitre II

# Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

---

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent a montré qu'il existe un consensus sur la nature du produit final formé par hydratation d'un ciment constitué de MgO et de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) précipite [32, 95, 128]. En revanche, des divergences demeurent sur le processus conduisant à sa formation. L'une des raisons en est peut-être la rapidité des réactions mises en jeu qui rend difficile leur étude. Des travaux ont été récemment menés en suspension diluée ( $e/c = 10$ ) [55]. Cette approche a plusieurs avantages, elle augmente la durée des étapes de l'hydratation. En effet, comme la quantité d'eau est plus élevée, une fraction plus importante de ciment doit être dissoute pour atteindre la limite de solubilité des hydrates. Elle permet d'atteindre des taux d'hydratation élevés et elle ne modifie pas la nature des phases formées tant que le facteur de dilution ne conduit pas à une sous-saturation de la solution vis-à-vis de ces phases. Chau *et al.* [55] remarquent que, pour des rapports molaires Mg/P compris entre 4 et 12 et un rapport  $e/c$  égal à 10, la précipitation de la K-struvite est précédée par celle de deux intermédiaires : la phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Une étude récente [59], menée sur pâte de ciment retardée par du nitrate de cuivre avec un rapport Mg/P égal à 5 est un rapport  $e/c$  égal à 1, fait également état de la formation de ces deux intermédiaires avant celle de la K-struvite. Au contraire, Le Rouzic *et al.* [58] ont suivi la conductivité électrique de suspensions cimentaires de rapport Mg/P égal à 1 et ne décrivent la précipitation que d'un intermédiaire avant celle de la K-struvite : la newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) observée pour des pH compris entre 5 et 8.

Ce chapitre a donc pour premier objectif de préciser la nature des phases précédant la formation de la K-struvite en fonction du rapport  $e/c$ . L'étude est menée en suspension diluée ( $e/c = 10$ ) avec un rapport molaire Mg/P égal à 1. Le cas de la pâte ( $e/c = 1$  et  $e/c = 0.56$ ) est ensuite abordé.

L'état de l'art a également montré que les matériaux à base de ciment phospho-magnésien comportent presque toujours un filler qui, le plus souvent est constitué de cendres volantes à faible teneur en oxyde de calcium. Le rôle du filler est double : améliorer l'ouvrabilité de la pâte à l'état frais, et limiter l'auto-échauffement de l'enrobé au cours de l'hydratation. Le second objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence d'un ajout de cendres volantes sur l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien.

# 1. Protocoles expérimentaux pour l’étude de l’hydratation des ciments phospho-magnésiens

## 1.1. Matériaux utilisés et préparation des échantillons

### 1.1.1. Oxyde de magnésium (MgO)

Un oxyde de magnésium (MgO, MagChem® 10 CR de M. A. F. Magnesite B. V.) calciné à haute température (1300°C à 1400°C) a été choisi afin que la prise du ciment phospho-magnésien ne soit pas trop rapide. Sa composition chimique moyenne a été déterminée par fluorescence X (Tableau 16).

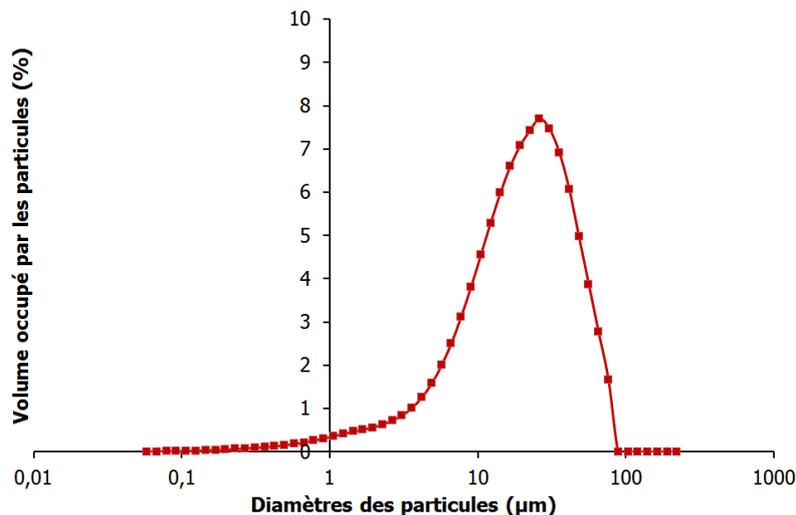
**Tableau 16 : Composition chimique de l’oxyde de magnésium utilisé.**

Oxyde	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	L.O. I.
% (mass)	98,2	0,90	0,40	0,20	0,10	0,01	0,01	0,25

L.O.I : Loss On Ignition.

Incertitude : ± 2% pour les oxydes majeurs, ± 10% pour les traces.

La granularité de l’oxyde de magnésium influant fortement sur la vitesse d’hydratation du ciment, sa distribution granulaire a été déterminée par granulométrie laser (Figure 21). Une distribution unimodale est observée pour un diamètre de 25 µm et les 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> déciles sont respectivement : d<sub>10</sub> = 4.8 µm, d<sub>50</sub> = 18.9 µm, d<sub>90</sub> = 45.6 µm. La surface spécifique de la poudre, déterminée par adsorption d’azote (méthode BET), est de 0.9 m<sup>2</sup>/g.



**Figure 21 : Distribution granulaire de l’oxyde de magnésium utilisé.**

## Chapitre II – Etude de l’hydratation des ciments phospho-magnésiens

### 1.1.2. Dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ )

Pour fabriquer le ciment phospho-magnésien, l’oxyde de magnésium (MgO) a été mélangé à un sel de phosphate acide soluble dans l’eau qui est le dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ). Celui-ci a été préféré au dihydrogénophosphate d’ammonium pour éviter un dégagement d’ammoniac lors de l’hydratation. Le sel utilisé, fourni par VWR, possède une pureté supérieure à 98% et une distribution granululaire monomodale (mode à  $d = 350 \mu m$ ,  $d_{10} = 175 \mu m$ ,  $d_{50} = 365 \mu m$ ,  $d_{90} = 594 \mu m$ ).

### 1.1.3. Solution de gâchage

Quel que soit le rapport e/c étudié, la solution de gâchage est de l’eau déminéralisée.

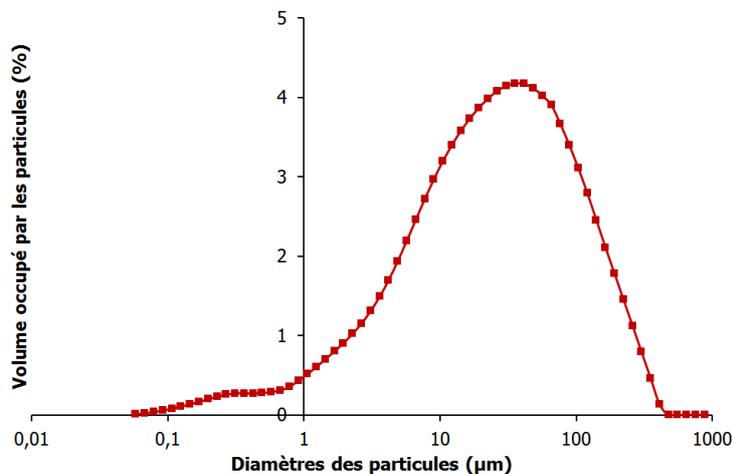
### 1.1.4. Additions minérales

Des cendres volantes à faible teneur en CaO ont été utilisées comme filler. Leur composition chimique a été déterminée par fluorescence X (Tableau 17).

**Tableau 17 : Composition chimique des cendres volantes utilisées.**

Oxyde	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
% (mass)	2,15	25,75	50,3	6,58	5,92	1,36	0,08	0,67	0,27	0,78	1,53	0,80

L’analyse granulométrique des cendres volantes montre une large distribution granululaire (Figure 22), les 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> déciles sont respectivement :  $d_{10} = 3.0 \mu m$ ,  $d_{50} = 24.2 \mu m$ ,  $d_{90} = 136.1 \mu m$ . La surface spécifique de la poudre, déterminée par adsorption d’azote (méthode BET) est de  $2.2 m^2/g$ .



**Figure 22 : Distribution granululaire des cendres volantes utilisées.**

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

### 1.1.5. Elaboration des échantillons

Deux types de systèmes sont étudiés : des suspensions cimentaires et des pâtes de ciment. Leurs caractéristiques sont brièvement décrites dans la suite.

#### 1.1.5.1. Suspensions cimentaires

L'augmentation du rapport massique eau/ciment ( $e/c$ ) facilite l'étude des systèmes très rapides. Pour les essais menés en suspension, le rapport massique  $e/c$  est fixé à 10. L'oxyde de magnésium et le dihydrogénophosphate de potassium sont introduits avec un rapport molaire égal à 1 correspondant à la stœchiométrie de la réaction (12). Un excès d'oxyde de magnésium est évité dans cette étude, le MgO résiduel pouvant à long terme s'hydrater en brucite, réaction potentiellement expansive si elle a lieu dans un matériau durci. Le dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) est dissous préalablement dans l'eau déminéralisée. La solution (100 mL) est maintenue sous agitation magnétique ( $\sim 500$  tr/min) dans un réacteur thermostaté d'une contenance de 180 mL jusqu'à atteindre la température de consigne de  $25^\circ\text{C}$ , puis l'oxyde de magnésium (MgO) est ajouté à la solution en agitation. Dans les essais avec cendres volantes (CV), celles-ci sont ajoutées en même temps que l'oxyde de magnésium, avec un rapport massique cendres volantes sur ciment égal à 1.

#### 1.1.5.2. Pâtes de ciments

Le rapport  $e/c$  des pâtes de ciment a été fixé à 1. Cette valeur est un peu supérieure à celle de la formulation de référence développée pour le conditionnement de l'aluminium ( $e/c = 0.56$ , ch. I-5.3). Elle a pour avantage de faciliter l'extraction de la solution interstitielle à différentes échéances d'hydratation dans le but de déterminer sa composition chimique. L'oxyde de magnésium et le dihydrogénophosphate de potassium sont introduits dans les proportions définies par la réaction (12) (rapport molaire  $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  égal à 1). Préalablement, le dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) est partiellement dissous dans l'eau de gâchage. La solution (100 mL) est maintenue sous agitation magnétique ( $\sim 750$  rpm) dans un réacteur thermostaté d'une contenance de 180 mL jusqu'à atteindre la température de consigne de  $25^\circ\text{C}$ , puis l'oxyde de magnésium (MgO) est ajouté à la solution en agitation.

Dans le cas de l'ajout de cendres volantes (CV), le rapport  $e/c$  a dû être réduit à 0.56 pour éviter la sédimentation des pâtes. Le rapport molaire  $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  de 1 est conservé et le rapport massique cendres volantes / ciment est fixé à 1 comme dans la formulation de référence (Tableau 14). La pâte de ciment est par ailleurs préparée de manière plus conventionnelle. MgO,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et les cendres volantes sont mélangés dans un mélangeur tridimensionnel (Turbula) pendant 30 min. Des volumes de pâtes de ciment de 100 mL sont préparés avec un agitateur à ancre selon le protocole suivant : (i) introduction de l'eau déminéralisée, (ii) ajout des poudres pré-mélangées (MgO +  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + cendres volantes) sous agitation à faible vitesse ( $\sim 100$  tr/min), et (iii) mélange pendant 2 min à une vitesse

plus élevée (~ 200 tr/min). Les paramètres de formulation des pâtes et suspensions sont récapitulés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Composition des systèmes MgO/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pour 100 g d'eau).

Système	Eau/Ciment (rapport mass.)	Mg/P (rapport mol.)	MgO (g)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g)	CV (g)	CV/Ciment (rapport mass.)
#1	10	1	2.29	7.71	0	0
#2	10	1	2.29	7.71	10	1
#3	1	1	22.9	77.1	0	0
#4	0.56	1	13.3	44.8	58.1	1

## 1.2. Méthodes expérimentales

L'hydratation du ciment phospho-magnésien a été étudiée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales, récapitulées sur la Figure 23, et présentées dans la suite.

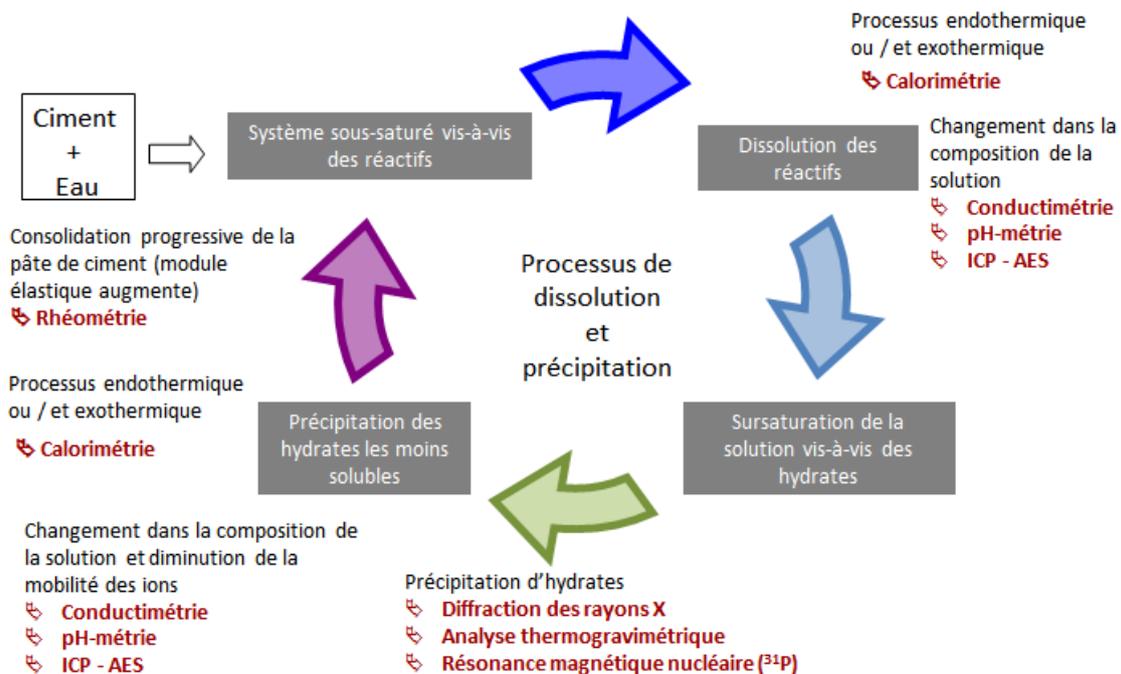


Figure 23 : Schématisation et caractérisation du processus d'hydratation du ciment phospho-magnésien.

### 1.2.1. Conductimétrie et mesures de pH (25°C) sur suspension cimentaire

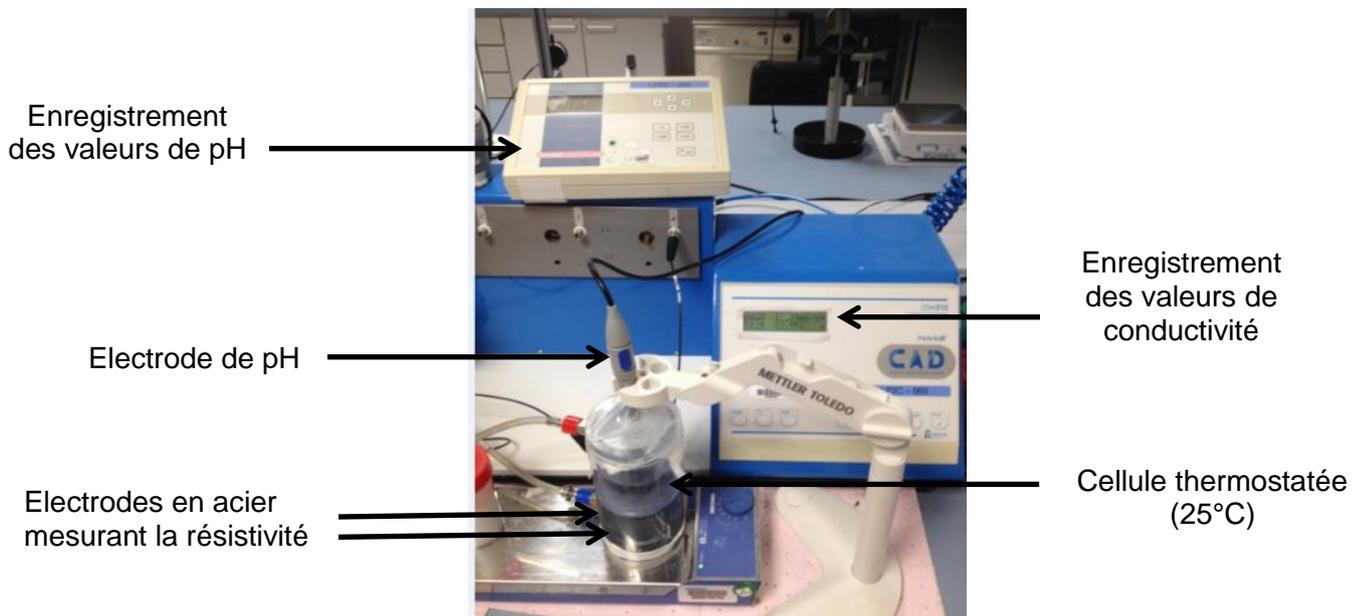
L'hydratation d'un ciment est un processus qui implique le passage d'ions en solution, puis leur précipitation. La mesure de la conductivité électrique de la solution interstitielle et les mesures de pH peuvent donc être de bons moyens expérimentaux pour suivre l'hydratation (elles renseignent sur la nature des ions en solution et leur concentration). D'après Bier

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

[129], l'incertitude des mesures sur la conductivité électrique est de 1 à 2 %, ce qui reste faible. De plus, la conductimétrie est une méthode rapide, simple à mettre en œuvre et bien répétable. Les mesures sont souvent effectuées sur des suspensions de ciment avec un rapport eau/ciment relativement élevé (de 5 à 100 généralement) afin que l'hydratation du ciment ne s'accompagne pas d'un durcissement de la pâte et d'une chute de mobilité des espèces en solution. Ainsi, il est possible de suivre toute l'hydratation [130, 131]. Mais ces essais peuvent aussi avoir lieu sur pâte jusqu'à la prise de celle-ci, la conductivité devenant pratiquement nulle après la prise du fait de la chute de la mobilité des ions dans la solution interstitielle.

Les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre CAD et d'une cellule en plexiglas, thermostatée à 25°C, et munie de deux électrodes annulaires en acier inoxydable. Avant chaque essai, la cellule est étalonnée à l'aide d'une solution étalon de chlorure de potassium de conductivité égale à 12.89 mS/cm à 25°C.

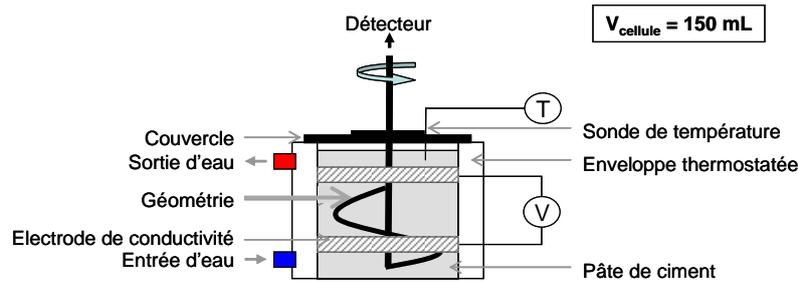
Deux cellules distinctes, différant par leur volume, sont utilisées pour l'étude des pâtes ( $V = 30$  mL) et des suspensions ( $V = 130$  mL). Dans le cas des suspensions, un suivi du pH de la suspension est également réalisé par introduction dans la cellule d'une électrode de pH (METTLER TOLEDO, InLab® Electrodes combinées de pH avec liquide) préalablement étalonnée entre 4.1 et 9.18 (Figure 24).



**Figure 24 : Cellule thermostatée utilisée pour le suivi de la conductivité électrique et du pH des suspensions cimentaires.**

1.2.2. Rhéométrie, conductimétrie, calorimétrie sur pâte de ciment - utilisation d'une cellule spécifique

L'hydratation des ciments est de manière générale très thermodépendante. Afin d'éliminer le biais d'interprétation entre des résultats acquis séparément à des températures pouvant différer légèrement, une cellule couplant rhéométrie dynamique, conductimétrie et mesures de température est utilisée pour la caractérisation de certaines pâtes de ciment (Figure 25) [132].



**Figure 25 : Schéma de la cellule permettant la mesure couplée de la conductivité électrique, de la température et des modules visqueux et élastiques d'une pâte de ciment en cours d'hydratation. Une géométrie de type ruban est représentée.**

La sonde de température utilisée est un thermocouple de type K relié à un enregistreur Testo 735 permettant de collecter les données en fonction du temps. Le volume de la cellule est fixé à 150 mL afin de permettre la mesure de l'échauffement lié aux réactions d'hydratation. Une information calorimétrique est ainsi obtenue.

La mesure de conductivité est assurée par la présence d'électrodes en acier inoxydable, aux bornes desquelles un courant alternatif est appliqué afin d'éviter leur polarisation. Le suivi de l'évolution en fonction du temps du potentiel aux bornes des électrodes renseigne, grâce à l'application de la loi d'Ohm et à un étalonnage préalable de la cellule, sur celle de la conductivité de la pâte de ciment (la cellule est étalonnée comme mentionné au paragraphe Ch. II-1.2.1). La collecte des données est assurée via la connexion au canal EC d'un multimètre (Consort C861), piloté grâce au logiciel Consort Dis Data.

L'évolution des propriétés viscoélastiques de la pâte de ciment au cours du temps est suivie par rhéométrie dynamique oscillatoire grâce à un rhéomètre à contrainte imposée piloté en déformation de type AR-G2 (TA instrument). Une contrainte de cisaillement sinusoïdale  $\gamma$  est appliquée à la pâte de ciment à une fréquence d'oscillation  $\omega$  constante. La déformation résultante  $\tau$  est mesurée par l'intermédiaire du couple et est aussi sinusoïdale, mais présente un déphasage  $\delta$  par rapport à la contrainte.

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\tau = \tau_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (\text{Eq. 2})$$

Dans le domaine viscoélastique linéaire du matériau, le module de cisaillement complexe  $G^*$  est égal au rapport entre la contrainte et la déformation et est défini par l'équation 3 où  $G'$  est le module élastique et  $G''$  le module visqueux. Le domaine de linéarité viscoélastique

correspond à la zone dans laquelle la déformation est indépendante de la contrainte appliquée. Physiquement, ce domaine traduit une gamme de contraintes n’impliquant pas de déstructuration du matériau.

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Eq. 3})$$

Une géométrie de type « vane » est utilisée pour mener les expérimentations. Cette géométrie non conventionnelle est bien adaptée aux systèmes granulaires et permet d’éviter les phénomènes de ségrégation au sein de la pâte. Elle est calibrée à l’aide d’une huile étalon (S600, 2,089 Pa.s, PSL) selon la procédure définie par Ait-Kadi *et al.* [133]. La contrainte de cisaillement et la fréquence de balayage ont été fixées à  $10^{-4}$  et  $0.5 \text{ rad.s}^{-1}$  afin d’effectuer les mesures dans le domaine de linéarité viscoélastique des pâtes de ciment.

Dans les systèmes étudiés, le module élastique étant toujours largement supérieur au module visqueux, nous ne nous intéresserons qu’au suivi du module élastique au cours du temps.

### 1.2.3. Microcalorimétrie isotherme (25°C)

La microcalorimétrie isotherme permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon de pâte de ciment en cours d’hydratation et un échantillon inerte (de même capacité calorifique que l’échantillon, une pâte de ciment âgée de plus de six mois). Les essais sont réalisés sur quelques grammes de pâte introduits dans un tube en verre juste après le gâchage. Ce tube est lui-même placé dans une capsule métallique hermétiquement fermée et l’ensemble est introduit dans l’appareil. Le calorimètre utilisé, de type Tian Calvet, est un SETARAM C80. La température de l’isotherme est fixée à 25 °C.

### 1.2.4. Prisomètre Vicat

Le temps de prise est déterminé par l’observation de la pénétration d’une aiguille dans un moule contenant un enrobé frais (NF EN 196-3). Le prisomètre Vicat est composé d’une tige mobile verticale pesant 300 g et prolongée d’une aiguille de section  $1\text{mm}^2$ . L’aiguille s’enfonce par gravité à intervalles de temps réguliers dans un moule contenant l’enrobé frais placé sous eau (Figure 26). Un moule, d’une épaisseur de 40 mm est utilisé. Le temps de début de prise est le temps au bout duquel l’aiguille ne transperce plus la totalité de la pâte mais s’arrête à  $6 \pm 3$  mm du fond du moule et le temps de fin de prise est défini par le temps au bout duquel l’aiguille ne s’enfonce plus que de 0,5 à 2 mm dans l’enrobé.

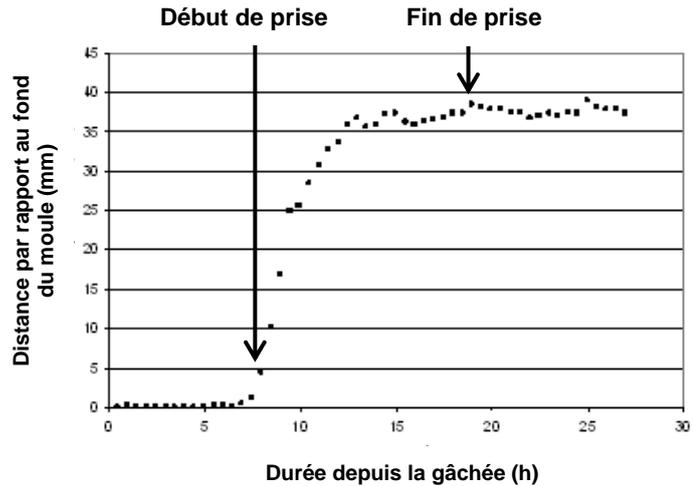
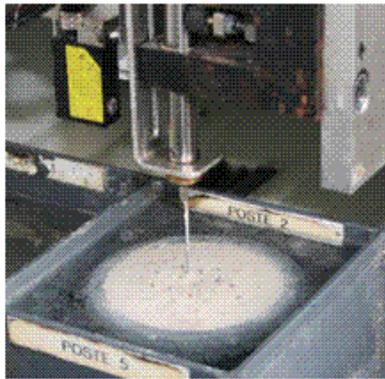


Figure 26 : Prismètre vicat et courbe de prise d'un enrobé

### 1.2.5. Analyse de la solution interstitielle

L'extraction de la solution interstitielle des pâtes de ciment et son analyse permettent de connaître l'évolution des concentrations ioniques et du pH au cours de l'hydratation. Dans le cas des suspensions, la solution est récupérée par filtration sur Büchner à 0.45  $\mu\text{m}$ . Pour les pâtes de ciment, la solution interstitielle est extraite sous pression. Un échantillon de pâte de ciment d'environ 20 grammes est démoulé, placé dans un module d'extraction puis soumis à une pression de 1.48 MPa à l'aide d'une presse manuelle (Figure 27). Les compositions chimiques des solutions étudiées ont été analysées par ICP-AES (Annexe A.1.1) et par chromatographie ionique (Annexe A.1.2). Les gammes d'étalonnage sont effectuées en prenant en compte les effets de matrice, c'est-à-dire la charge en sels dissous. Une concentration importante de certains éléments chimiques est susceptible de modifier la dissociation, l'atomisation et l'ionisation d'autres éléments chimiques. Il est donc important de préparer des étalons avec des rapports de concentration proches de ceux présents dans les suspensions cimentaires à doser.



Figure 27 : Presse et module d'extraction utilisés pour l'extraction de la solution interstitielle des pâtes de ciment

1.2.6. Analyse du solide par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique

Pour déterminer l'évolution de la minéralogie des pâtes de ciment au cours de l'hydratation, des arrêts d'hydratation ont été effectués. L'eau libre contenue dans les échantillons a donc été éliminée par la méthode du déplacement de solvant selon le protocole suivant :

- broyage grossier de l'échantillon,
- immersion dans l'isopropanol pendant 30 minutes, puis filtration sur Büchner à 0.45  $\mu\text{m}$ ,
- séchage de la poudre par conservation dans une enceinte avec une humidité relative d'environ 23% à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ , fixée par une solution saturée d'acétate de potassium,
- broyage jusqu'à une granularité inférieure à 80  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas des suspensions cimentaires, la fraction solide recueillie après filtration sur Büchner à 0.45  $\mu\text{m}$  a été rincée à l'isopropanol, puis séchée, broyée et tamisée selon le même protocole.

L'analyse du solide a ensuite été réalisée par diffraction des rayons X (Annexe A.2.1) et thermogravimétrie (Annexe A.2.2). L'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus (Annexe A.2.1) a permis la quantification des phases cristallisées au cours du temps.

1.2.7. Analyse du solide par résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$ )

Une technique complémentaire, la résonance magnétique nucléaire (RMN), peut être utilisée pour caractériser les phases susceptibles d'être présentes dans un matériau quelle que soit leur cristallinité. Il a donc été décidé de faire des expériences de RMN du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) afin de mieux caractériser les hydrates du ciment phospho-magnésien.

1.2.7.1. Présentation de la méthode

La RMN étudie les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques possédant un spin (I) non nul (par exemple :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{129}\text{Xe}$  ...) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense ( $B_0$ ). Ils sont soumis à une onde radiofréquence excitatrice générée par un champ magnétique  $B_1$  et sous forme d'impulsions de courte durée ( $\mu\text{s}$ ). Les noyaux absorbent alors l'énergie du rayonnement puis la libèrent lors de la relaxation : c'est le phénomène de résonance. Celui-ci correspond à une fréquence très précise et dépend de l'intensité du champ magnétique appliquée, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques. Les noyaux génèrent donc à leur tour un micro-champ magnétique qui est capté par une bobine réceptrice, c'est le signal RMN : la FID (Free Induction Decay). Puis un traitement mathématique par transformée de Fourier (FT) permet de transformer la FID en spectre fréquentiel RMN (Figure 28).

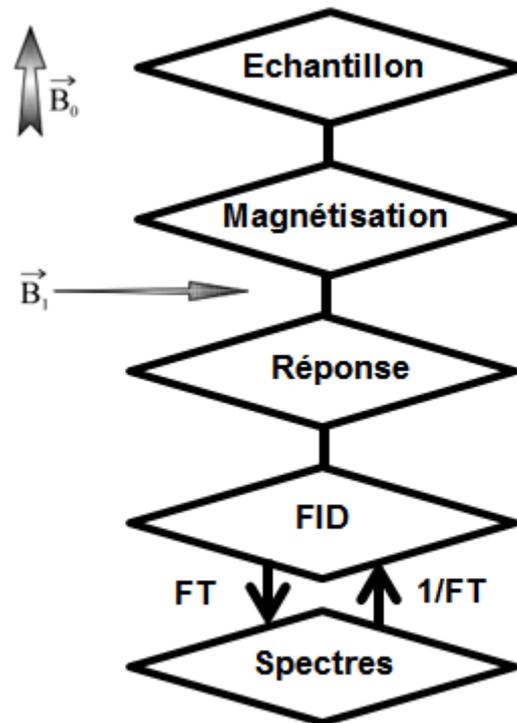


Figure 28 : Représentation d'une expérience R.M.N.

Le phosphore est avec, le proton, le noyau le plus facile à étudier en RMN du solide. L'avantage principal vient du fait que son abondance relative naturelle est de 100% et qu'il possède un fort rapport gyromagnétique ( $10.14 \times 10^7$  rad/s). Les différentes résonances du phosphore sont généralement bien séparées, la plage de déplacements chimiques étant vingt-cinq fois plus étendue que celle du proton. Le  $^{31}\text{P}$  possède un spin  $\frac{1}{2}$ , les spectres sont plus simples à interpréter que les spectres du proton. Ainsi, cette technique est une méthode de choix pour l'analyse et la résolution de la structure des composés phosphorés organiques ou inorganiques [134-140]. Les paramètres relatifs aux analyses RMN effectuées sont donnés dans l'annexe A.2.3.

#### 1.2.7.2. Constitution d'une base de données

La caractérisation des produits d'hydratation du ciment phospho-magnésien par RMN du phosphore nécessite au préalable d'acquérir des spectres de référence sur des phases connues, certaines de ces phases n'ayant jamais été caractérisées par RMN. Les minéraux susceptibles de se former ont donc été synthétisés selon les protocoles décrits ci-après (Tableau 19).

Tableau 19 : Protocoles de synthèse des composés phosphatés

Phase synthétisée	Modes opératoires
K-struvite (MgKPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Introduire 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,</li> <li>• Ajouter 13.84 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, puis le dissoudre sous agitation,</li> <li>• Ajouter 3.43 g de MgO,</li> <li>• Fermer le réacteur et le placer sous agitation magnétique (~500 tr/min) pendant 30h à température ambiante.</li> </ul> <p>Le rapport massique eau / (MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) est égal à 10 et le rapport Mg/P est égal à 1. Le pH final de la solution est proche de 8.</p>
Newberyite (MgHPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Introduire 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,</li> <li>• Ajouter 11.56 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, puis le dissoudre sous agitation,</li> <li>• Ajouter 16.16 g de Cl<sub>2</sub>Mg.6H<sub>2</sub>O,</li> <li>• Fermer le réacteur et le placer sous agitation magnétique (~500 tr/min) pendant 1 semaine à température ambiante.</li> </ul> <p>Le rapport massique eau / (MgO + Cl<sub>2</sub>Mg.6H<sub>2</sub>O) est égal à 5 et le rapport Mg/P est égal à 1. Le pH final de la solution est proche de 6.8.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Introduire 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,</li> <li>• Ajouter 575 µL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (concentré à 85%),</li> <li>• Ajouter 28.24 g de Cl<sub>2</sub>Mg.6H<sub>2</sub>O,</li> <li>• Ajouter 0.26 g de LiOH,</li> <li>• Fermer le réacteur et le placer sous agitation magnétique (~500 tr/min) pendant 5 jours à température ambiante.</li> </ul> <p>Le rapport Mg/P est égal à 1. Le pH final de la solution est proche de 4.4.</p>
Cattiite (Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .22H <sub>2</sub> O)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Introduire 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,</li> <li>• Ajouter 575 µL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (concentré à 85%),</li> <li>• Ajouter 28.24 g de Cl<sub>2</sub>Mg.6H<sub>2</sub>O,</li> <li>• Ajouter 0.42 g de LiOH,</li> <li>• Fermer le réacteur et le placer sous agitation magnétique (~500 tr/min) pendant 3 jours à température ambiante.</li> </ul> <p>Le rapport Mg/P est égal à 1. Le pH final de la solution est proche de 6.5.</p>
Mg <sub>2</sub> KH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .15H <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Introduire 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,</li> <li>• Ajouter 6.92 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, puis le dissoudre sous agitation,</li> <li>• Ajouter 9.80 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O,</li> <li>• Fermer le réacteur et le placer sous agitation magnétique (~500 tr/min) pendant 30 min à température ambiante.</li> </ul> <p>Le rapport massique eau / (MgO + MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) est égal à 9 et le rapport Mg/P est égal à 1. Le pH final de la solution est proche de 6.1.</p>
(*) Phosphorrösslerite + MgO (MgHPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + MgO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Introduire 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,</li> <li>• Ajouter 11.57 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, puis le dissoudre sous agitation,</li> <li>• Ajouter 3.43 g de MgO,</li> <li>• Fermer le réacteur et le placer sous agitation magnétique (~500 tr/min) pendant 30 min à température ambiante.</li> </ul> <p>Le rapport massique eau / (MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) est égal à 10 et le rapport Mg/P est égal à 1. Le pH final de la solution est proche de 6.</p>

(\*) Aucune des synthèses de phosphorrösslerite que nous avons menées n'a permis d'obtenir cette phase à l'état pur. En revanche, un mélange MgO + MgHPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O a été obtenu (caractérisé par diffraction des rayons X).

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

Les phases obtenues ont été caractérisées par RMN du  $^{31}\text{P}$  (Figure 29). Le Tableau 20 récapitule les déplacements chimiques de ces composés de référence et les compare aux données de la littérature.

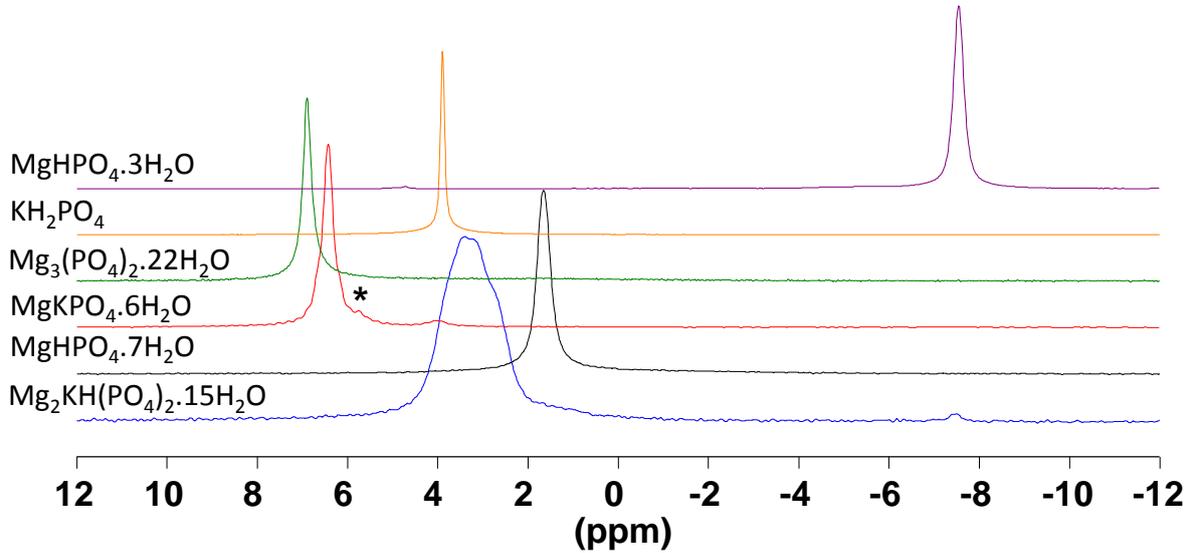


Figure 29 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  des composés de référence.

Tableau 20 : Déplacements chimiques associés aux différents composés de référence.

Composé	Déplacement chimique mesuré $\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Déplacements chimiques dans la littérature (ppm)	Référence
$\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	1.8 à 4.3	-	-
Phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	1.7	-	-
K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	6.4	6.2	[128]
Cattiite ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ )	6.9	1.1	[141]
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	3.9	3.6	[128]
Newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	-7,5	-7,2	[142]

Une incertitude maximale de 0.1 ppm est envisageable sur les mesures.

Les déplacements chimiques mesurés pour la K-struvite, le  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et la newberyite sont en bon accord avec ceux répertoriés dans la littérature. En revanche, le déplacement chimique de la cattiite (6.9 ppm) diffère considérablement de celui rapporté par Aramendia et al. (1.1 ppm) [141]. Il est à noter cependant que le spectre RMN de la cattiite n'est pas donné par ces auteurs et qu'il n'a donc pas été possible de vérifier l'origine de leur valeur.

Le spectre de la K-struvite présente un épaulement à  $\delta = 5.7$  ppm (Figure 29, \*) qui traduit la présence d'une autre phase phosphatée en très petite quantité. Plusieurs minéraux peuvent être envisagés : la kovdorskite ( $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dont le déplacement chimique est voisin de 5 ppm et qui est observée en petite quantité dans le cas des ciments struvitiques [143], ou une phase de type  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dont le déplacement chimique n'est pas connu, mais dont la présence est compatible avec le pH mesuré en fin de réaction.

Les spectres de la phosphorösslerite et de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ont été acquis pour la première fois. La largeur du pic de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  suggère une faible cristallinité de ce composé (néanmoins détecté par diffraction des rayons X). La déconvolution du spectre RMN (annexe B.1.1) conduit à définir quatre composantes avec des déplacements chimiques de 2.6, 3.1, 3.4 et 3.7 ppm, ce qui pourrait indiquer l’existence de plusieurs sites pour le phosphore. La structure de ce composé proposée par Takagi et al. [84] ne fait cependant apparaître qu’un seul site pour le phosphore. Deux hypothèses sont donc à considérer :

- cette structure n’est pas correcte,
- ou, plus vraisemblablement, la phase synthétisée n’est pas pure et est accompagnée de phases secondaires amorphes aux rayons X.

## **2. Etude de l’hydratation d’une suspension cimentaire**

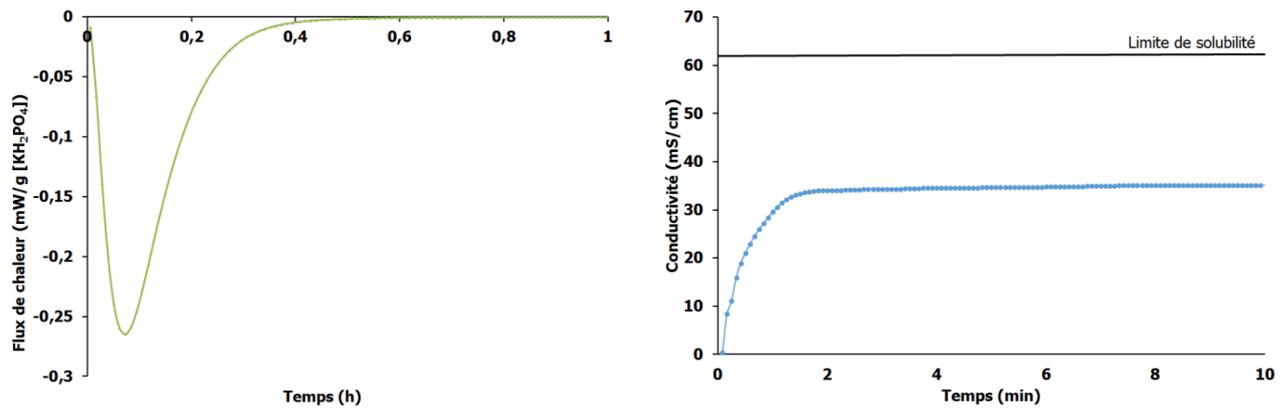
L’hydratation d’une suspension de ciment phospho-magnésien (système #1, e/c = 10, Tableau 18) a été suivie par des mesures de conductivité électrique et de pH dans le temps. Des arrêts d’hydratation ont été effectués à des échéances caractéristiques afin d’identifier les phases solides formées et de tenter d’expliquer l’origine des différentes étapes de l’hydratation. Les résultats ont été complétés par une analyse de la solution.

### **2.1. Suivi de l’hydratation par conductimétrie et calorimétrie**

L’hydratation combine des réactions de dissolution d’anhydres et précipitation d’hydrates. Des mesures préliminaires de dissolution pure des réactifs ont été réalisées pour dissocier les phénomènes.

#### **2.1.1. Dissolution de $KH_2PO_4$ dans l’eau**

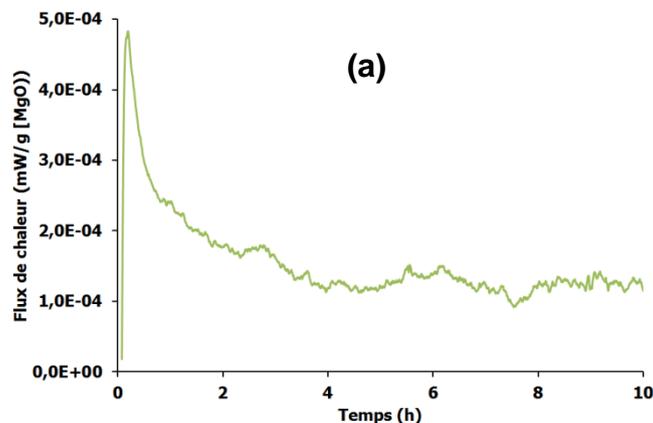
La dissolution de  $KH_2PO_4$  dans l’eau a été suivie par microcalorimétrie isotherme et par conductivité. Un volume de solution (100 mL) et une masse de réactif (7.71 g de  $KH_2PO_4$ ) identiques à ceux des suspensions cimentaires ont été utilisés. Les résultats (Figure 30) confirment que la dissolution de  $KH_2PO_4$  dans l’eau est rapide et endothermique ( $\Delta H_{\text{calculé}} = 24.9 \text{ kJ/mol}$  à 298K pour  $\Delta H_{\text{Littérature}} = 26.2 \text{ kJ/mol}$  à 298K [32, 56]). La conductivité électrique se stabilise en 2 minutes. Le pH est alors 4.3 et la dissolution de  $KH_2PO_4$  est totale.

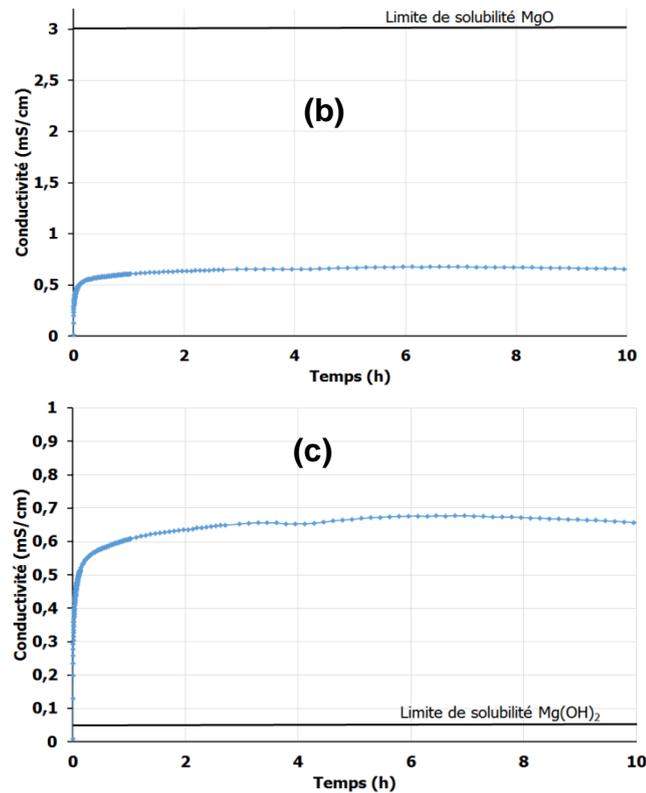


**Figure 30 : Suivi de la dissolution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans l'eau par microcalorimétrie isotherme et par conductivité électrique (7.71 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ont été dissous dans 100 mL d'eau).**

### 2.1.2. Dissolution de MgO dans l'eau

Comme précédemment, un volume de solution (100 ml) et une masse de réactif (2.29 g de MgO) identiques à ceux des suspensions cimentaires ont été utilisés. Des mesures par microcalorimétrie isotherme confirment que la dissolution de MgO dans l'eau est exothermique ( $\Delta H = -601,6 \text{ kJ/mol}$  à 298K (Figure 31-a) [32, 55, 56]). La dissolution pure de MgO dans l'eau est difficile à étudier car elle est très vite limitée par la précipitation de la brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [144]. Comme le montre les Figure 31-b et Figure 31-c, la conductivité mesurée plafonne à 0.65 mS/cm entre les limites de solubilité de MgO et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , les réactions de dissolution de MgO et de précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sont très vite simultanées. La dissolution de MgO est beaucoup plus lente que celle du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Ce dernier est totalement dissous en 2 minutes. Le système MgO/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'a pas atteint l'équilibre de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , état stable du système, au bout de 10 minutes, ce qui traduit la présence de MgO résiduel. Le pH augmente rapidement au début de l'hydrolyse pour se stabiliser autour de 10.6.





**Figure 31 : Suivi de la dissolution de MgO dans l'eau par microcalorimétrie isotherme (a) et par des mesures de conductivité électrique (b) et (c). 2.29 g de MgO ont été dissous dans 100 mL d'eau.**

En milieu légèrement plus acide à pH = 4.2 (pH fixé initialement par la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), la cinétique de dissolution du MgO ne semble pas s'accélérer (Figure 32). La pente à l'origine de la courbe de conductivité en fonction du temps, qui renseigne sur la vitesse de dissolution initiale de MgO, est en effet comparable à la courbe de référence obtenue dans l'eau déminéralisée.

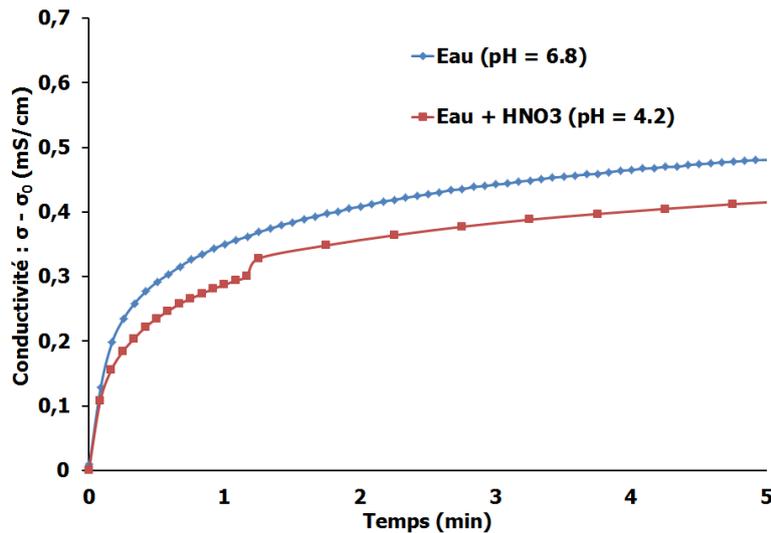


Figure 32 : Suivi de la dissolution de MgO dans l'eau (pH = 6.8) et dans un milieu légèrement acide (pH = 4.2) par des mesures de conductivité électrique ( $\sigma_0$  : conductivité initiale, 2.29 g de MgO ont été dissous dans 100 mL d'eau et 22.1  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> (65%) a été ajouté pour 5 L d'eau).

### 2.1.3. Hydratation d'un mélange MgO/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

L'hydratation du système MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (système #1) a été étudiée de la façon suivante :

- 7.71 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> sont préalablement dissous dans 100 mL d'eau déminéralisée,
- l'ajout de MgO (2.29 g) lorsque la température est revenue à 25°C initie la réaction.

Qiao F. *et al.* [56] observent deux pics exothermiques au début de l'hydratation du ciment phospho-magnésien : un premier susceptible de correspondre à la dissolution de la magnésie et un deuxième correspondant à la précipitation d'hydrates, notamment la K-struvite (MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O). Les mesures de microcalorimétrie réalisées dans ce travail confirment l'existence des 2 pics (Figure 33). Les mesures de conductivité et de pH montrent que le mécanisme d'hydratation du ciment phospho-magnésien (Figure 33) s'effectue en plusieurs étapes. La conductivité augmente rapidement pendant la première heure, atteint un maximum, puis décroît en deux temps. Le pH augmente de 4.2 à 10.3 au cours de l'expérience, mais de façon non monotone : trois chutes sont observées à 1 h, 1 h 30 min et 3 h 30 min. Afin d'expliquer ces étapes, des analyses sur le solide obtenu et la phase liquide prélevée à différentes échéances sont réalisées.

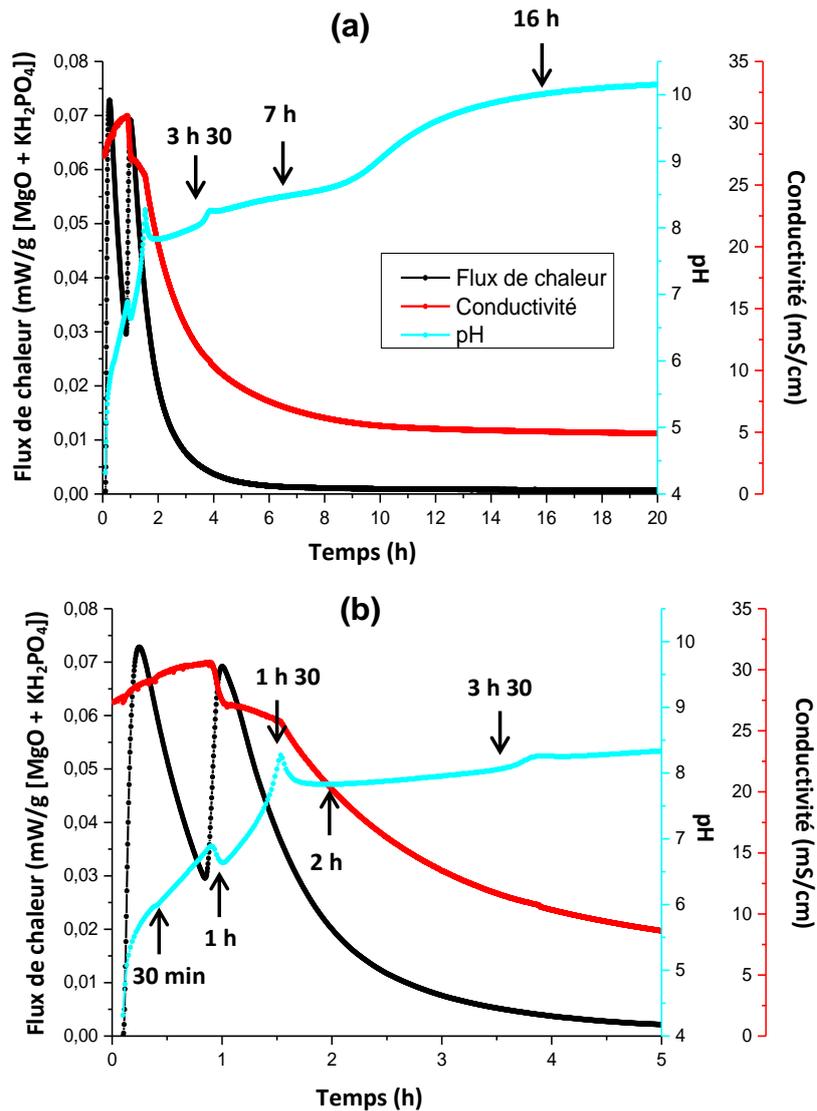


Figure 33 : Suivi de la dissolution de MgO dans une solution de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> par microcalorimétrie isotherme, ainsi que par conductimétrie et pH-métrie (a), zoom sur 5 h (b). 2.29 g de MgO ont été introduits dans une solution acide contenant 7.71 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et 100 mL d'eau (e/c = 10, Mg/P = 1, système #1).

## 2.2. Caractérisation du solide et de la solution au cours de l'hydratation

Cette étude est réalisée dans les conditions citées dans le paragraphe précédent (Figure 33) aux échéances indiquées sur les courbes de suivi pH-métrique.

### 2.2.1. Analyse de la fraction solide

#### 2.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) et analyses thermogravimétriques (ATG)

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

L'évolution minéralogique du solide a été caractérisée par diffraction des rayons X et une quantification des phases consommées et précipitées par analyse Rietveld a été réalisée (Figure 34-a et Figure 34-b).

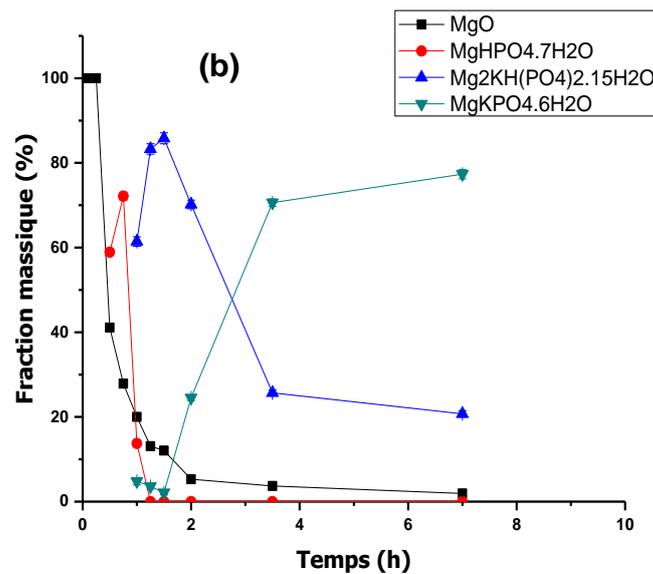
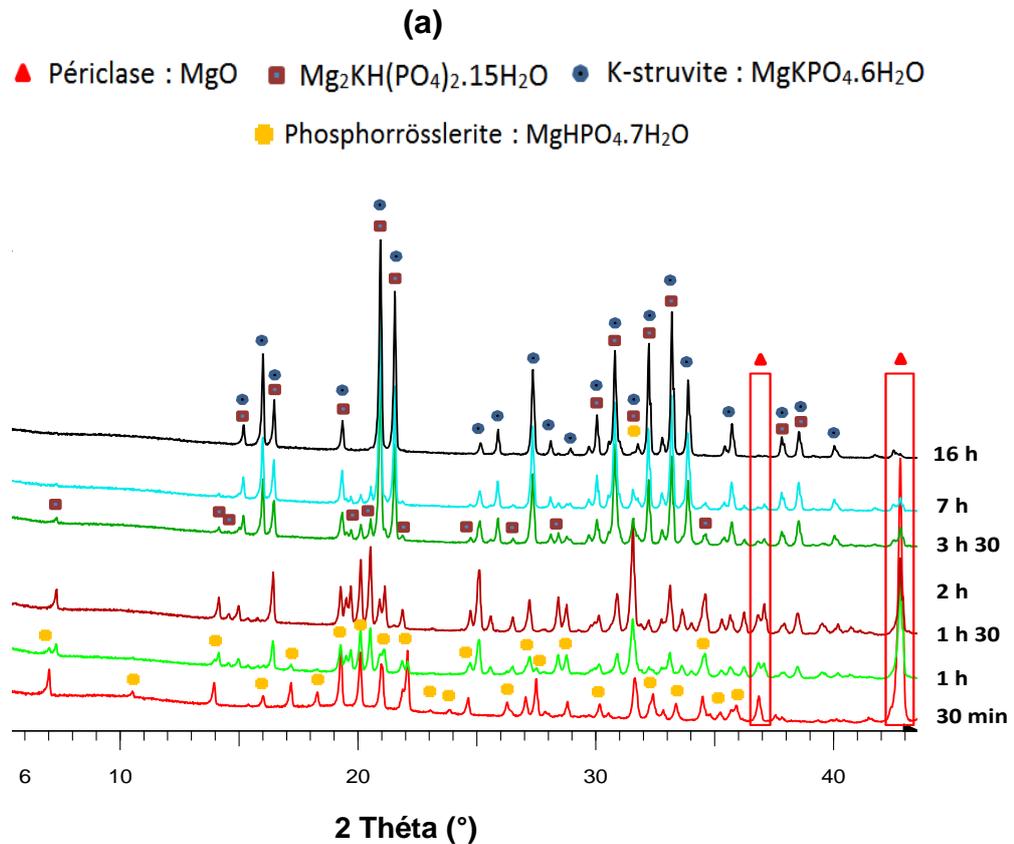


Figure 34 : *Diffractogrammes de la fraction solide des suspensions cimentaires âgées de 30 min à 16 h ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c=10$ ,  $Mg/P = 1$ , système #1) (a) et quantification des phases cristallisées par analyse Rietveld (b).*

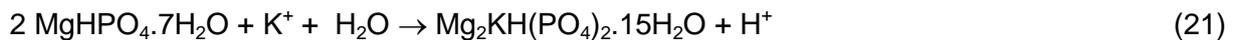
## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

- A 30 min, une quantité importante de phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) est détectée et l'affinement Rietveld indique que plus de 50% du MgO est consommé.
- A 1 h, la phosphorösslerite est presque totalement convertie en  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .
- A 1 h 30 min, la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  est déstabilisée au profit de la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). La phosphorösslerite semble totalement consommée.
- A 2 h, la conversion de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  en K-struvite se poursuit.
- A 3 h 30 min, seules des traces de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  sont détectées et la quantité de K-struvite formée a fortement augmenté.
- Après 7 h, l'hydratation est terminée, MgO est totalement consommé et la K-struvite est le seul hydrate détecté en diffraction des rayons X.

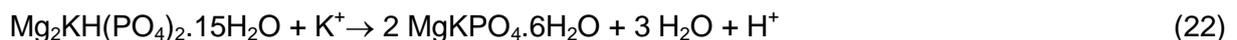
La formation de la phosphorösslerite peut être décrite par les réactions (19) et (20), la dissolution du MgO expliquant l'augmentation initiale du pH.



En revanche, la conversion de la phosphorösslerite en  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (21) libère des protons expliquant la première chute de pH à 1 h.



De la même façon, la conversion de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  en K-struvite (22) libère des protons, ce qui pourrait expliquer les deux autres chutes de pH observées à 1 h 30 min et 3 h 30 min.



Par conséquent, l'hydratation du ciment phospho-magnésien est décrite par trois étapes : la précipitation de la phosphorösslerite, sa conversion en  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , phase qui se dissout ensuite pour former la K-struvite. Puisque la dissolution de MgO n'est pas instantanée, la phosphorösslerite précipite encore lorsque  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  commence

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

à être transformé en K-struvite (échéance 1 h). Le pH en fin de réaction est étonnamment élevé. Dans la littérature, le pH d'équilibre de la K-struvite est en effet compris entre 7 et 8 [18]. La mesure de pH de 10.2 est susceptible d'indiquer la présence d'autres minéraux (ex :  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) présents en trop petite quantité pour être détectés par diffraction des rayons X et qui contribueraient au contrôle du pH. Un calcul thermodynamique réalisé à l'aide du logiciel CHESS [145] et d'une base de données complétée avec les produits de solubilité de différents phosphates de magnésium donnés dans l'annexe C.1.1 ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , K-struvite, Newberyite) montre que, dans les conditions de l'essai, l'assemblage thermodynamiquement stable est composé de K-struvite (566.9 mmolal) et de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (0.4 mmolal), et qu'il impose un pH d'équilibre de 10.5. Cette valeur calculée est en assez bonne adéquation avec la mesure. Si elle est effectivement formée, la phase  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  est présente en quantité trop faible pour pouvoir être détectée par diffraction des rayons X. A titre de comparaison, les calculs réalisés avec notre base de données indiquent qu'un système ne comprenant que de la K-struvite et de l'eau aurait un pH de 7.9.

L'analyse thermogravimétrique (Figure 35) montre que trois événements thermiques sont observés pour des températures proches de 80°C, 130°C et 150°C. D'après la littérature [58], les pertes de masse à 130°C et 150°C peuvent être respectivement attribuées à la déshydratation de la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgKPO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ) et la newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgHPO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ). La newberyite serait un produit de dégradation de la phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) qui est très instable à température ambiante et à la lumière [80, 146, 147]. La perte de masse à 80°C peut être attribuée à la déshydratation de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Cette perte de masse atteint en effet un maximum à 1 h, échéance pour laquelle la teneur en  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  est proche de son maximum selon l'analyse Rietveld. La perte de masse totale mesurée à la fin de l'expérience (39.8%) est en accord avec celle calculée à partir de la réaction (12) en supposant que tout le MgO est consommé pour former de la K-struvite (perte de masse théorique de 40.1%).

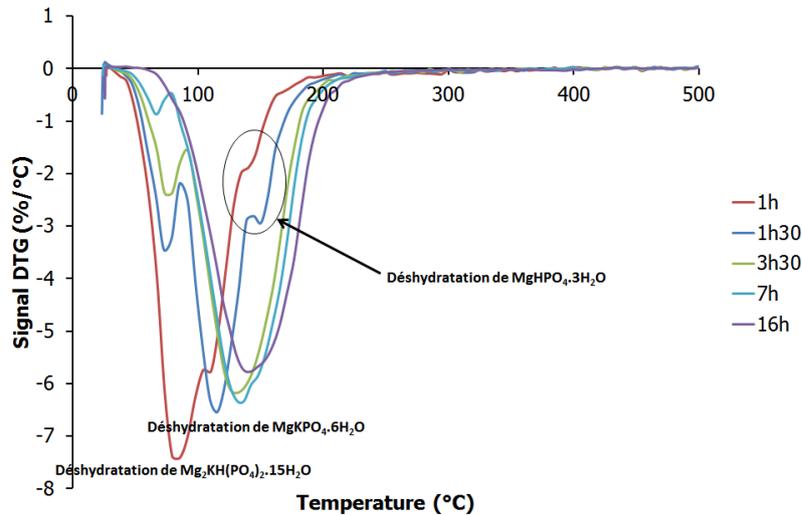


Figure 35 : Thermogrammes d'une suspension de ciment phospho-magnésien de 1 h à 16 h ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ , système #1).

L'analyse thermogravimétrique confirme donc la précipitation de phases transitoires, en plus de la K-struvite.

#### 2.2.1.2. Résonance magnétique nucléaire du $^{31}P$

En complément de la diffraction des rayons X et de l'analyse thermogravimétrique, nous avons également utilisé la RMN du  $^{31}P$  pour caractériser les différentes phases solides formées au cours de l'hydratation du ciment phospho-magnésien. Cette technique permet de détecter des minéraux phosphatés même lorsqu'ils sont en très faible quantité (Figure 36). Les phases observées dans le cas d'une suspension cimentaire sont bien cristallisées, l'étude RMN sur ces échantillons peut permettre de valider le mécanisme réactionnel proposé pour la formation de la K-struvite (Figure 36). Les spectres RMN de la fraction solide de la suspension à différentes échéances ont été comparés à ceux des phases phosphatées de référence préalablement synthétisées (paragraphe Ch. II-1.2.7.1).

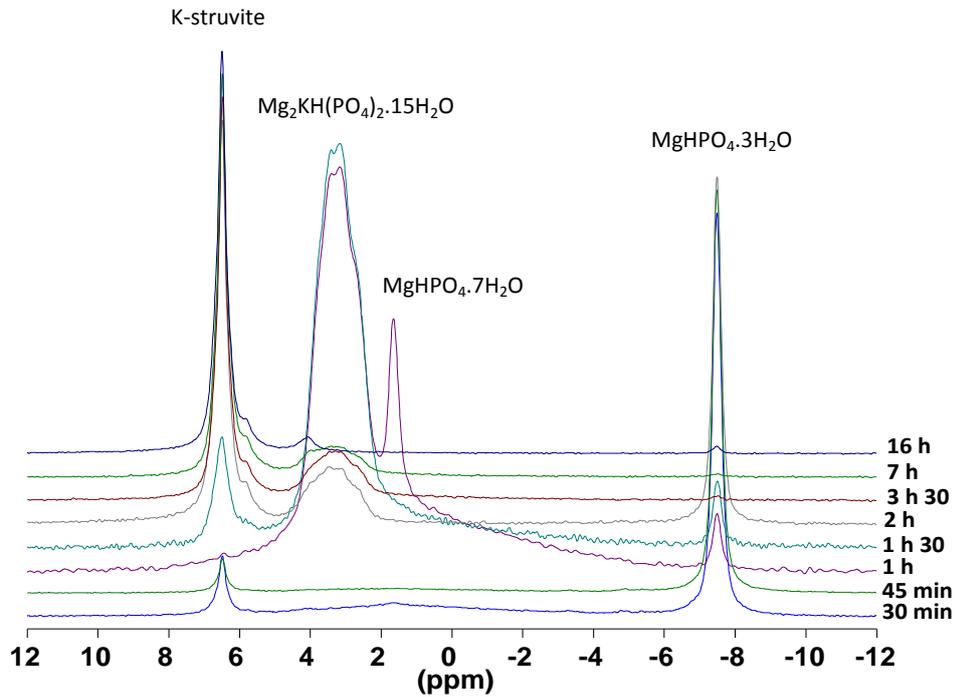


Figure 36 : Spectre RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  de la fraction solide d'une suspension de ciment phospho-magnésien de 30 min à 16 h ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $e/c = 10$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1).

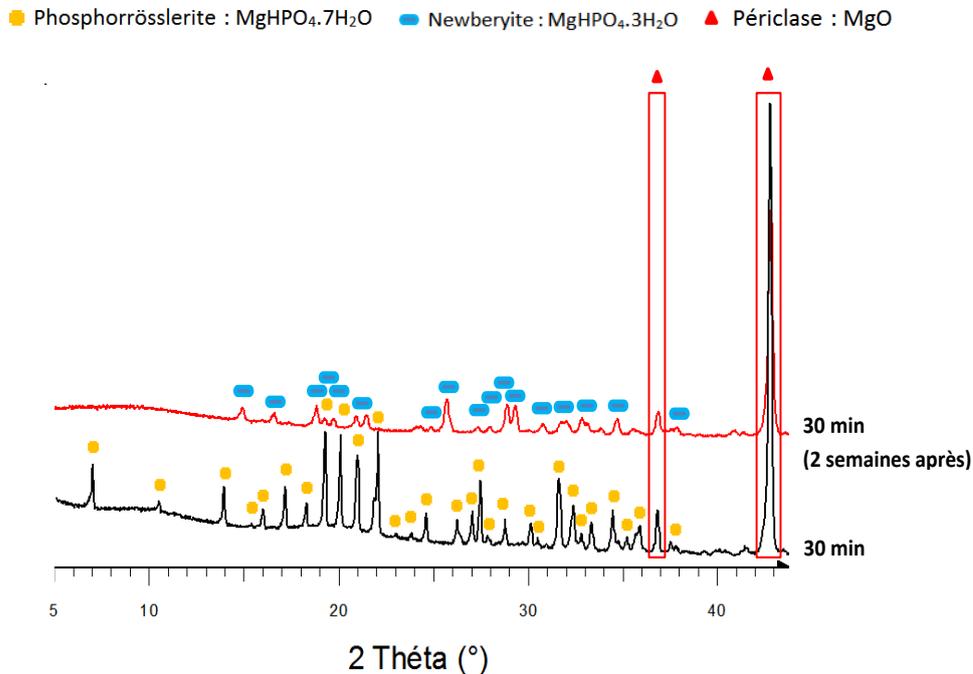


Figure 37 : Diffractogrammes de la fraction solide d'une suspension de ciment phospho-magnésien à l'échéance de 30 min avant et après analyse RMN ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $e/c = 10$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #1).

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

- A 30 min et 45 min, beaucoup de newberyite est observée ( $\delta = -7.5$  ppm) ; une petite quantité de K-struvite précipite aussi ( $\delta = 6.4$  ppm).
- A 1 h, les phases observées sont la newberyite ( $\delta = -7.5$  ppm), la phosphorösslerite ( $\delta = 1.7$  ppm) ainsi que du  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  présent en quantité importante ( $\delta = 2 - 4.5$  ppm).
- A 1 h 30 min, la newberyite, la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  et la K-struvite sont présentes.
- Au-delà de 2 h, la K-struvite précipite en grande quantité, la newberyite et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  sont respectivement épuisées aux échéances de 3 h 30 min et 16 h.
- A partir de 16 h, l'hydratation semble terminée, la K-struvite étant le principal hydrate phosphaté formé.

La présence de newberyite sur les spectres de RMN du phosphore peut être expliquée par le fait que la phosphorösslerite, initialement dans l'échantillon, s'est dégradée au cours du temps [146-148]. Une période de deux semaines s'est en effet écoulée entre les analyses par diffraction des rayons X et par RMN. La Figure 37 compare les diffractogrammes de la pâte de ciment âgée de 30 min acquis juste après l'arrêt d'hydratation, puis après deux semaines de conservation à température ambiante. La phosphorösslerite s'est déshydratée pour former de la newberyite. De plus à la fin de l'hydratation, un épaulement est observé sur le pic de la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) vers 6.2 ppm, il pourrait s'agir de la Kovdorskite ( $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) qui est également décrite dans le cas de la précipitation de la struvite ( $\text{NH}_4 \cdot \text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [143]. Enfin, un petit pic est observé à la fin de l'hydratation pour un déplacement chimique égal à 4.2 ppm. Celui-ci pourrait traduire la présence en faible quantité d'une phase de type  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , comme la bobierrite ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) [141]. Cette hypothèse est en accord avec le pH mesurée en fin d'hydratation, supérieur au pH d'équilibre de la K-struvite, mais correspondant au pH d'équilibre de l'assemblage K-struvite plus cattite ou bobierrite.

Ainsi, le schéma réactionnel conduisant à la formation de la K-struvite est confirmé par les résultats de RMN du phosphore. La phosphorösslerite précipite initialement selon les réactions (19) et (20), celle-ci se déstabilise ensuite au profit de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (21), qui se dissout ultérieurement pour former la K-struvite (22).

2.2.2. Analyse de la fraction aqueuse

Afin de compléter l'étude minéralogique, la solution a été analysée par ICP – AES aux différentes échéances de caractérisation (Figure 38).

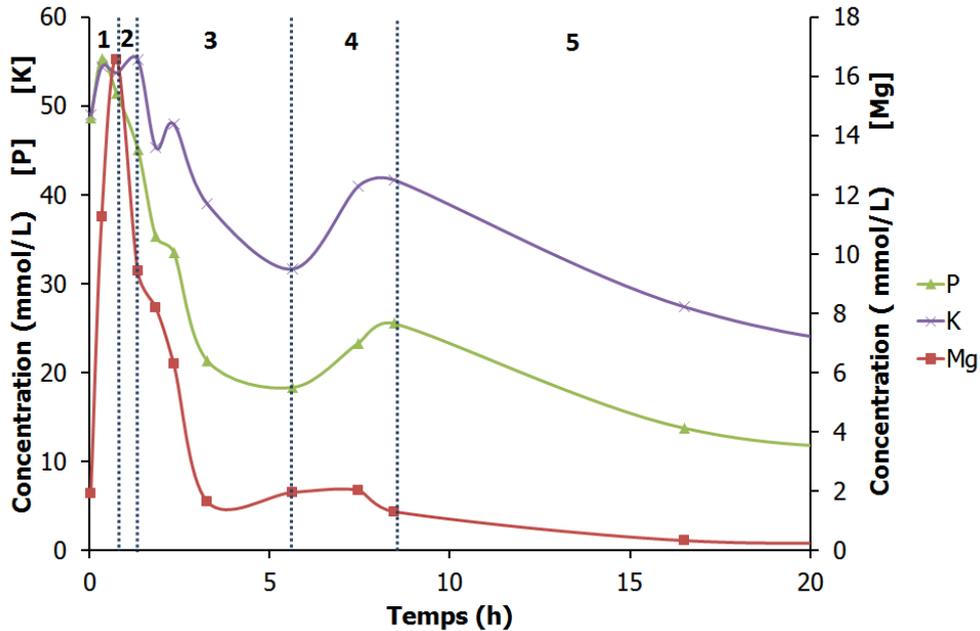


Figure 38 : Composition de la fraction aqueuse d'une suspension de ciment phospho-magnésien au cours de l'hydratation ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ , système #1) déterminée par ICP-AES.

Cinq étapes distinctes sont observées :

- **Première étape** de dissolution pure du MgO (de 0 min à 45 min) : les concentrations en phosphore [P] et en potassium [K] sont constantes, et la concentration en magnésium [Mg] augmente.
- **Deuxième étape** (de 45 min à 1 h 20 min) : la concentration en potassium reste constante, la concentration en magnésium continue à croître mais de façon moins rapide, tandis que la concentration en phosphore diminue. La poursuite de la dissolution de MgO et le début de précipitation de la phosphorösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ) mise en évidence précédemment peuvent expliquer cette évolution.
- **Troisième étape** (de 1 h 20 min à 5 h 40 min) : [Mg], [P] et [K] diminuent, traduisant la précipitation d'hydrates. Le rapport entre les pentes des droites de régression entre les échéances de 1 h 20 min et 4 h pour les courbes représentant la concentration en phosphore et la concentration en potassium est proche de 0.5 (valeur calculée 0.53), ce qui est cohérent avec la précipitation de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ .

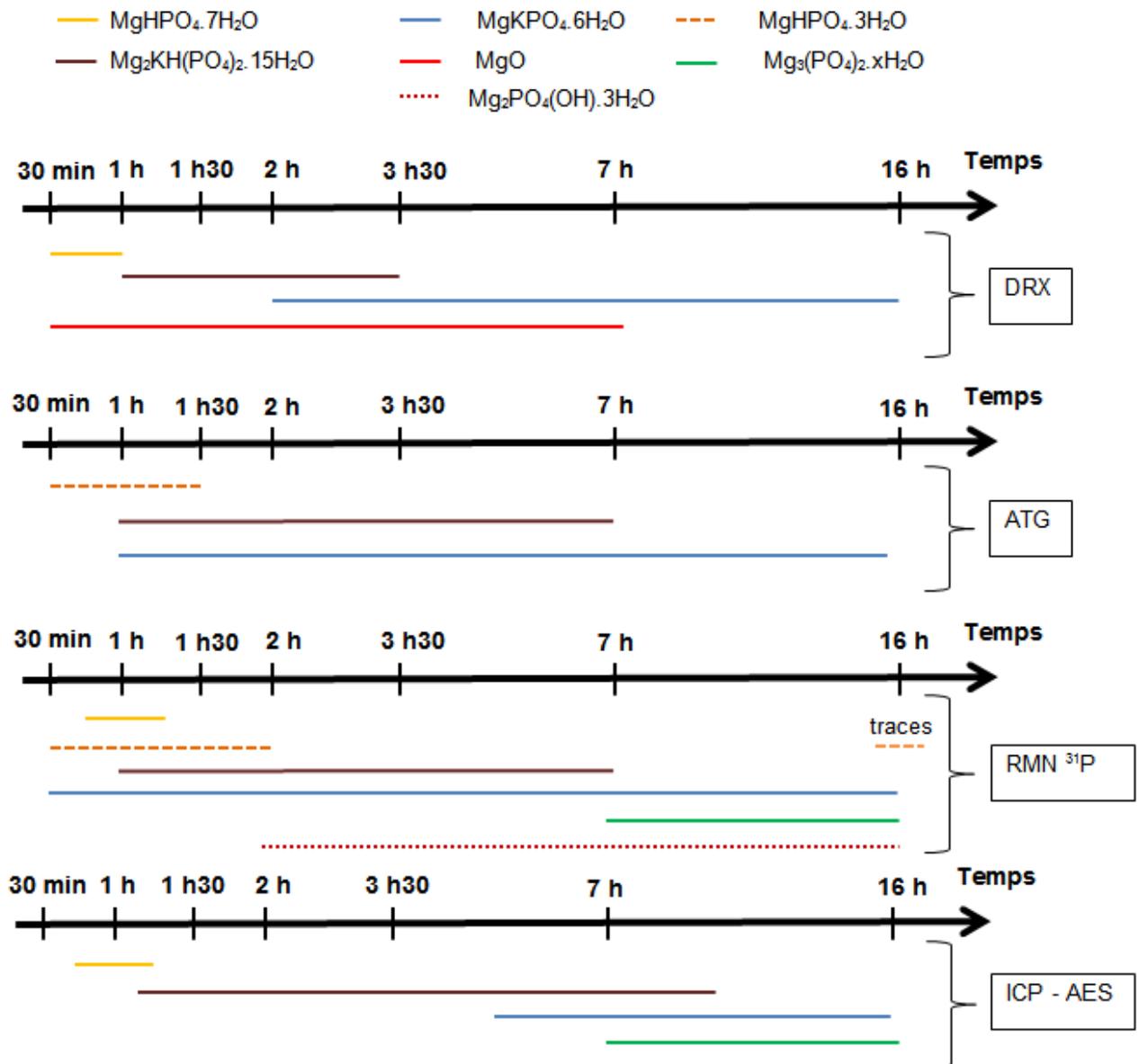
## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

- **Quatrième étape** (de 5 h 40 min à 8 h 50 min): [P], [K] et [Mg] augmentent, ce qui s'explique par la dissolution de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Il est à noter que cette dissolution, si elle est congruente, doit libérer deux fois plus d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  que d'ions  $\text{K}^+$ . Or la concentration en potassium augmente plus que celle en phosphore. Ce résultat s'explique en supposant une dissolution incongruente du  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , ou de façon plus probable, la précipitation au même moment d'un autre hydrate phosphaté sans potassium non détecté par diffraction des rayons X.
- **Cinquième étape** (au-delà de 8 h 50 min) : [Mg], [K] et [P] diminuent. La précipitation massive de la K-struvite l'emporte sur la dissolution de MgO et de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Le rapport des pentes entre les droites de régression tracées entre 9 h et 20 h sur les courbes des concentration en potassium et phosphore est légèrement inférieur à l'unité (valeur calculée de 0.92), montrant qu'une phase sans potassium de type  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pourrait précipiter en plus de la K-struvite.

Ainsi, l'analyse de la solution corrobore l'analyse minéralogique de la fraction solide. La précipitation de la K-struvite est précédée par celle de deux phases transitoires : la phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Par ailleurs, elle suggère la précipitation en faible quantité d'un hydrate phosphaté exempt de potassium en plus de la K-struvite.

## 2.3 Récapitulatif

Un bilan des résultats obtenus en suspension diluée ( $e/c = 10$ ) est présenté sur la Figure 39.



**Figure 39 : Récapitulatif des phases cristallisées et amorphes observées dans la suspension cimentaire ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ , système #1) en fonction de la technique expérimentale utilisée et du temps.**

Les différentes techniques utilisées au cours de ce travail sont complémentaires et permettent une caractérisation complète du système  $MgO + KH_2PO_4$ . Les hydrates formés en suspension étant pour la plupart cristallisés, ils sont bien mis en évidence par diffraction des rayons X. Les analyses par ATG et RMN du  $^{31}P$  ont dû être réalisées en différé, au moins une semaine après les arrêts d'hydratation. Elles conduisent à l'observation de

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

newberyite, produit de dégradation de la phosphorösslerite qui est la phase effectivement formée dans la suspension en début d'hydratation. Ce résultat permet d'expliquer l'une des divergences relevées dans la littérature quant à la nature des produits transitoires d'hydratation.

La RMN du  $^{31}\text{P}$  et l'analyse des concentrations en solution apparaissent comme les techniques les plus sensibles : en plus des principaux produits d'hydratation (phosphorösslerite,  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , K-struvite) , elles indiquent la formation possible de 2 phases en faible quantité :

- la kovdorskite ( $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) qui serait responsable d'un épaulement sur le pic de RMN de la K-struvite,
- un phosphate de magnésium hydraté, exempt de potassium dont la présence pourrait expliquer :
  - le pH élevé en fin de réaction,
  - le pic à 4.2 ppm sur les spectres RMN du  $^{31}\text{P}$ ,
  - la consommation de phosphates, légèrement supérieure à celle du potassium en fin d'hydratation.

Par ailleurs, la RMN montre que la K-struvite est présente à l'état de traces dès la 1<sup>ère</sup> échéance de caractérisation.

En résumé, nous retiendrons de l'étude en suspension que les dissolutions du phosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  sont respectivement endothermique et exothermique. L'hydrate stable en fin d'hydratation est bien la K-struvite. Le processus de formation de la K-struvite est globalement exothermique et se décompose en plusieurs étapes. La précipitation de K-struvite est précédée par celle de phases transitoires : la phosphorösslerite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , ce qui est en accord avec les observations de Chau *et al.*[55]. La kovdorskite ainsi qu'un autre hydrate phosphaté exempt de potassium sont susceptibles de précipiter en petite quantité en même temps que la K-struvite en fin d'hydratation.

L'étude d'une suspension cimentaire permet de caractériser facilement les processus physico-chimiques susceptibles d'intervenir au cours de l'hydratation, ainsi que les phases pouvant précipiter. Cependant, une pâte de ciment contient généralement un rapport e/c beaucoup plus faible, ce qui conduit à des concentrations en ions  $\text{K}^+$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en solution beaucoup plus élevées. Nous allons donc nous intéresser dans la suite à l'hydratation d'une pâte de ciment (e/c = 1) dans le but de déterminer si la diminution du rapport e/c modifie le déroulement de l'hydratation du ciment phospho-magnésien mis en évidence à e/c = 10.

### 3. Etude de l'hydratation d'une pâte de ciment

De la même manière que précédemment, l'hydratation d'une pâte de ciment ( $e/c = 1$ , système #3, Tableau 18) a été suivie par des mesures de conductivité électrique. Des arrêts d'hydratation ont été effectués à des échéances déterminées dans le but de caractériser la minéralogie de la fraction solide par diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et résonance magnétique nucléaire. La solution interstitielle a aussi été extraite par pressage pour analyse.

#### 3.1. Evolution de la conductivité électrique

La conductivité électrique présente, comme dans le cas précédent de la suspension cimentaire, une évolution non monotone qui témoigne d'un mécanisme en plusieurs étapes (Figure 40). La conductivité augmente rapidement par suite d'un début de dissolution du MgO, atteint un premier palier avant de réaugmenter à nouveau. Elle présente ensuite une chute en deux temps associée à la précipitation massive d'hydrates (paragraphe Ch.II-3.2). La fin de prise Vicat de la pâte de ciment a lieu à 45 min, dans la première chute de conductivité. Après 7 h, la conductivité n'évolue plus notablement, mais reste non nulle.

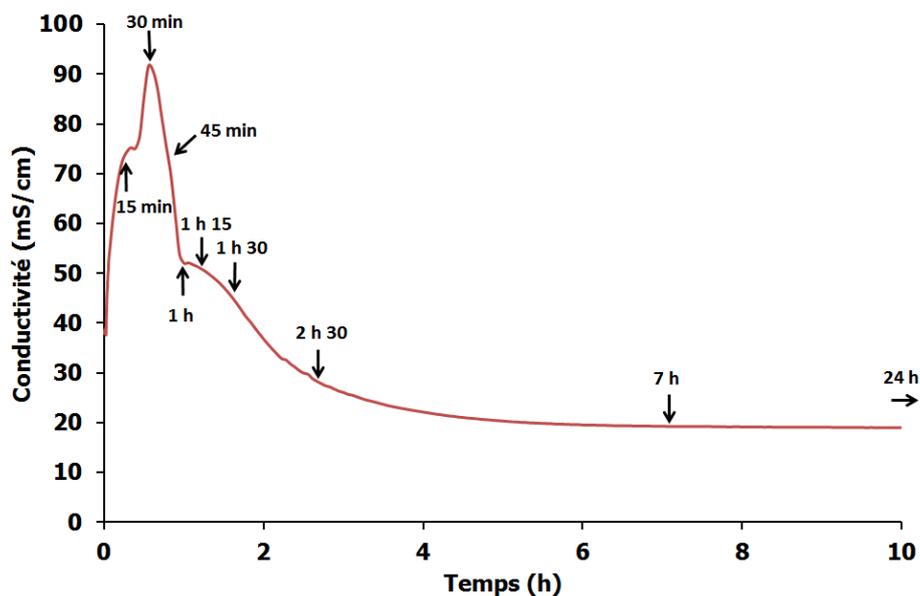


Figure 40 : Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par conductivité électrique sur 24 h ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ , système #3).

### 3.2. Evolution de la minéralogie au cours de l'hydratation

#### 3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG)

La minéralogie de la pâte du ciment a été caractérisée par diffraction des rayons X (Figures 39-a et 39-b). Le Tableau 21 récapitule les phases cristallisées observées au cours du temps.

**Tableau 21 : Récapitulatif des phases cristallisées présentes dans la pâte cimentaire au cours de l'hydratation (e/c = 1, Mg/P = 1, système #3, Tableau 18).**

	15 min	30 min	45 min	1 h	1 h 15 min	1 h 30 min	2 h 30 min	7 h	24 h
MgO	+++	++	++	++	+	+	+	tr	tr
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
MgHPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	-	tr	+	+	-	-	-	-	-
Mg <sub>2</sub> KH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .15H <sub>2</sub> O	-	+	+	+	+	tr	-	-	-
MgKPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	+	+	++	++	++	+++	++ +	+++
Phases non identifiées	-	++	++	++	-	-	-	-	-

Raies de diffraction d'intensité forte (+++), moyenne (++), faible (+), très faible (tr)

Le KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> est consommé beaucoup plus rapidement que le MgO : le premier est épuisé après 15 min, tandis que des traces du second sont toujours observées après 24 h. La K-struvite est détectée par diffraction des rayons X à partir de l'échéance 30 min. Le thermogramme enregistré à 30 min présente en effet une perte de masse à 120°C caractéristique de la déshydratation de cette phase (Figure 42). Les deux intermédiaires réactionnels déterminés en suspension diluée, MgHPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O et Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.15H<sub>2</sub>O, se forment également dans la pâte de ciment. Ils sont épuisés après respectivement 1 h 15 min et 2 h 30 min (Figure 41-a). Leur présence est confirmée par les thermogrammes acquis en début d'hydratation qui présentent deux pertes de masse caractéristiques à 100°C et environ 180°C (Figure 42). Enfin, d'autres phases cristallisées pourraient se former temporairement : plusieurs raies de diffraction à 2θ = 22.1°, 23.1° et 23.7° restent non identifiées aux échéances de 30 min à 1 h (Figure 41-b). En outre, la pâte pourrait présenter une composante amorphe se traduisant par la présence d'une bosse pour des valeurs 2θ comprises entre 5° et 20° sur les diffractogrammes des échantillons âgés de 15 min à 1 h 30 min.

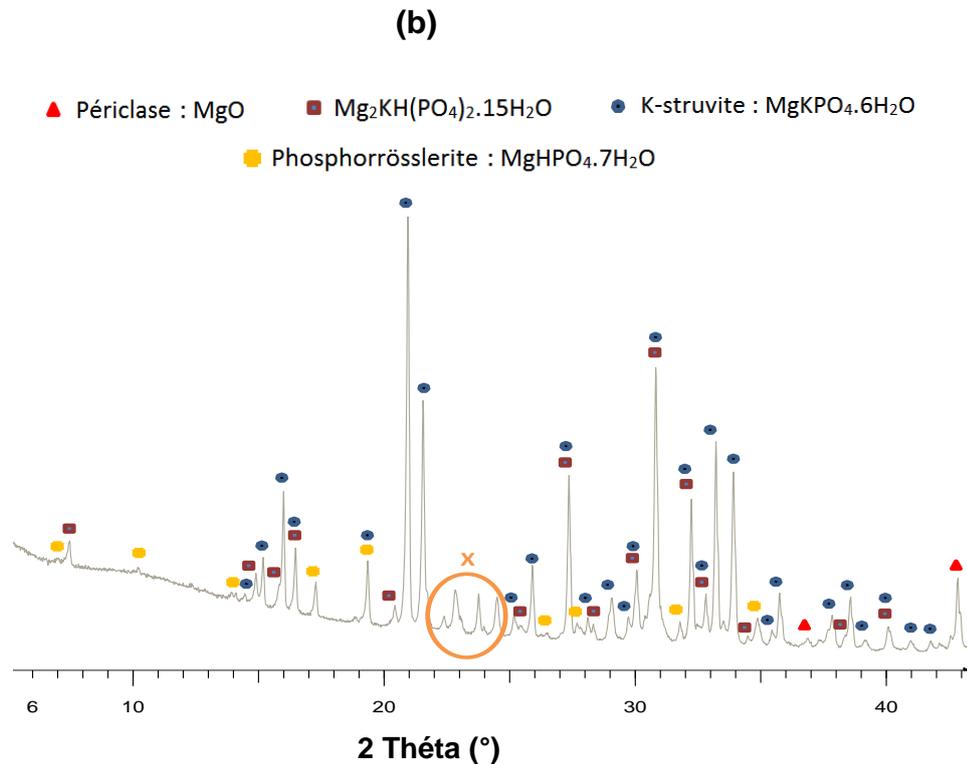
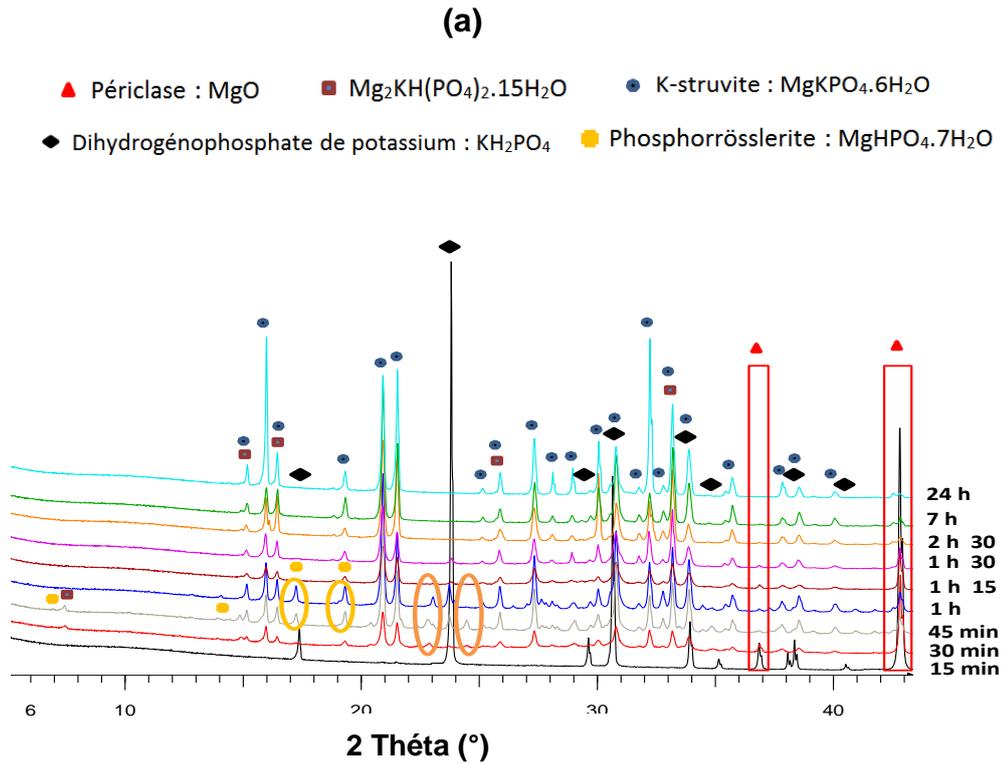


Figure 41 : *Diffractogrammes d'une pâte de ciment phospho-magnésien ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ , système #3) : (a) de 15 min à 24 h ; (b) échéance 45 min.*

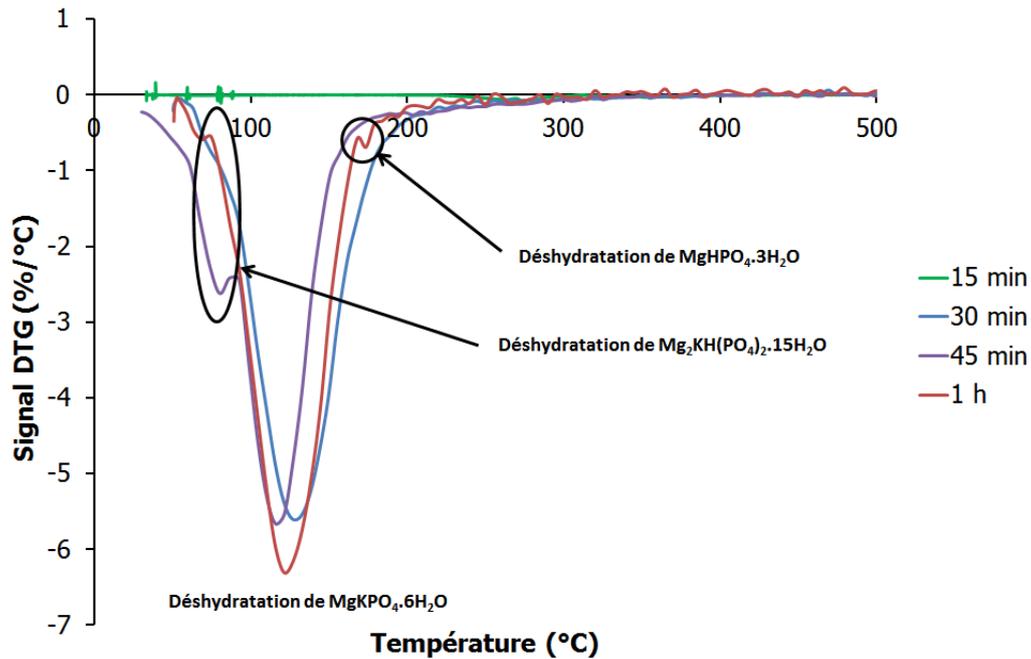


Figure 42 : Thermogrammes d'une pâte de ciment phospho-magnésien de 15 min à 1 h ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ , système #3).

### 3.2.2. Résonance magnétique nucléaire du $^{31}P$

La pâte de ciment ( $e/c = 1$ ) a également été caractérisée par RMN du phosphore à différents stades de l'hydratation (Figure 43). A 15 min, aucun hydrate n'est identifié et le pic caractéristique du  $KH_2PO_4$  est bien visible ( $\delta = 3.8$  ppm). Ce réactif est totalement épuisé à 1 h. La phosphorösslerite  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  ( $\delta = 1.7$  ppm) est très bien observée au début de l'hydratation et disparaît après 2 h 30 min. Des traces de newberyite,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  ( $\delta = -7.5$  ppm) sont aussi mises en évidence tout au long de l'hydratation du ciment. En fin de réaction, la K-struvite  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  ( $\delta = 6.4$  ppm) est majoritairement observée. La phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  est présente aux deux premières échéances de l'hydratation ( $\delta = 2.8$  ppm) et le signal est plus large par la suite, ce qui peut traduire le caractère amorphe de la phase. Un autre pic est observé pour un déplacement chimique de 5.3 ppm aux échéances de 30 min, 45 min et 1 h (\*). Celui-ci pourrait éventuellement correspondre à une des phases non identifiées par diffraction des rayons X en début d'hydratation (Figure 41-a et Figure 41-b). De même, en fin d'hydratation un pic de faible intensité est observé pour un déplacement chimique de 4.6 ppm ( $\diamond$ ). Selon la bibliographie, il pourrait s'agir de bobierrite dont le déplacement chimique varie selon les auteurs de 4 à 4.6 ppm [141, 142].

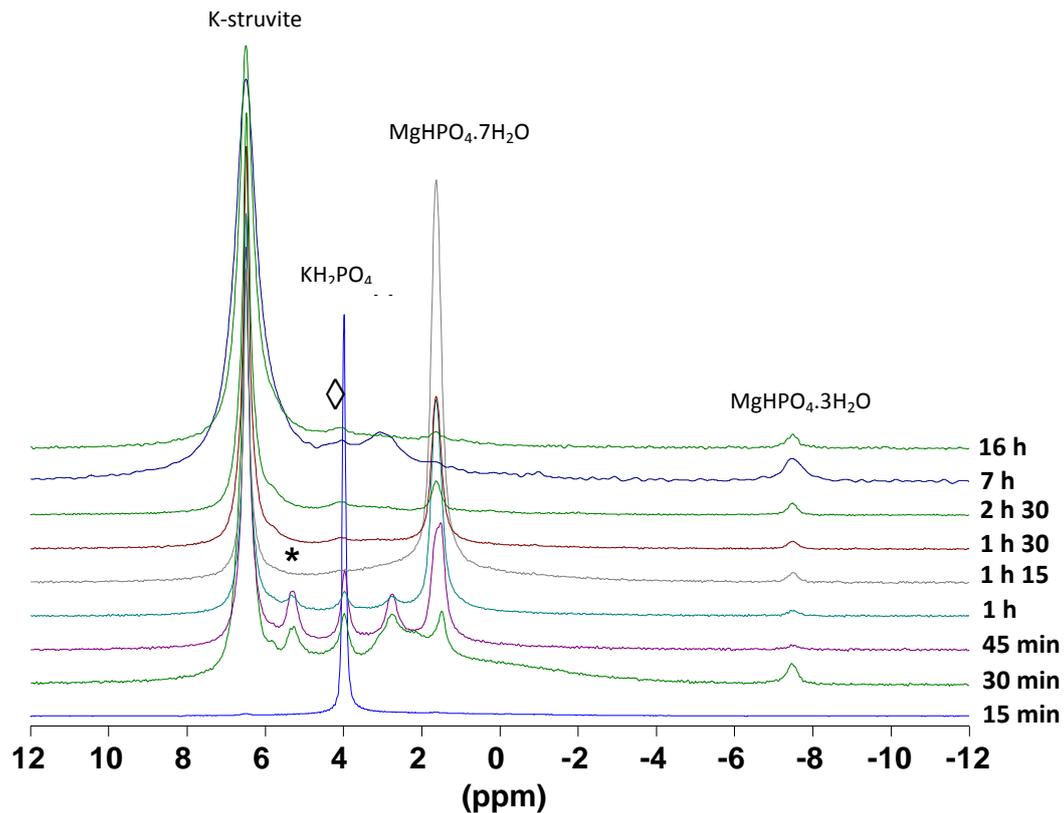


Figure 43 : Spectres RMN-MAS ( $^{31}\text{P}$ ) d'une pâte de ciment phospho-magnésien de 15 min à 16 h ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $e/c = 1$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #3).

### 3.3. Composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation

Les concentrations en magnésium, en phosphore et en potassium ont été mesurées par ICP – AES et par chromatographie ionique (à titre de comparaison) sur les solutions interstitielles extraites au cours de l'hydratation de la pâte de ciment. Le pH a aussi été mesuré sur ces mêmes solutions : il atteint une valeur de 8.5 à 24 h (Figure 44).

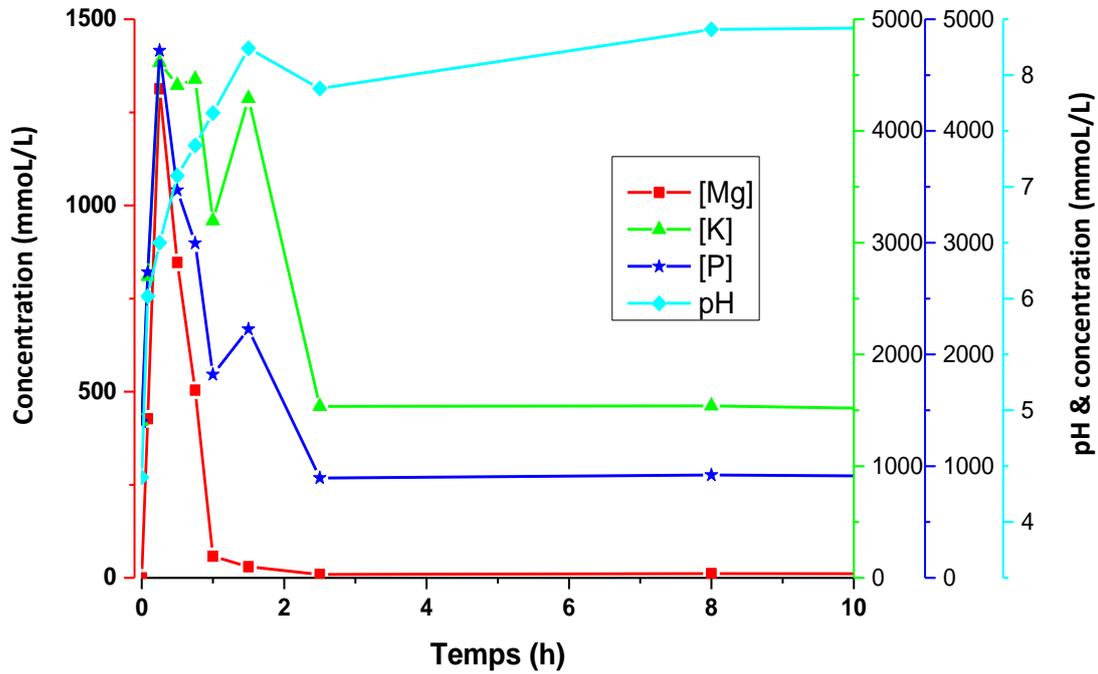


Figure 44 : Composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien et du pH au cours de l'hydratation mesurée par ICP-AES ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ , système #3).

Le Tableau 22 récapitule les concentrations mesurées et compare le pH mesuré à celui calculé par Chess.

Tableau 22 : Concentration en ions phosphate, potassium et magnésium mesurées par ICP-AES et chromatographie ionique pour le système #3 ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ , Tableau 18). Le pH mesuré est comparé au pH calculé par Chess.

Temps	0 min	5 min	15 min	30 min	45 min	1 h	1 h 30 min	2 h 30 min	8 h	24 h
[P] (mmol/L)	1394	2736	4719	3470	2993	1820	2226	894	920	860
[K] (mmol/L)	1402	2699	4614	4407	4465	3197	4292	1535	1539	1381
[Mg] (mmol/L)	0	427	1313	847	504	58	30	9	11	9
pH mesuré	4.4	6	6.5	7.1	7.4	7.6	8.2	7.8	8.4	8.5
pH calculé (*)	4.2	6.1	6.4	7	7.3	7.4	8	7.2	7.1	7

(\*) La concentration en  $OH^-$  est ajustée lors des calculs thermodynamiques pour respecter l'électroneutralité des solutions.

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

Il est intéressant de remarquer qu'initialement les pH calculés et mesurés sont proches, ce qui témoigne d'une bonne cohérence entre les analyses. Cependant une divergence est observée sur les trois dernières échéances (2 h 30 min, 8 h, 24 h). Dans ce cas, le pH mesuré, est nettement supérieur au pH calculé. Ce résultat pourrait indiquer un manque dans la base de données thermodynamique ou une erreur d'analyse, avec un sous-dosage des cations. Une concentration de potassium supérieure de 1500 mmol/L en fin de réaction permettrait en effet de retrouver un pH calculé proche du pH mesuré.

Plusieurs étapes peuvent être néanmoins distinguées et expliquées en reliant les analyses de la phase solide et de la phase liquide (Figure 44) :

- dissolution de MgO responsable de l'augmentation initiale de la concentration de magnésium. L'augmentation de pH qui en résulte accroît la solubilité du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , si bien que les concentrations en K et P augmentent.
- précipitation d'un phosphate de magnésium exempt de potassium ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) entre 20 min et 40 min : la concentration en phosphate commence à décroître, tandis que celle en potassium reste constante.
- précipitation ultérieure d'un phosphate de magnésium et de potassium ( $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) entre 45 min et 1 h. Selon la stœchiométrie de cette phase, on devrait s'attendre à une consommation des ions phosphate deux fois plus importante que celle des ions potassium, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que, dans le même temps, la phase  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  est déstabilisée au profit de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .
- déstabilisation de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  conduisant à un relâchement d'ions  $\text{K}^+$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  en solution entre 1 h et 2 h. A nouveau, l'augmentation de la concentration en  $\text{HPO}_4^{2-}$  est inférieure à 2 fois celle en  $\text{K}^+$ , ce qui témoigne de la précipitation simultanée d'une phase phosphatée ou d'une dissolution incongruente de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .
- précipitation massive de la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) au-delà de 2 h.

### 3.4. Récapitulatif

Un bilan des résultats obtenus sur pâte de ciment à partir des différentes techniques de caractérisation ( $e/c = 1$ ) est présenté sur la Figure 45. La RMN du  $^{31}\text{P}$  s'avère à nouveau la méthode la plus sensible pour détecter les hydrates phosphatés.

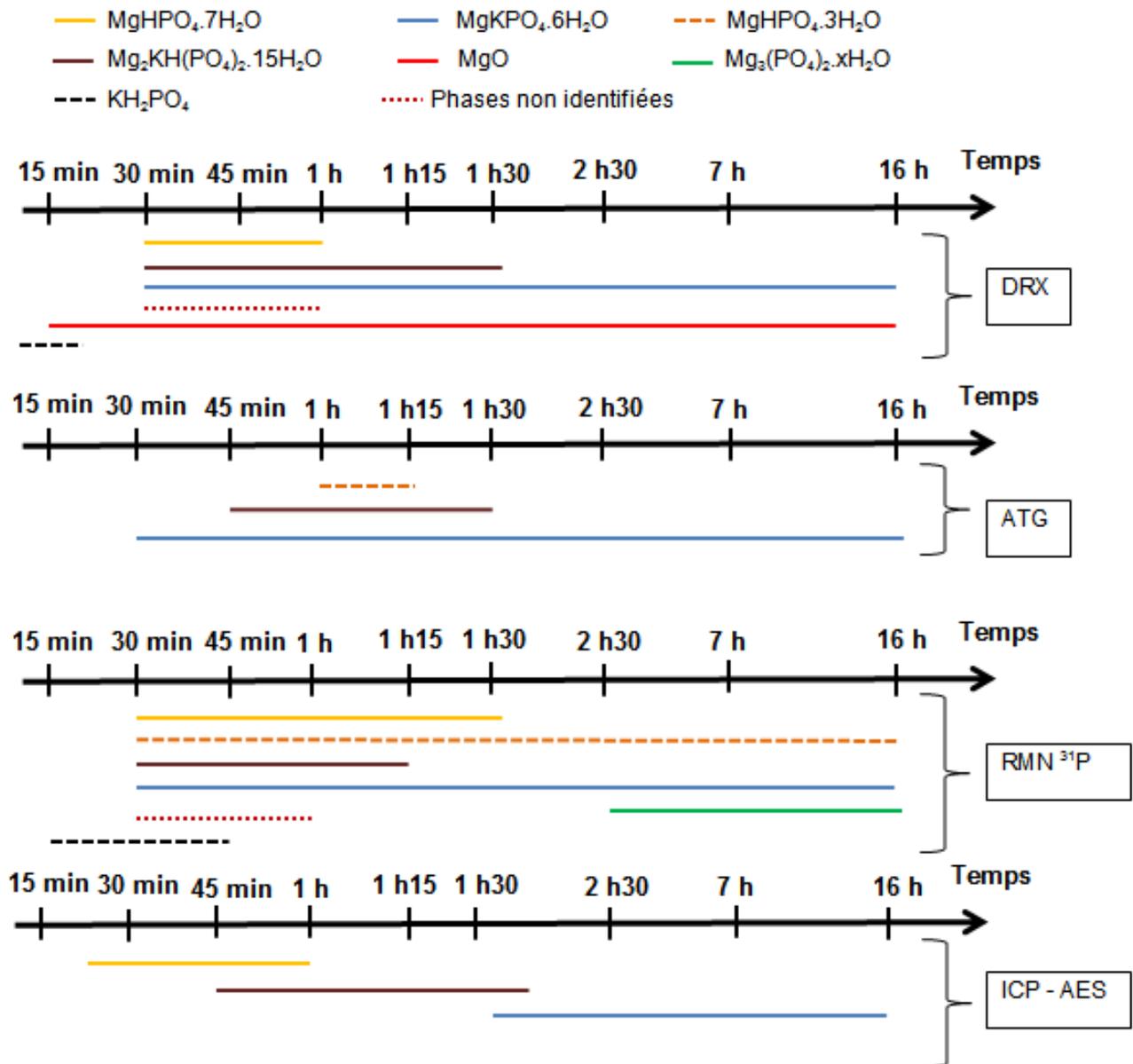


Figure 45 : Récapitulatif des phases cristallisées et amorphes observées dans la suspension cimentaire ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $e/c = 1$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ ,  $\text{MgO} : 22.9 \text{ g}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4 : 77.1 \text{ g}$ ,  $100 \text{ ml}$  d'eau) en fonction de la technique expérimentale utilisée et du temps.

En résumé, nous retiendrons que le déroulement de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien a été caractérisé en couplant analyse du solide et de la solution sur pâte et sur suspension. L'étude sur suspension a l'avantage de ralentir les premiers stades de l'hydratation et d'améliorer la cristallinité des phases formées, ce qui facilite leur identification par diffraction des rayons X. L'hydratation du ciment phospho-magnésien est un processus en plusieurs étapes qui peuvent avoir lieu de façon concomitante :

- dissolution rapide de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,
- dissolution plus lente de  $\text{MgO}$ ,
- précipitation de phosphorösslerite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , phase très instable se déshydratant facilement en newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ce qui explique que cette dernière phase qui ait parfois été mentionnée dans certains travaux de la littérature,
- déstabilisation de la phosphorösslerite au profit de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,
- dissolution de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  et précipitation de K-struvite  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  possiblement accompagnée de traces de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et de kovdorskite, ainsi qu'en témoigne le spectre de RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  et le pH d'équilibre de la suspension.

Ce schéma réactionnel reste globalement vérifié dans le cas d'une pâte de ciment. Les mêmes hydrates sont observés dans la suspension et dans la pâte de ciment. Deux différences doivent cependant être signalées :

- la possibilité de précipitation en faible quantité de phases phosphatées transitoires supplémentaires : des pics non identifiés ont en effet été observés aux échéances de 30 min, 45min et 1 h sur les diffractogrammes (à  $2\theta = 22.1^\circ$ ,  $23.1^\circ$  et  $23.7^\circ$ ) et sur certains spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  ( $\delta = 5.3$  ppm en début d'hydratation,  $\delta = 4.6$  ppm en fin d'hydratation).
- le pH d'équilibre en fin d'étude inférieur à celui obtenu sur suspension. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'absence ou la très faible précipitation de phase de type  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  comme la bobierite ou la cattite.

Généralement, afin de limiter l'auto-échauffement du matériau et d'améliorer ses propriétés, des additions minérales peuvent être effectuées. C'est notamment le cas des cendres volantes qui permettent aussi d'améliorer l'ouvrabilité du matériau frais et de réduire son retrait de dessiccation après durcissement. Se posent donc les questions suivantes :

- les cendres volantes sont-elles réactives dans une pâte de ciment phospho-magnésien ?
- le schéma d'hydratation qui vient d'être décrit reste-t-il valable en présence des cendres volantes ?

## 4. Réactivité des cendres volantes dans le ciment phospho-magnésien

Dans les ciments silico-calciques, les cendres volantes présentent un caractère pouzzolanique : elles participent aux réactions d'hydratation, entraînant la précipitation d'hydrates. Par exemple, les silicates qu'elles libèrent précipitent en présence de calcium sous forme d'hydrosilicates de calcium (C-S-H). Les ciments phospho-magnésiens se distinguent des ciments silico-calciques par une alcalinité beaucoup plus faible et l'absence de calcium. Les cendres volantes sont-elles réactives dans ces conditions ? Deux études récentes montrent que les cendres volantes sont susceptibles de participer aux réactions d'hydratation du ciment phospho-magnésien [32, 128]. Gardner et *al.* [128] mentionnent la formation d'une phase secondaire très riche en silicium et aluminium, qui pourrait être un alumino-silicate de potassium amorphe ou mal cristallisé. L'influence des cendres volantes sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien a donc été étudiée de façon détaillée. En préambule, leur mise en suspension dans différentes solutions a été réalisée pour étudier leur réactivité propre.

### 4.1. Réactivité des cendres volantes dans différentes suspensions

#### 4.1.1. Eau déminéralisée

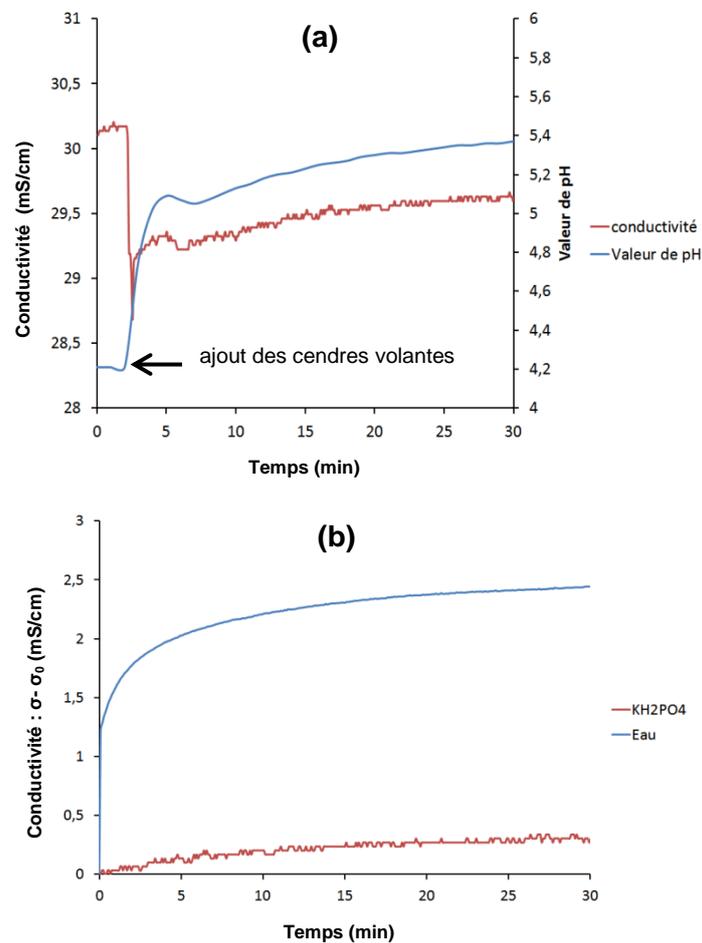
Des cendres volantes ont été introduites dans de l'eau déminéralisée avec un rapport massique eau sur cendres volantes (e/cv) égal à 10. Un agitateur à ancre a été utilisé pour homogénéiser le mélange (~ 200 tr/min) pendant 5 min. Des prélèvements de solution avant (t = 0 min) et après ajout de cendres volantes ont été réalisés (t = 5 min et 17 jours). La mise en solution des cendres volantes conduit à un relâchement rapide de calcium, de sulfates et d'hydroxydes alcalins, entraînant une augmentation du pH (Tableau 23). A 17 jours, la précipitation d'un composé est observée. Sa caractérisation par diffraction des rayons X révèle qu'il s'agit d'ettringite  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ .

**Tableau 23 : Concentration des ions présents en solution (e/cv = 10, 10 g de cendres volantes dans 100 mL d'eau déminéralisée).**

Temps	pH	Espèces ioniques				
		[Ca] (mmol/L)	[S] (mmol/L)	[K] (mmol/L)	[Na] (mmol/L)	[Mg] (mmol/L)
0 min	6.6	-	-	-	-	-
5 min	11.8	234	45.3	8.7	2.4	1.2
17 j	12.4	2.38	0.4	7.3	1.5	-

4.2.2. Solution de  $KH_2PO_4$

Lorsque les cendres volantes sont ajoutées à une solution acide de dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ , 566 mmol/L, concentration utilisée dans les pâtes de ciment), une augmentation de pH d'une unité est observée et peut s'expliquer par la libération d'hydroxyde alcalin. Le pH tend à se stabiliser par la suite (Figure 46-a). La conductivité évolue très peu, ce qui indique que le relâchement d'ions en solution reste limité, la chute de conductivité initiale étant due à l'introduction des cendres volantes. Lors de leur étude de l'hydratation du  $C_3S$  ( $(CaO)_3(SiO_2)$ ) présence d'ions phosphate, Bénard et al. [149] ont montré que ces derniers s'adsorbent sur les sites de dissolution du silicate tricalcique et ralentissent sa dissolution. Un processus similaire pourrait se produire avec les cendres volantes. En effet, la Figure 46-b montre que l'augmentation de la conductivité est liée à la dissolution des cendres volantes inférieure en présence d'ions phosphate.



**Figure 46 : Evolution de la conductivité et du pH après ajout de cendres volantes dans une solution de  $KH_2PO_4$  [566 mmol/L] (e/cv = 10) (a). Comparaison de l'évolution de conductivité ( $\sigma - \sigma_0$ ) au cours de la dissolution des cendres volantes dans l'eau et dans une solution de  $KH_2PO_4$  [566 mmol/L] (e/cv = 10) (b).**

La réactivité des cendres dans le mortier phospho-magnésien pourra donc être ralentie par la présence de phosphates en grande quantité dans la solution de gâchage.

## 4.2. Influence des cendres volantes sur l'hydratation des mélanges $MgO / KH_2PO_4$ ( $e/c = 10$ et $e/cv = 10$ )

L'étude de l'hydratation du ciment phospho-magnésien en présence de cendres volantes a d'abord été conduite en suspension (système #2, Tableau 18). Les rapports massiques eau sur ciment ( $e/c$ ) et eau sur cendres volantes ( $e/cv$ ) ont été fixés à 10. Le  $KH_2PO_4$  est préalablement dissous dans la solution et l'ajout groupé de  $MgO$  et des cendres volantes initie la réaction.

### 4.2.1. Suivi cinétique de la réaction

La conductivité électrique de la suspension présente une évolution au cours du temps assez similaire en présence comme absence de cendres volantes (Figure 47). Il en est de même du pH jusqu'à une échéance de 7 h. Ultérieurement, le pH augmente d'une unité lorsque les cendres volantes sont présentes (11.4). Pour expliquer ces différences, une analyse des phases solide et liquide a été réalisée à différentes échéances.

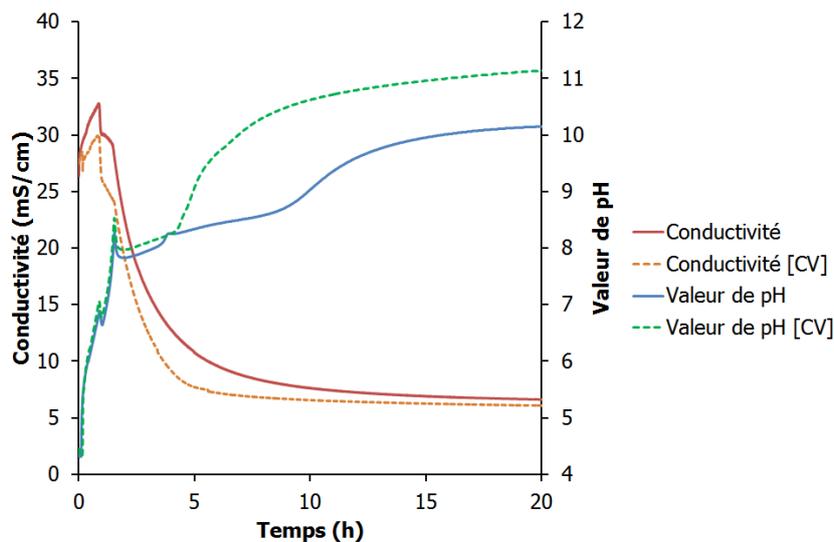


Figure 47 : Evolution de la conductivité et du pH pour un système sans cendres volantes ( $MgO + KH_2PO_4 + H_2O$ ,  $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ , système #1) et un système avec cendres volantes ( $MgO + KH_2PO_4 + CV + H_2O$ ,  $e/c = 10$ ,  $e/cv = 10$ , système #2).

### 4.2.2. Analyse du solide

Des arrêts d'hydratation ont été réalisés à différentes échéances. La fraction solide récupérée a été analysée par diffraction des rayons X et analyses thermogravimétriques (Figure 48 et Figure 49). Le Tableau 24 récapitule les phases cristallisées présentes. Tout au long de l'hydratation, du quartz ( $SiO_2$ ) et de la mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) sont détectées, ces phases cristallisées étant présentes initialement dans les cendres volantes. Deux phases

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

transitoires précédant la précipitation de la K-struvite sont toujours observées :  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  qui se déshydrate rapidement en  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Le processus de formation de la K-struvite ne semble donc pas modifié par la présence de cendres volantes. Il est à noter cependant la présence supplémentaire de brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à l'échéance de 16 h. Cette phase est métastable. En milieu neutre ou basique, elle se convertit en effet en hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  [150]. Cette transformation peut toutefois être assez lente et précédée par la formation transitoire d'un phosphate de calcium amorphe [151-154] non détectable par diffraction des rayons X. L'analyse thermogravimétrique met en évidence des phénomènes intervenant à quatre températures différentes (Figure 49) :

- déshydratation de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  à 80°C,
- déshydratation de la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à 136°C,
- déshydratation de la newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) à 150°C,
- déshydratation de la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à 190°C.

**Tableau 24 : Phases cristallisées présentes dans la suspension cimentaire (système #2, Tableau 18) au cours de l'hydratation (15 min à 30 h).**

	15 min	30 min	45 min	1 h	1 h 20	1 h 45	3 h 30	7 h	16 h	30 h
MgO	+++	++	++	+	+	+	tr	-	-	-
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	++	++	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	++	++	+	tr	-	-	-
$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	tr	tr	tr	+	+	+	++	+++	+++	+++
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	+	+	+	+	+	+	tr	tr	-
$\text{SiO}_2$	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++

Raies de diffraction d'intensité forte (+++), moyenne (++) , faible (+), très faible (tr).

Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

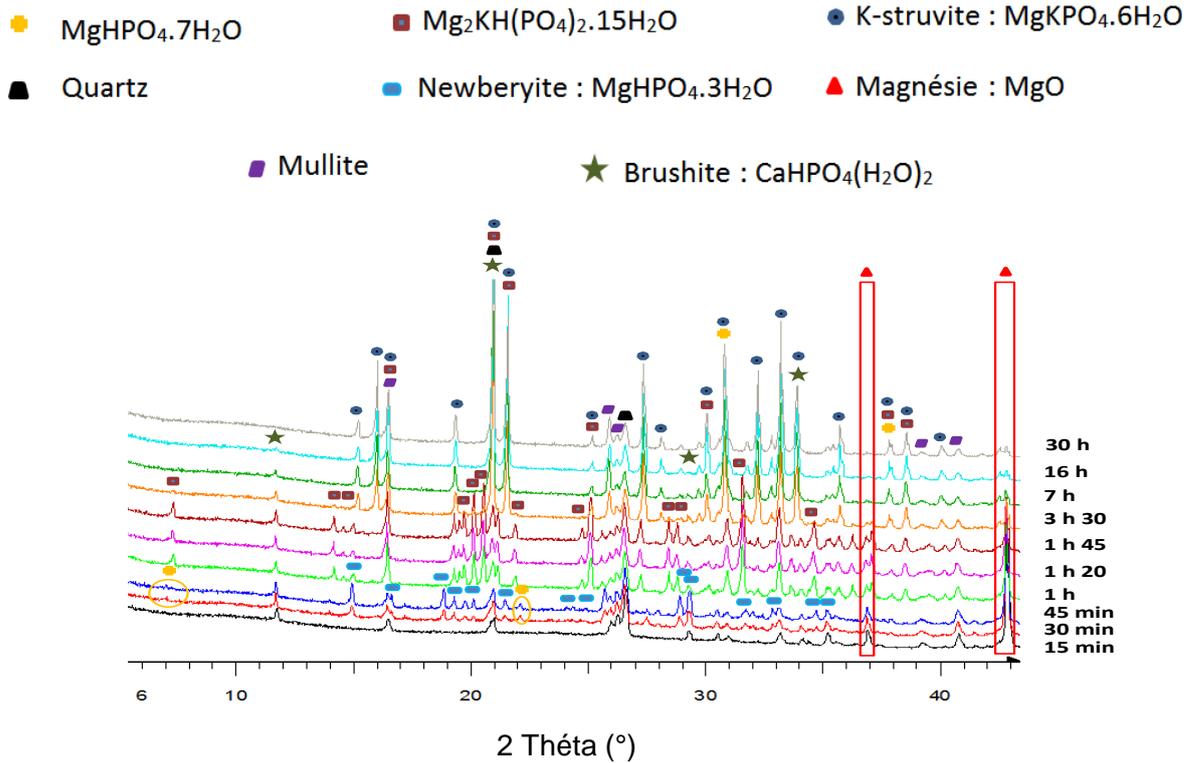


Figure 48 : *Diffractionnogrammes d'une suspension de ciment phospho-magnésien (MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + CV + H<sub>2</sub>O, e/c = 10, e/cv = 10, Mg/P = 1, système #2) : de 15 min à 30 h.*

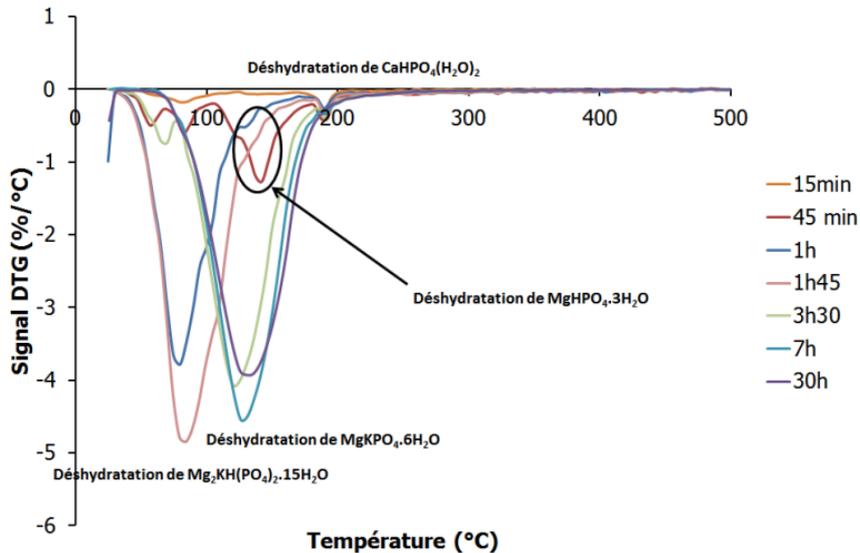


Figure 49 : *Thermogrammes d'une suspension de ciment phospho-magnésien (MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + CV + H<sub>2</sub>O, e/c = 10, e/cv = 10, Mg/P = 1, système #2) : de 15 min à 30 h.*

Cette étude en suspension confirme donc la réactivité partielle des cendres volantes avec formation, dans ces conditions, de phosphate de calcium (brushite pouvant évoluer à terme vers l'hydroxyapatite).

### 4.3. Influence des cendres volantes sur l'hydratation d'une pâte de ciment (e/c = 0,56)

L'étude précédente sur suspension diluée a montré que les cendres volantes libèrent du calcium pouvant réagir avec les ions phosphate pour former des hydrates supplémentaires. Le rapport eau sur ciment (e/c) pouvant avoir une influence sur la nature des phases formées et leur cinétique de formation, une étude complémentaire sur pâte de ciment a été menée (système #4, Tableau 18). Le rapport e/c a été fixé à 0.56, valeur de la formulation des mortiers de référence. Le rapport molaire Mg/P reste égal à 1.

#### 4.3.1. Suivi de l'hydratation de la pâte de ciment

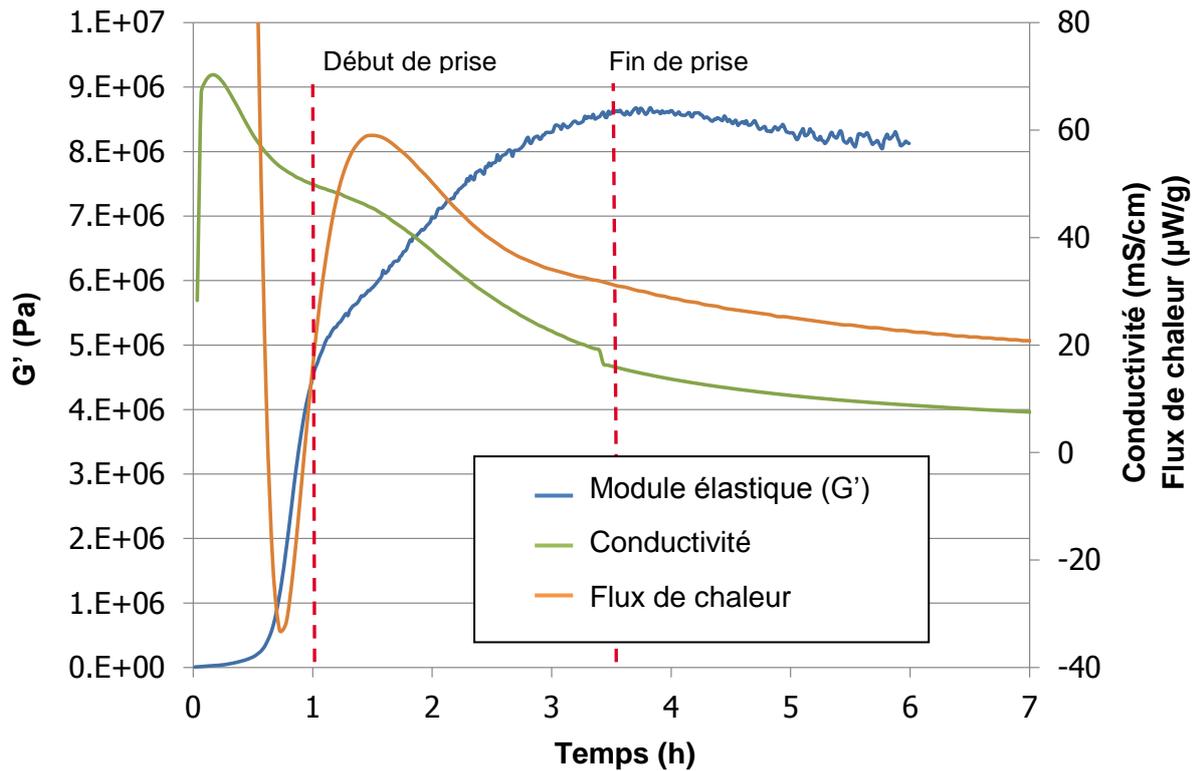
La Figure 50 permet de comparer l'évolution de la conductivité électrique de la pâte de ciment (déterminée par conductimétrie), de son module élastique (déterminée par rhéométrie) et du flux de chaleur qu'elle absorbe ou produit au cours de l'hydratation (déterminé par microcalorimétrie). Les temps de début et de fin de prise ont été estimés à l'aide d'un prismètre Vicat automatique.

- La conductivité présente une évolution similaire à celle observée sur suspension : augmentation, atteinte d'un maximum, puis diminution en deux temps.
- Pendant les 30 premières minutes qui suivent le gâchage, le signal calorimétrique est fortement perturbé par suite des frictions accompagnant la descente de la canne avec l'échantillon dans le puits de mesure. Son interprétation est donc difficile pendant cette période. Il indique ensuite, jusqu'à l'échéance de 50 min, un processus endothermique qui témoigne d'une forte dissolution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\Delta H = 26.2$  kJ/mol, réaction (13)).

Après 50 minutes, l'hydratation devient exothermique, ce qui peut résulter de plusieurs processus, comme la dissolution de MgO ( $\Delta H = -601.6$  kJ/mol, réaction (14)) ou la précipitation de K-struvite ( $\Delta H = 283.9$  kJ/mol, réaction (12)).

Le flux thermique atteint son maximum après 1 h 45 min, puis diminue ensuite de plus en plus lentement.

- Le module élastique commence à augmenter après 30 minutes. Sa croissance est très rapide jusqu'à une heure, temps de début de prise Vicat, puis un peu plus lente jusqu'à 3 h 30 min, temps de fin de prise Vicat. La diminution observée après 4 h pourrait résulter d'un biais expérimental (mesure difficile dans le matériau durci).



**Figure 50 : Evolution de la conductivité électrique et du module élastique d'une pâte de ciment préparée à partir de  $MgO$ ,  $KH_2PO_4$ , cendres volantes et eau ( $e/c = 0.56$ ,  $Mg/P = 1$ , système #4), ainsi que du flux de chaleur qu'elle absorbe ou produit au cours de l'hydratation.**

#### 4.3.2. Analyse du solide

Pour relier ces évolutions à la minéralogie de la pâte de ciment, des arrêts d'hydratation ont été réalisés aux échéances de 15 min, 30 min, 1 h, 1 h 40 min, 3 h 45 min, 5 h 30 min, 24 h, 7 j et 26 j (Figure 51 et Figure 52).

Le Tableau 25 récapitule les différentes phases détectées par diffraction des rayons X.

- Le dihydrogénophosphate de potassium se dissout rapidement en début d'hydratation : à l'échéance de 5 h 30 min, il n'est présent qu'à l'état de traces dans la pâte, et il n'est plus détecté après 24 h. La dissolution de l'oxyde de magnésium est en revanche plus lente, et cette phase est toujours présente en faible quantité à l'échéance de 26 j.
- La K-struvite est observée à l'état de trace avant 1 h, puis sa quantité augmente rapidement alors que l'hydratation s'accélère. Les phases phosphorösslerite et  $Mg_2KH(PO_4)_2(H_2O)_{15}$  observées transitoirement lors des essais sur suspension ne sont pas détectées. Cependant, les analyses thermogravimétriques réalisées sur la pâte de ciment montrent, dès la première échéance de caractérisation (15 min), une perte de masse à une température inférieure à  $120^\circ C$ , témoignant de la précipitation

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

d'une phase hydratée amorphe ou mal cristallisée (Figure 52). Sa température de déshydratation est compatible avec celle de  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{15}$ .

- A partir de l'échéance de 3 h 45 min, d'autres hydrates sont détectés ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (lizardite),  $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$  (jaffeite)). La faible intensité de leurs pics de diffraction et le recouvrement de certaines raies rend leur indexation difficile. Aussi, l'identification de ces phases reste sujette à caution. La présence d'aluminates et de silicates hydratés, si elle est confirmée, indiquerait une réaction partielle des cendres volantes dans la pâte de ciment. Il est à noter que la brushite observée en suspension, ne semble plus se former dans la pâte.

**Tableau 25 : Récapitulatif des phases cristallisées observées par diffraction des rayons X lors de l'hydratation d'une pâte de ciment élaborée à partir de  $\text{MgO}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , cendres volantes et eau (rapport e/c = 0.56, système #4, Tableau 18).**

Echéances	15 min - 30 min	1 h – 1 h 40	3 h 45	5 h 30	24 h – 26 j
Phases cristallisées	MgO $\text{KH}_2\text{PO}_4$ Mullite Quartz K-struvite (tr)	MgO $\text{KH}_2\text{PO}_4$ Mullite Quartz K-struvite	MgO $\text{KH}_2\text{PO}_4$ Mullite Quartz K-struvite $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ? $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ? $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ?	MgO $\text{KH}_2\text{PO}_4$ Mullite Quartz K-struvite $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ? $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ? $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ? $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$ ?	MgO - Mullite Quartz K-struvite $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ? $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ? $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ? $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$ ?

L'identification de phases marquées d'un point d'interrogation est sujette à caution.

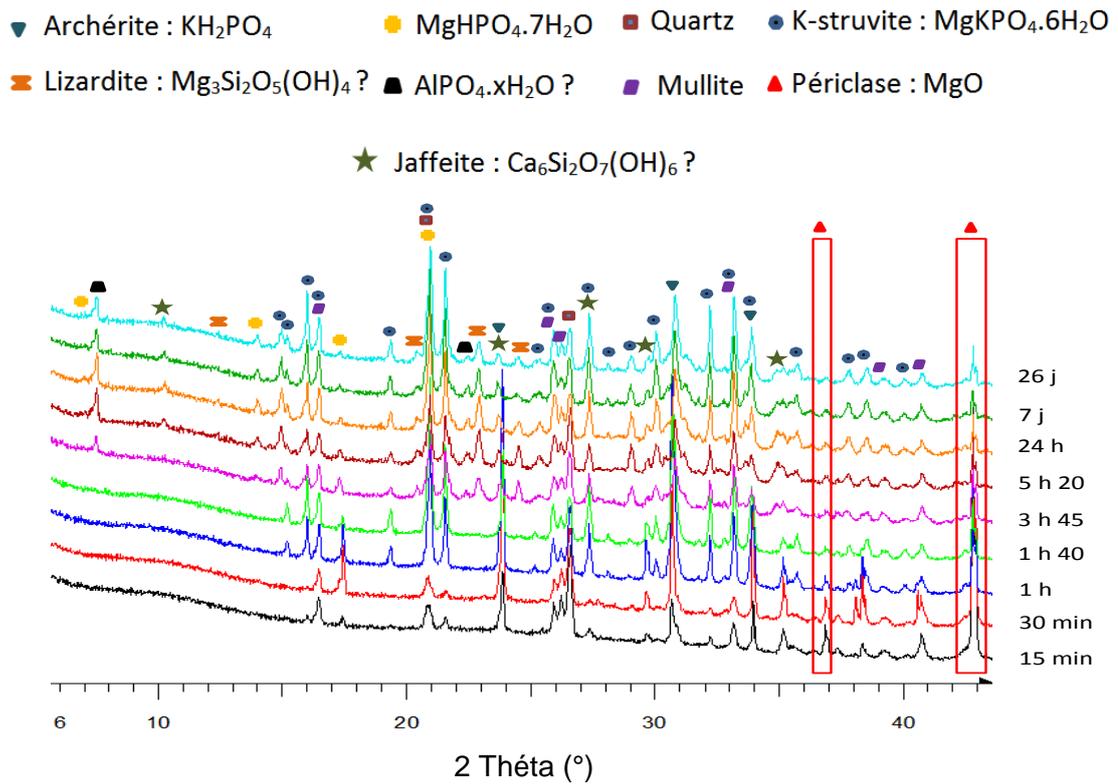


Figure 51 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'évolution minéralogique d'une pâte de ciment élaborée à partir de MgO,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , cendres volantes et eau ( $e/c = 0.56$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #4).

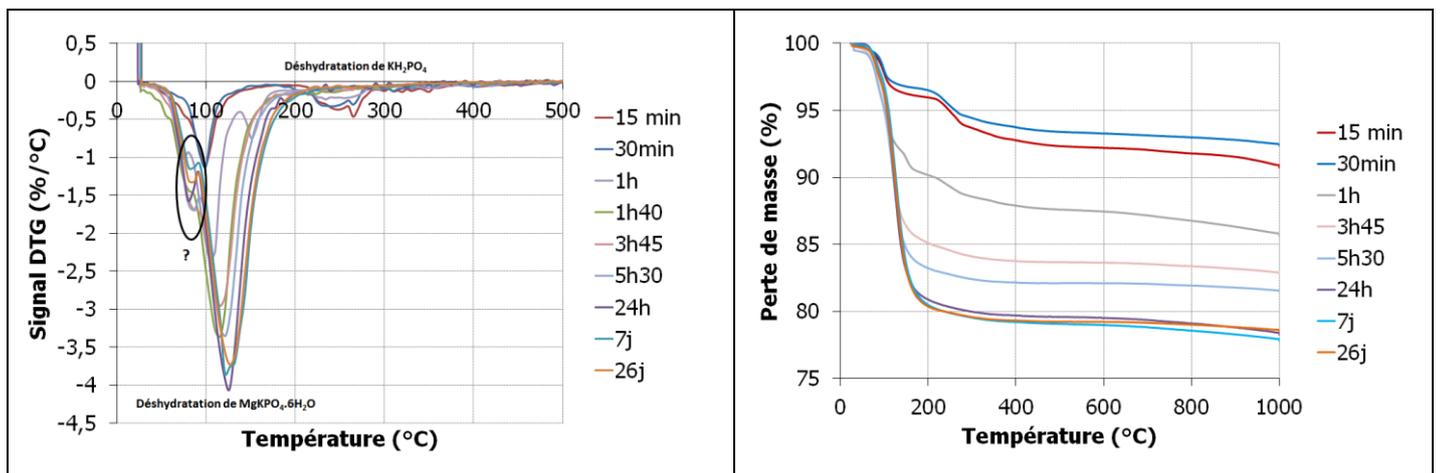


Figure 52 : Analyse thermogravimétrique à différentes échéances de la pâte de ciment préparée à partir de MgO,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et cendres volantes ( $e/c = 0.56$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #4). Gauche : dérivée première de la perte de masse par rapport à la température. Droite : perte de masse

## *Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens*

L'analyse des pâtes de ciment contenant des cendres volantes par RMN du phosphore n'a pu être réalisée du fait de la présence de fer, élément ferromagnétique perturbant l'analyse.

### 4.3.3. Observation par microscopie électronique à balayage

L'observation d'une fracture de pâte de ciment âgée de 3 h 45 min a été réalisée au microscope électronique à balayage (Figure 53).

- La K-struvite est majoritairement présente sous forme aciculaire (Figure 53-a), mais des zones denses, telles qu'observées dans des échantillons ayant atteint une hydratation avancée, sont déjà notées (Figure 53-b).
- De fines plaquettes, riches en soufre et potassium, sont observées. Elles pourraient correspondre à du sulfate de potassium, initialement dissous dans la solution interstitielle, ayant cristallisé lors du séchage de l'échantillon. Un test de mise en solution dans de l'eau déminéralisée des cendres volantes a révélé en effet que celles-ci relâchent des ions sulfate (Tableau 23).
- Quelques grains de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  n'ayant pas complètement réagi sont encore mis en évidence (Figure 53-e, Figure 53-f).
- Des zones contenant des hydrates sans morphologie caractéristique (Figure 53-d) sont observées.
- Enfin, à l'échéance de 24 h, les cendres volantes sont recouvertes d'une couche d'hydrates (Figure 54).

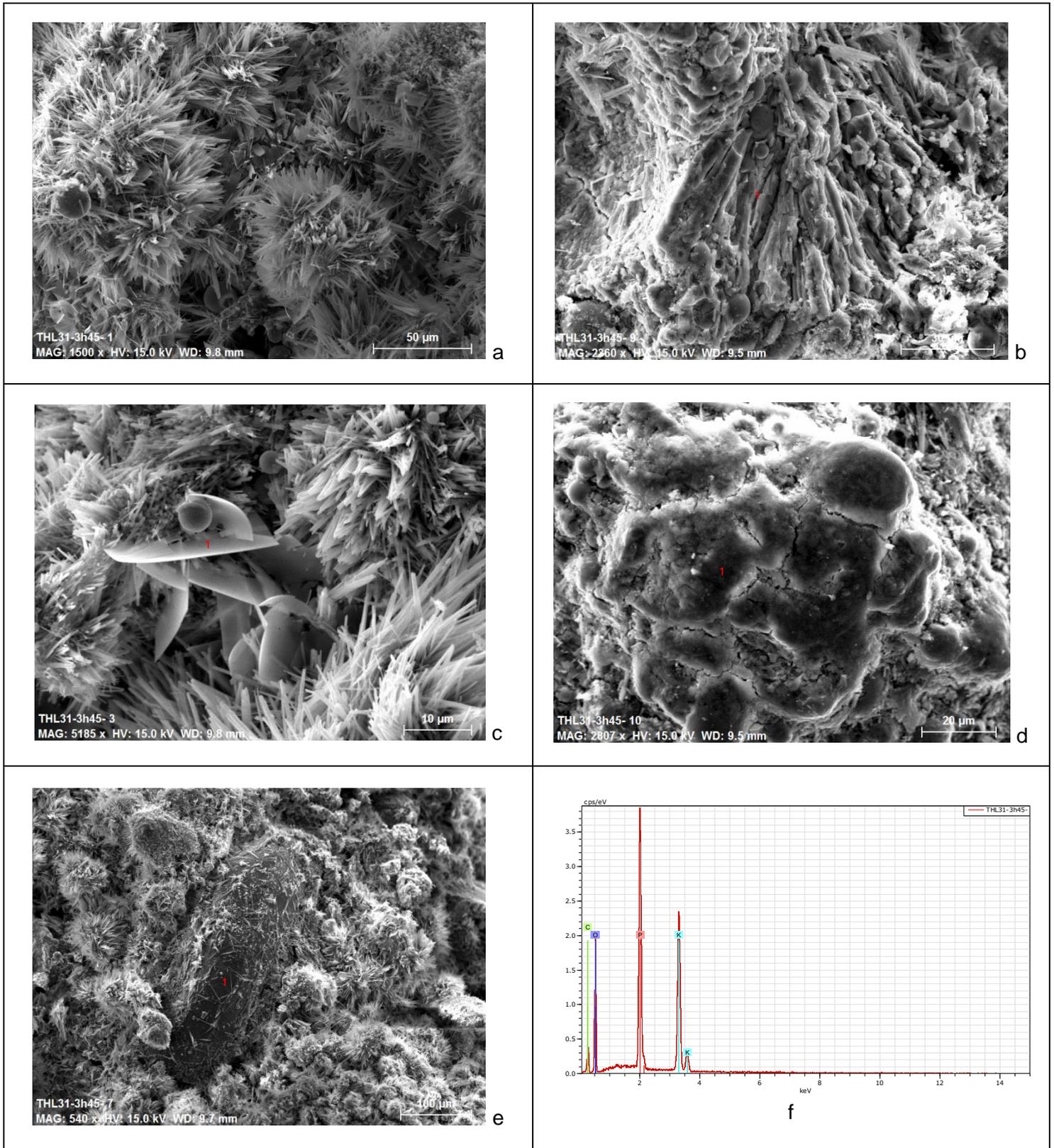
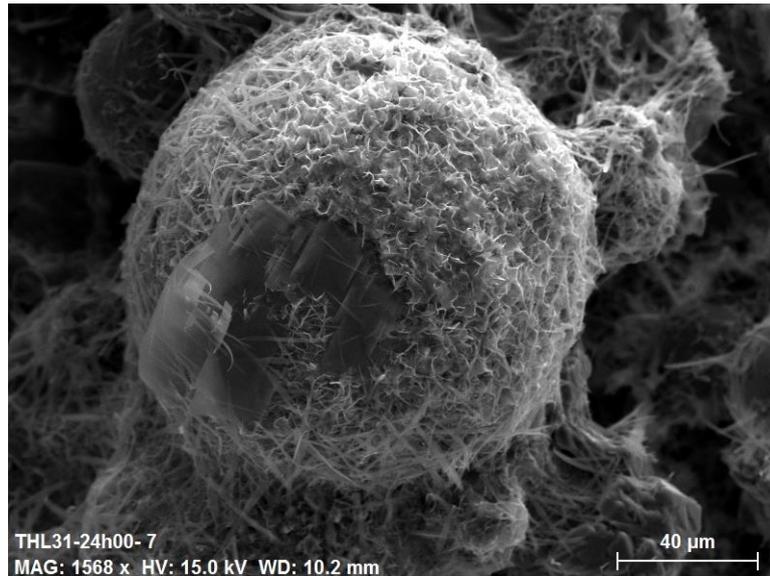


Figure 53 : Observation au microscope électronique à balayage (électrons secondaires) d'une fracture de la pâte de ciment  $\{\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{CV} + \text{H}_2\text{O}\}$  ( $e/c = 0.56$ ,  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , système #4) âgée de 3 h 45 min.



**Figure 54 : Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une cendre volante (électrons secondaires) sur une fracture de pâte de ciment { $MgO + KH_2PO_4 + CV + H_2O$ } ( $e/c = 0.56$ ,  $Mg/P = 1$ , système #4) âgée de 24 h.**

En résumé, nous retiendrons que les cendres volantes sont partiellement réactives lors de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien. La nature des hydrates formés dépend du rapport e/c :

- en suspension, la formation transitoire de brushite est clairement mise en évidence,
- sur pâte, des silicates de magnésium ou de calcium pourraient précipiter, de même qu'un phosphate d'aluminium hydraté. Leur identification reste complexe du fait de la faible quantité de phases formées.

La présence des cendres volantes ne semble cependant pas modifier le processus d'hydratation responsable de la prise du ciment phospho-magnésien. En suspension, la précipitation des phases phosphorösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ),  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  et K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) est observée. Dans le cas de la pâte de ciment, la précipitation des phases intermédiaires à la K-struvite apparaît probable.

## 5. Bilan de l'étude

Le nombre d'études consacrées à l'hydratation du ciment phospho-magnésien a crû au cours de ces dernières années [29, 32, 43, 55, 58]. En effet, comprendre les processus mis en jeu permet ensuite de mieux contrôler la réactivité et les propriétés du matériau obtenu. Il est bien établi que le produit formé par hydratation d'une pâte de ciment constitué de  $MgO$  et  $KH_2PO_4$  est la K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) [32, 95, 128]. Des études en suspension montrent, dans ces conditions, l'existence de phases transitoires dont le nombre et la nature divergent selon les auteurs [55, 58].

## Chapitre II – Etude de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens

A la suite de notre étude, il peut être conclu que :

- dans le cas d'une suspension cimentaire ( $e/c = 10$ ), la K-struvite est précédée par celle de deux intermédiaires : la phosphorösslerite  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ . En fin de réaction, la K-struvite est l'hydrate majoritaire, mais elle est aussi accompagnée de phases du type  $Mg_3PO_4 \cdot xH_2O$  et kovdorskite.
- la phosphorösslerite est une phase très fragile, qui se déshydrate extrêmement facilement en newberyite  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , ce qui explique que certains auteurs aient mentionné la formation de cette phase plutôt que celle de la phosphorösslerite [58].
- lorsque l'hydratation est réalisée en pâte, la cristallinité des phases diminue. L'analyse par RMN-MAS du  $^{31}P$  se révèle comme un bon complément à la diffraction des rayons X et à la thermogravimétrie. Les déplacements chimiques d'un ensemble d'hydrates phosphatés ont ainsi pu être précisés : K-struvite,  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ , phosphorösslerite, cattite, newberyite. La formation des deux phases intermédiaires  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  et  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  reste observée en pâte de ciment ( $e/c = 1$ ). Elle pourrait s'accompagner d'un ou plusieurs autres composés, présents en faible quantité, dont la nature reste à préciser. L'assemblage minéralogique n'évolue plus significativement après 24 h. La K-struvite est le principal hydrate formé. L'hydratation n'est toutefois pas complète car la présence résiduelle d'oxyde de magnésium est détectée.
- les cendres volantes ne sont pas complètement inertes au cours de l'hydratation. En suspension, la formation transitoire de brushite a été mise en évidence. En pâte, d'autres hydrates (silicates de calcium ou de magnésium, phosphate d'aluminium) pourraient se former.

L'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien est très rapide : les principales évolutions minéralogiques se produisent de 0 à 2 h 30 min. Pour une application d'inertage de déchet, le matériau doit présenter un temps de prise supérieur à 4 h. L'hydratation du ciment doit donc être retardée. Dans le prochain chapitre, nous allons donc étudier comment l'acide borique ralentit la cinétique d'hydratation du ciment phospho-magnésien.



## Chapitre III

### Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

Les ciments phospho-magnésiens sont caractérisés par une très grande réactivité. Pour la majorité des applications, leur hydratation doit être ralentie par ajout de retardateurs. L'acide borique ( $H_3BO_3$ ) est l'un des plus utilisés [97, 99]. En plus de sa fonction retardatrice, il améliore en général l'ouvrabilité des matériaux à l'état frais et accroît leur résistance mécanique à l'état durci [109].

Plusieurs mécanismes ont été postulés pour expliquer l'effet retard de l'acide borique dans les ciments phospho-magnésiens (Figure 55).

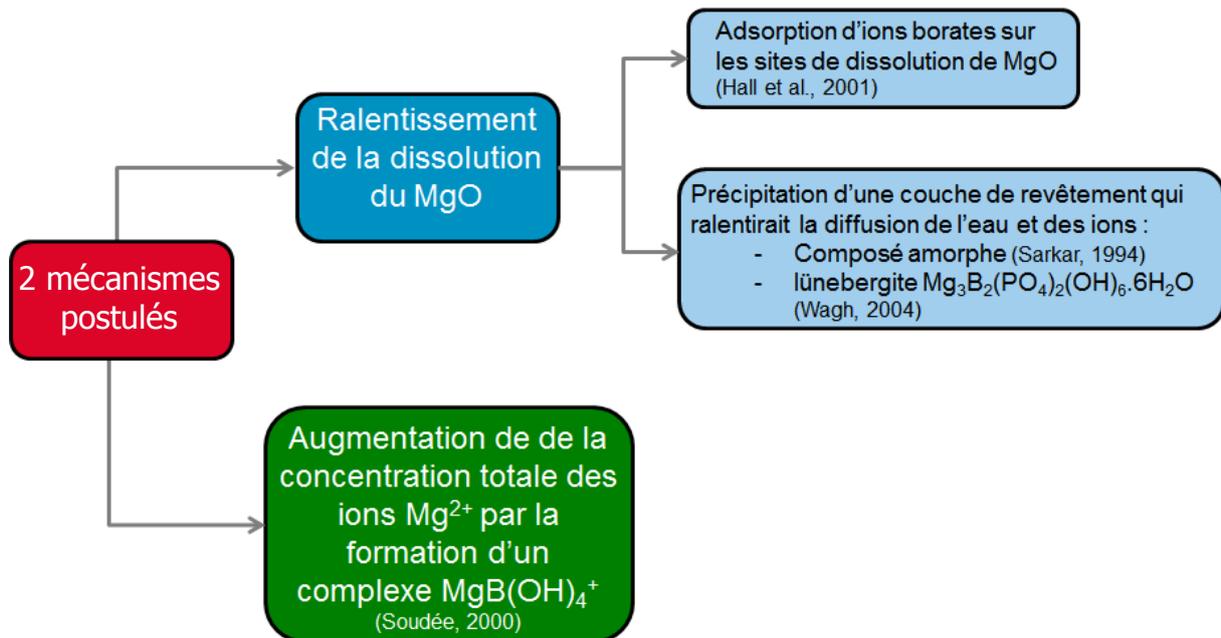


Figure 55 : Etat de l'art sur le mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) dans le ciment phospho-magnésien.

- (i) Formation d'une couche « colmatante » à la surface de l'oxyde de magnésium qui ralentit la dissolution de ce dernier. Selon Sarkar [39], le composé précipitant est un polyphosphate de magnésium amorphe. Au contraire Wagh [32] mentionne la formation d'une phase cristallisée, la lünebergite  $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6.6H_2O$  [116, 155]. Cette phase, précipitant dans les premiers instants de l'hydratation, serait ensuite déstabilisée suite à l'augmentation du pH du milieu réactionnel (résultant de la dissolution lente de  $MgO$ ), ce qui permettrait une accélération de l'hydratation. L'hypothèse de la précipitation de lünebergite est néanmoins réfutée par Qiao [43] qui n'a pas pu mettre en évidence cette phase expérimentalement.

### *Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

- (ii) Adsorption de l'acide borique sur les sites de dissolution de l'oxyde de magnésium, ralentissant la dissolution de ce dernier. Il est connu que le bore, principalement sous forme d'ions  $B(OH)_4^-$ , peut s'adsorber à la surface d'oxydes ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) [156-161]. Ce processus est d'ailleurs mis en œuvre pour purifier des eaux trop chargées en bore [162-165]. Par analogie, Hall et Steven [110] supposent que ce mécanisme d'adsorption pourrait expliquer l'action retardatrice du bore sur l'hydratation des ciments phospho-magnésiens.
  
- (iii) Complexation du magnésium en solution. Soudée [29] postule que le retard est lié à la stabilisation des ions magnésium en solution sous la forme de complexe  $[MgB(OH)_4^+]$ .

Il apparaît donc que l'origine de l'effet retardateur de l'acide borique est loin de faire consensus. Une étude expérimentale a donc été engagée dans le but de clarifier les processus mis en jeu. Une démarche en deux étapes, analogue à celle du chapitre précédent, a été adoptée :

- étude sur suspension diluée à rapport e/c égal à 100,
- étude sur pâte de ciment à rapport e/c égal à 1.

## **1. Protocole expérimental**

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence de l'acide borique sur l'hydratation des ciments phospho-magnésiens. L'oxyde de magnésium ( $MgO$ ) et le dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre II. L'acide borique ( $H_3BO_3$ ) utilisé a une pureté supérieure à 99.5% (Rectapur, VWR).

### **1.1. Elaboration des échantillons**

Deux types de systèmes sont étudiés : des suspensions cimentaires et des pâtes de ciment. Leurs caractéristiques sont brièvement décrites dans la suite.

#### *1.1.1. Suspensions cimentaires*

Six suspensions cimentaires ont été étudiées. Le rapport molaire Mg/P est fixé à 1 comme dans le chapitre précédent. Le rapport massique eau/ciment (e/c) est ajusté à 100. Le rapport e/c élevé à l'avantage de permettre un nombre élevé de prélèvements dans la fraction aqueuse pour analyse sans modifier sensiblement le rapport e/c. Par ailleurs, la durée des différentes étapes de l'hydratation est augmentée (cf. ch. II). En revanche, le risque est de modifier la nature des produits formés si la limite de solubilité de certains hydrates n'est plus atteinte.

L'acide borique a été ajouté à différentes concentrations (0 mmol/L, 4.17 mmol/L, 10 mmol/L, 20 mmol/L, 41.7 mmol/L, 417 mmol/L) qui restent inférieures à la limite de solubilité (815 mmol/L à 20°C dans l'eau pure [166]). Une concentration de 4.17 mmol/L correspond à un rapport massique acide borique sur ciment égal à 2.5%, ce qui est un dosage typique dans les pâtes de ciment ou les mortiers phospho-magnésiens. Afin d'étudier l'influence du rapport eau/ciment sur l'effet retardateur de l'acide borique, une septième suspension cimentaire avec un rapport massique eau/ciment égal à 10 et une concentration d'acide borique de 4.17 mmol/L a aussi été étudiée (système #11 dont les résultats sont présentés en annexe : D.1.3 et D.3.1). Les proportions des mélanges sont présentées dans le Tableau 26. Comme mentionné dans le paragraphe 1.1.1.5 du chapitre II, le dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) est dissous préalablement dans l'eau avec l'acide borique. La solution est maintenue sous agitation magnétique (~ 500 tr/min) dans un réacteur thermostaté jusqu'à atteindre la température de consigne de 25°C, puis l'oxyde de magnésium ( $MgO$ ) est ajouté à la solution en agitation.

*Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

**Tableau 26 : Composition des suspensions cimentaires MgO/ $KH_2PO_4$  (pour 250g d'eau).**

Système suspension	Eau/Ciment (rapport mass.)	Mg/P (rapport mol.)	MgO (g)	$KH_2PO_4$ (g)	$H_3BO_3$ (g)	$[H_3BO_3]$ (mmol/L)	$H_3BO_3$ /Ciment (rapport mass. %)
#5	100	1	0.570	1.930	0	0	0
#6	100	1	0.570	1.930	0.0645	4.17	2.58
#7	100	1	0.570	1.930	0.154	10	6.16
#8	100	1	0.570	1.930	0.309	20	12.36
#9	100	1	0.570	1.930	0.645	41.7	25.80
#10	100	1	0.570	1.930	6.45	417	258
#1 (ch. II)	10	1	5.70	19.30	0	0	0
#11 (annexe)	10	1	5.70	19.30	0.0645	4.17	0.258

*1.1.2. Pâtes de ciment*

Cinq pâtes de ciment ont été étudiées. Le rapport molaire Mg/P est fixé à 1, de même que le rapport massique eau/ciment (e/c). Cette valeur du rapport e/c est un peu supérieure à celle communément utilisée dans les pâtes et mortiers (voisine de 0.5). Elle permet cependant d'avoir suffisamment d'eau libre résiduelle dans le matériau hydraté pour permettre son extraction par pression. De façon à éviter le ressuage et la sédimentation, les pâtes sont hydratées sous agitation jusqu'à la prise.

L'acide borique a été ajouté à différentes concentrations : 0, 4.17, 41.7, 208 et 417 mmol/L. Il est à noter que la concentration de 417 mmol/L correspond au même rapport massique B/ciment que la concentration de 4.17 mmol/L lors de l'essai en suspension (e/c = 100). Les proportions des mélanges sont présentées dans le Tableau 27. Le dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) et l'acide borique sont dissous préalablement dans l'eau (en totalité pour  $B(OH)_3$ , partiellement jusqu'à la limite de solubilité pour  $KH_2PO_4$ ). La solution est maintenue sous agitation magnétique (~ 750 tr/min) dans un réacteur thermostaté jusqu'à l'atteinte de la température de consigne de 25°C, puis l'oxyde de magnésium (MgO) est ajouté à la suspension en agitation.

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

Tableau 27 : Composition des pâtes de ciment MgO/ $KH_2PO_4$  (pour 250 g d'eau).

Système pâte	Eau/Ciment (rapport mass.)	Mg/P (rapport mol.)	MgO (g)	$KH_2PO_4$ (g)	$H_3BO_3$ (g)	$[H_3BO_3]$ (mmol/L)	$H_3BO_3$ /Ciment (rapport mass. %)
#3 (ch. II)	1	1	57	193	0	0	0
#12	1	1	57	193	0.0645	4.17	0.0258
#13	1	1	57	193	0.645	41.7	0.258
#14	1	1	57	193	3.23	208	1.29
#15	1	1	57	193	6.45	417	2.58

## 1.2. Méthodes expérimentales

### 1.2.1. Suivi cinétique de l'hydratation

Comme dans le paragraphe 1.2.1 du chapitre II, l'hydratation des suspensions cimentaires et des pâtes de ciment a été suivie par mesure de la conductivité ionique et du pH de la solution interstitielle.

### 1.2.2. Analyse de la solution interstitielle

La solution interstitielle des pâtes de ciment a été extraite par pressage (Ch. II-1.2.5), puis analysée par ICP-AES (Annexe A.1.1) à différentes échéances comprises entre 0 et 168 heures (7 jours). La chromatographie ionique a également été utilisée (Annexe A.1.2).

### 1.2.3. Analyse du solide par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique

Les évolutions minéralogiques des différentes pâtes de ciment au cours du temps ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Annexe A.2.1) et par thermogravimétrie (Annexe A.2.2) après arrêt d'hydratation. L'affinement Rietveld a permis la quantification des phases cristallisées au cours du temps (Annexe A.2.1). Pour ce faire, les échantillons ont été broyés, immergés dans l'isopropanol, puis séchés en enceinte à hygrométrie fixée à 20 % HR (par une solution saline saturée d'acétate de potassium). Cette technique « plus douce » a été préférée à la lyophilisation du fait de la présence d'hydrates pouvant facilement se déshydrater.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

#### 1.2.4. Analyse du solide par résonance magnétique nucléaire

Les échantillons préalablement caractérisés par diffraction des rayons X et thermogravimétrie ont ensuite été analysés par résonance magnétique du  $^{31}P$  et du  $^{11}B$ . Les paramètres relatifs aux expériences de RMN sont donnés dans l'annexe A.2.3.

##### 1.2.4.1. Synthèse d'une phase de référence

En présence d'acide borique, la lünebergite ( $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ ) est susceptible de se former dans les ciments phospho-magnésiens [32, 116]. Un protocole de synthèse de cette phase a donc été mis au point :

- introduction de 150 mL d'eau déminéralisée dans un réacteur de 250 mL,
- ajout de 3.87 g de  $H_3BO_3$ ,
- ajout de 1.157 g de  $KH_2PO_4$ ,
- ajout de 0.344 g de  $MgO$ ,
- agitation magnétique du réacteur fermé (~500 tr/min) pendant 24 h à température ambiante.

Le rapport molaire Mg/P est égal à 1 et le pH final de la solution est voisin de 7.

##### 1.2.4.2. Caractérisation de cette phase de référence

La phase synthétisée a été caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 56) et par thermogravimétrie (Figure 57).

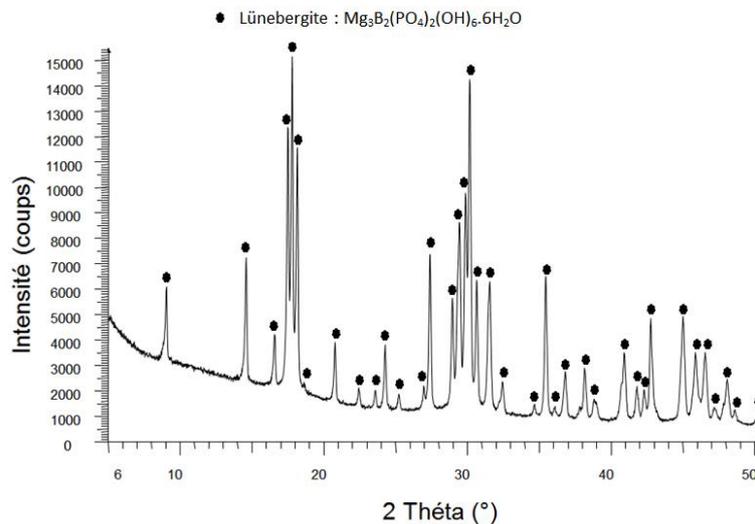
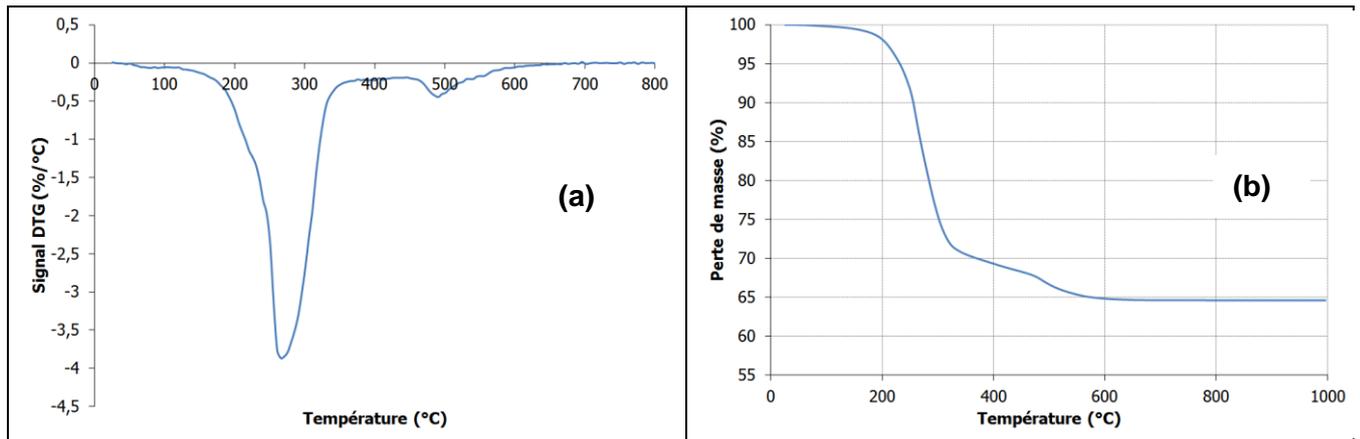


Figure 56 : *Diffractogramme de la lünebergite ( $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ ).*



**Figure 57 : Thermogramme de la lünebergite ( $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ ) (a). Perte de masse en fonction de la température pour la lünebergite ( $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ ) (b).**

Le diffractogramme confirme la présence d'une seule phase cristallisée dont les raies de diffraction sont en bon accord avec celles de la fiche JCPDS n° 01-080-1773 relative à la lünebergite. Selon Sengupta et al. [155], la lünebergite se déshydrate entre 110°C et 590°C :

- une première perte de masse (2.6%) est observée à 100°C,
- les quatre suivantes (27.28%) se produisent entre 200 et 500°C.

La phase synthétisée dans cette étude se déshydrate effectivement entre 110 et 590°C. Cependant, sa perte de masse (35%) est supérieure à celle mentionnée par Sengupta (29.9%). Ce résultat pourrait indiquer qu'elle n'est pas complètement pure : un composé hydraté amorphe (non détecté par diffraction des rayons X) pourrait être présent en faible quantité.

## 2. Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une suspension cimentaire

L'hydratation de huit suspensions de ciment phospho-magnésien ( $e/c = 100$ ) a été suivie par des mesures de conductivité électrique et de pH au cours du temps. Des arrêts d'hydratation ont été effectués à des temps caractéristiques afin de comprendre l'effet retard des ions borate sur les différentes étapes de l'hydratation. La diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique ont permis de caractériser les échantillons solides obtenus. Les résultats ont été complétés par des analyses de la solution interstitielle par ICP-AES et chromatographie ionique.

## 2.1. Influence de l'acide borique sur la dissolution des réactifs

L'une des hypothèses évoquées pour expliquer le retard induit par l'acide borique suppose que ce composé ralentit la dissolution de l'oxyde de magnésium. Nous avons donc successivement étudié :

- la dissolution du  $KH_2PO_4$  dans des solutions d'acide borique de concentration croissante (0 mmol/L (pH = 6.2), 4.17 mmol/L (pH = 5.8) et 41.7 mmol/L (pH = 5.1)) ;
- la dissolution du MgO dans des solutions de  $KH_2PO_4$  (pH = 4.2) en présence d'acide borique en concentration croissante (0, 4.17 et 41.7 mmol/L).

### 2.1.1. Influence de la concentration en $H_3BO_3$ sur la dissolution du $KH_2PO_4$ dans l'eau

La Figure 58 présente l'augmentation de la conductivité électrique lors de l'ajout de 0.771 g de  $KH_2PO_4$  dans 100 mL de solution d'acide borique. Quelle que soit la concentration de ce dernier, la conductivité augmente rapidement avant d'atteindre un plateau (après 30 min) correspondant à la dissolution totale du  $KH_2PO_4$ . Les cinq courbes enregistrées sont pratiquement superposées. Ce résultat permet de conclure que l'acide borique n'a pas d'influence sur la cinétique de dissolution du  $KH_2PO_4$ .

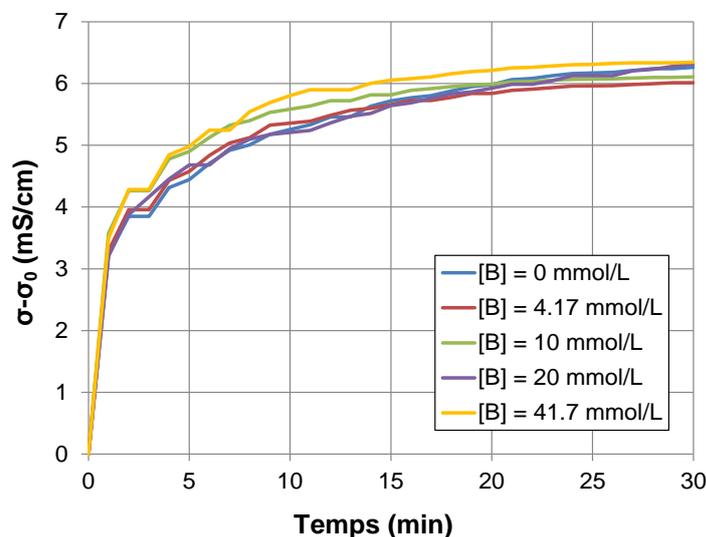
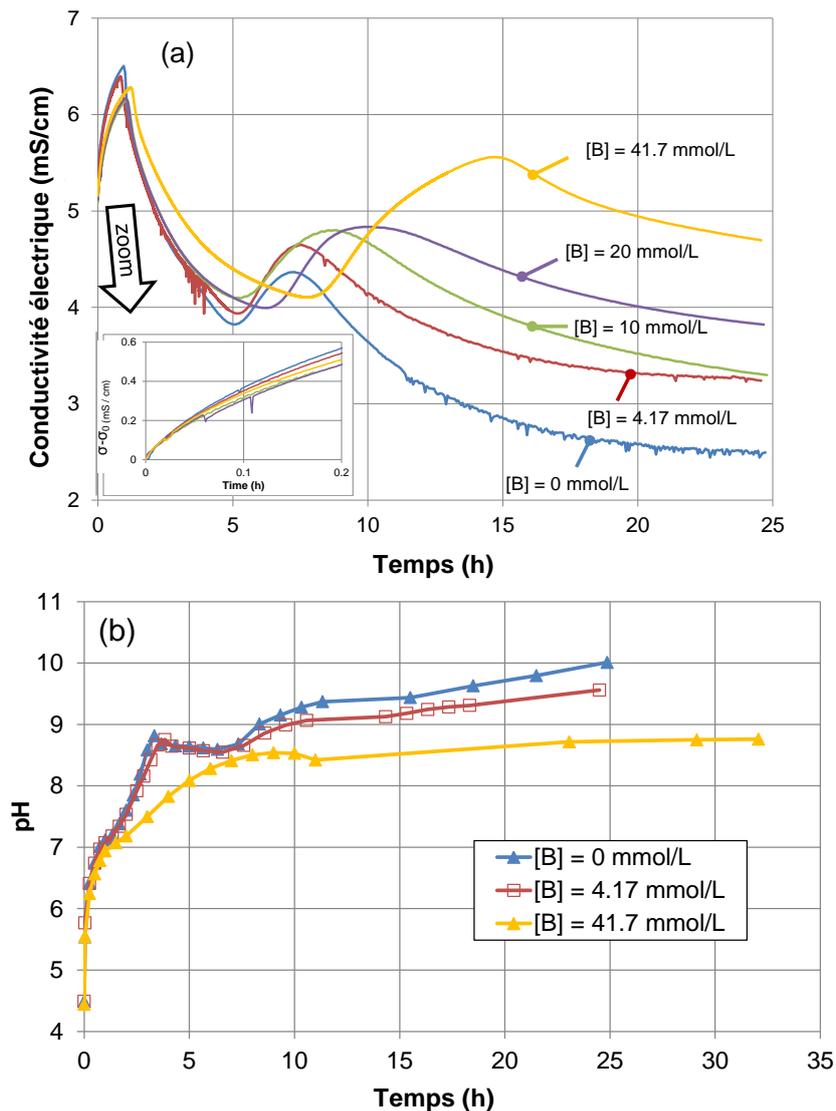


Figure 58 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de  $KH_2PO_4$  ( $e/c = 100$ ,  $KH_2PO_4$  : 0.771g, 100 mL d'eau). ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de  $KH_2PO_4$ .

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

#### 2.1.2. Influence de la concentration en $H_3BO_3$ sur la dissolution du $MgO$ dans une solution de $KH_2PO_4$

La conductimétrie et la pH-métrie ont été utilisées pour suivre la dissolution du  $MgO$  dans une solution acide de  $KH_2PO_4$  en présence de différentes concentrations en acide borique (suspensions #5, #6, #7, #8, et #9 répertoriées dans le Tableau 26, Figure 59). Le pH initial de la solution avant ajout de  $MgO$  est de 4.2 quelle que soit la concentration en acide borique.



**Figure 59 : Influence de la concentration initiale en acide borique sur la conductivité électrique (a) et le pH (b) d'une suspension de ciment phospho-magnésien ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $MgO : 0.229$  g,  $KH_2PO_4 : 0.771$ g, 100 mL d'eau). ( $\sigma - \sigma_0$ ) correspond à la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de  $MgO$ .**

Pendant les 30 premières minutes, toutes les suspensions étudiées présentent une évolution similaire. La pente initiale de la courbe représentant la conductivité électrique en fonction du temps reste constante, ce qui signifie que la dissolution initiale du  $MgO$  ne semble pas

### *Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

dépendre de la concentration en acide borique. Le retard (décalage des étapes de l'hydratation dans le temps) dans les suspensions contenant de l'acide borique est observé ultérieurement. En présence d'acide borique, la conductivité et le pH présentent des variations non monotones au cours du temps, ce qui indique à nouveau un processus en plusieurs étapes. Quand la concentration initiale en acide borique augmente :

- la première chute de conductivité se fait sur un temps plus long,
- l'aire du deuxième pic de conductivité croît,
- le pH final diminue tandis que la conductivité résiduelle en fin d'expérience augmente.

Ces premiers résultats montrent, dans le cas d'une suspension cimentaire, que l'acide borique ne semble pas influencer la dissolution des réactifs, mais plutôt la précipitation des hydrates.

## **2.2. Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une suspension cimentaire { $MgO$ , $KH_2PO_4$ , $H_2O$ , e/c = 100}**

La minéralogie de la fraction solide et la composition de la fraction aqueuse de trois suspensions #5, #6 et #9 (0 mmol/L  $H_3BO_3$ , 4.17 mmol/L  $H_3BO_3$  et 41.7 mmol/L  $H_3BO_3$  respectivement) ont été comparées afin de comprendre l'influence de l'acide borique sur la formation des hydrates.

### 2.2.1. Influence de l'acide borique sur l'évolution de la minéralogie

L'évolution minéralogique de la fraction solide des suspensions #5 ( $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L), #6 ( $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L) et #9 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) a été caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 61, Figure 63) et par thermogravimétrie (Figure 62 et Figure 64).

Les diffractogrammes (Figure 61) acquis sur la suspension #5 (référence) montrent que l'augmentation du rapport massique eau/ciment (e/c) de 10 (suspension #1, chapitre II, paragraphe 2.2.1) à 100 (suspension #5, chapitre III, paragraphe 2.2.1) influence l'hydratation, comme récapitulé sur la Figure 60 :

- la phosphorösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ) n'est plus détectée par cette technique,
- la formation de la cattite ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ) est favorisée en fin de réaction.

La cattite est clairement identifiée par diffraction des rayons X dans la suspension plus diluée (e/c = 100), alors que sa présence est seulement postulée dans les suspensions moins diluées du fait du pH élevé observé en fin d'hydratation. La cattite se déshydrate en dessous de 100°C, dans la même gamme de températures que la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  (Figure 62).

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

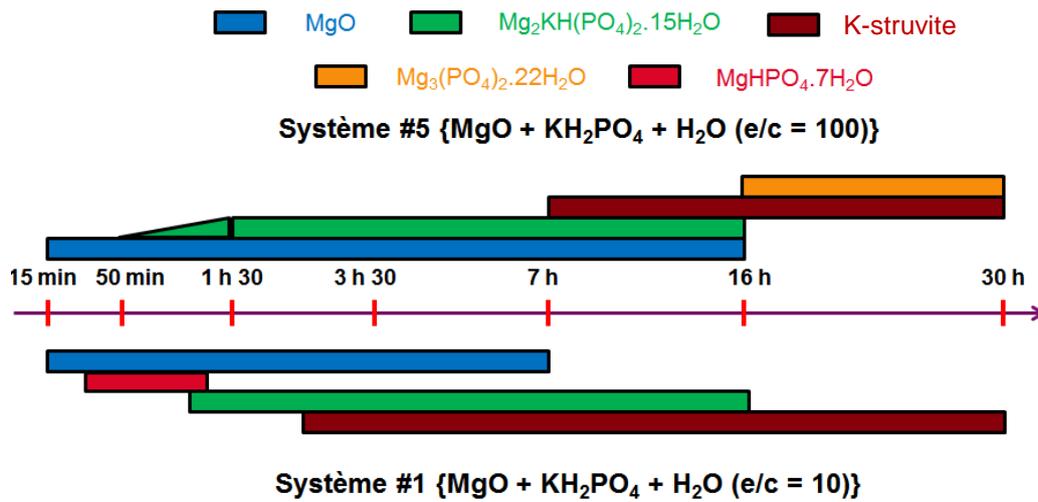


Figure 60 : Influence du rapport eau/ciment sur la minéralogie déterminée par DRX de deux suspensions cimentaires (e/c = 100, Mg/P = 1, système #5 et e/c = 10, Mg/P = 1, système #1,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L).

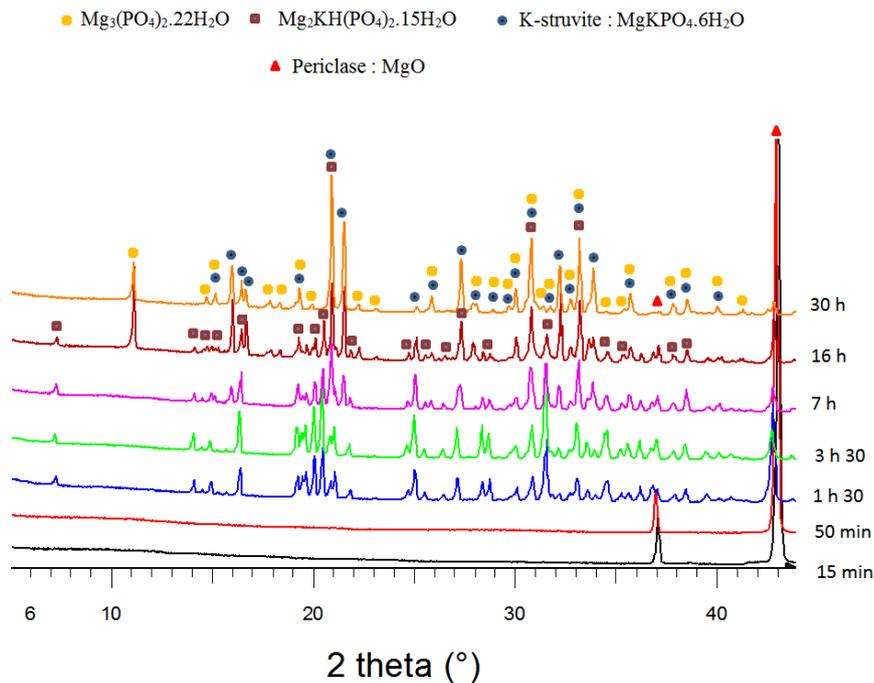
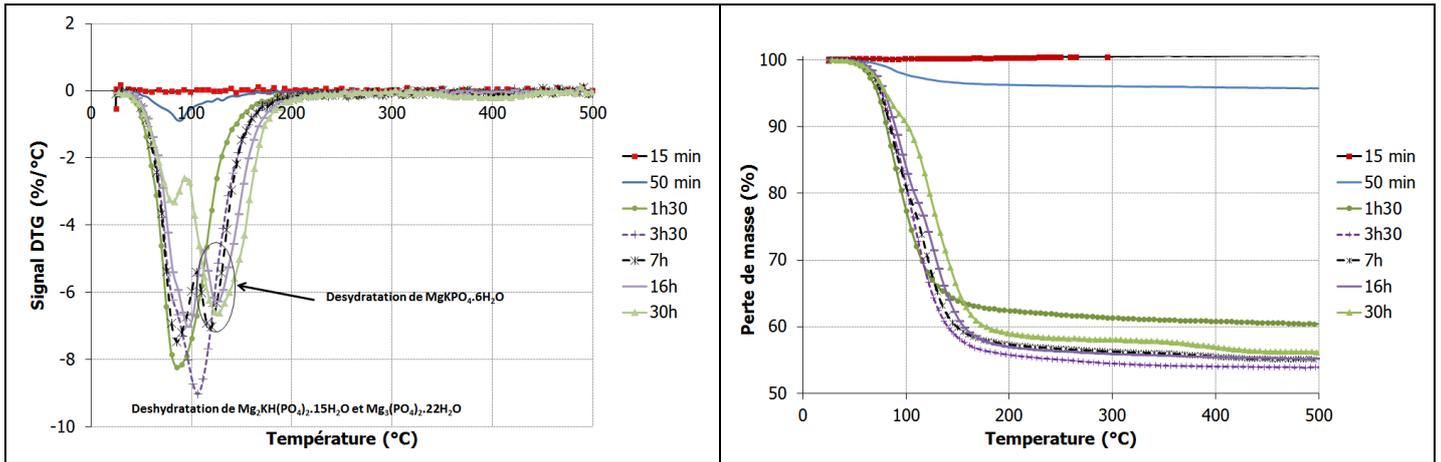


Figure 61 : Diffractogrammes de la fraction solide de la suspension #5 à différentes échéances de l'hydratation (e/c = 10, Mg/P = 1,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L), de 15 min à 30 h.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )



**Figure 62 : Thermogrammes de la fraction solide de la suspension #5 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L) à différentes échéances d'hydratation, de 15 min à 30 h (a) et pertes de masse à ces échéances (b).**

Les diffractogrammes de la suspension #6 [ $B(OH)_3 = 4.17$  mmol/L] et de la suspension # 9 [ $B(OH)_3 = 41.7$  mmol/L] sont donnés respectivement dans les annexes D.1.1 et D.1.2. Une analyse Rietveld a été réalisée pour quantifier les hydrates formés dans les suspensions contenant initialement 0, 4.17 et 41.7 mmol/L d'acide borique.

La suspension #6 [ $B(OH)_3 = 4.17$  mmol/L] présente les mêmes hydrates que la suspension de référence #5 :  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  est le premier hydrate détecté par diffraction des rayons X. Il est par la suite converti en K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) et cattite ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ). Quand la concentration en acide borique augmente à 41.7 mmol/L (suspension #9), la phosphorösslerite est transitoirement observée en plus de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  aux environs de 2 h. L'augmentation de la concentration en acide borique a deux effets principaux sur l'hydratation : la dissolution du  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  est retardée, ainsi que la précipitation de la K-struvite. De plus, à la fin de l'expérience, la fraction de cattite a tendance à augmenter (80 %, Figure 63-c) tandis que celle de la K-struvite semble diminuer (20%, Figure 63-c). Soulignons enfin qu'aucun composé boraté cristallisé n'a pu être mis en évidence par diffraction des rayons X dans les suspensions contenant initialement du bore. Si elle se forme, la lünebergite ( $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ ), qui est mentionnée par certains auteurs [105, 167], est présente en faible quantité et/ou est mal cristallisée.

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

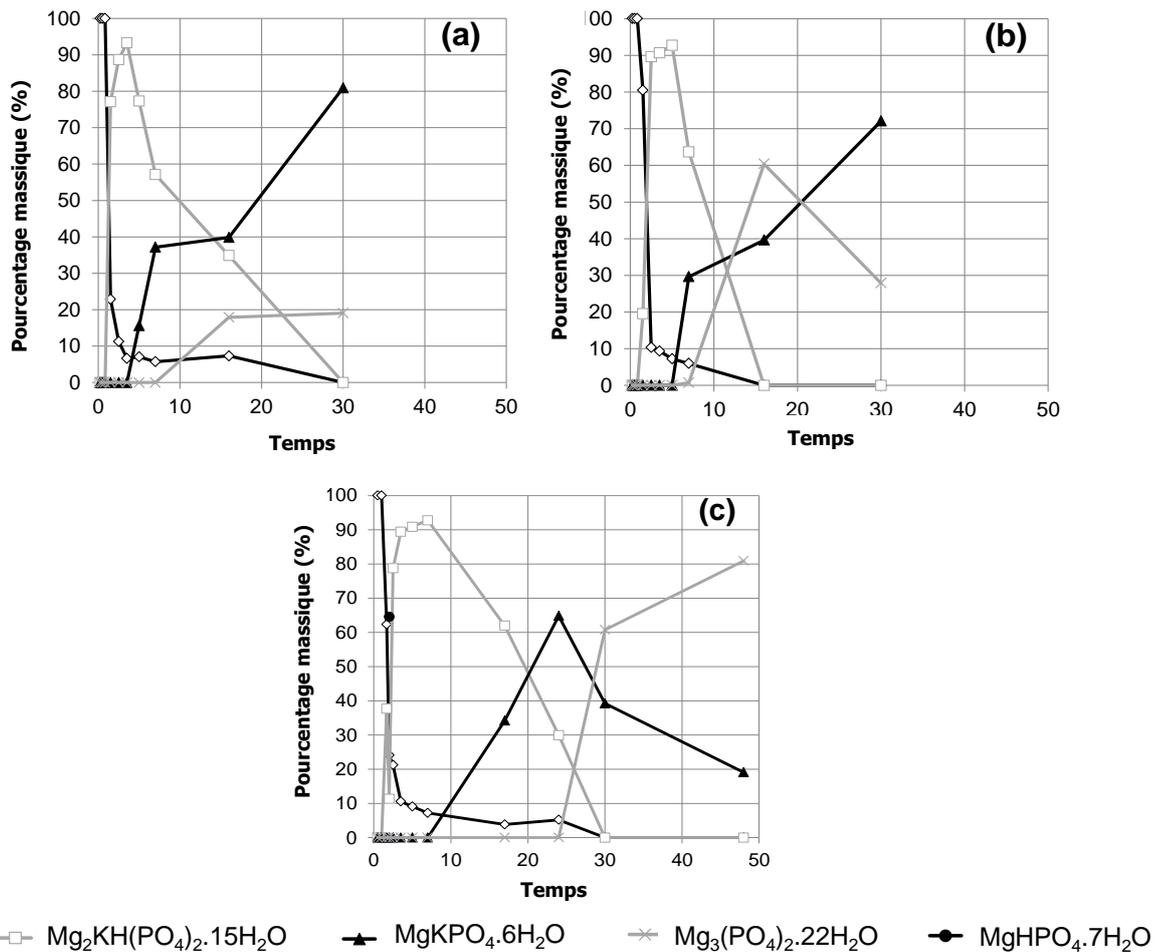
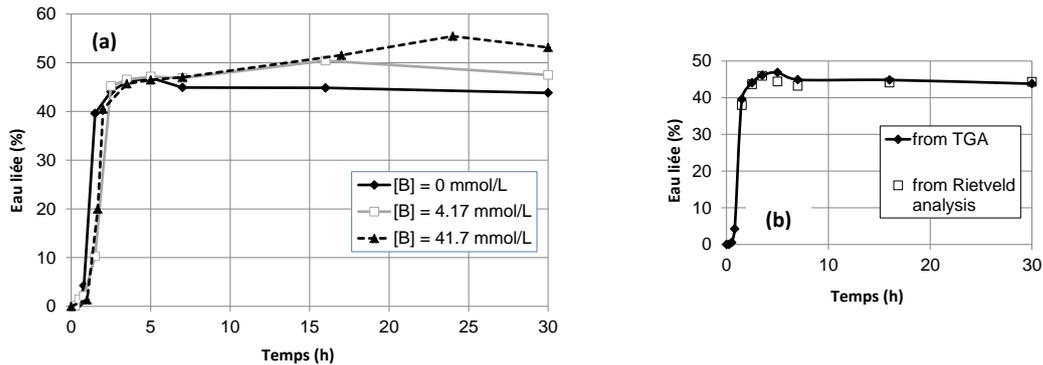


Figure 63 : Quantification par analyse Rietveld des phases cristallisées présentes dans les suspensions cimentaires. (a) Suspension #5 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L); (b) Suspension #6 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L); (c) Suspension #9 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L).

La fraction d'eau liée dans le solide a été déterminée à partir de la perte de masse à  $500^\circ C$  mesurée par thermogravimétrie. Comme attendu, la fraction d'eau liée augmente plus rapidement dans la suspension de référence #5 que dans les suspensions #6 et #9 contenant du bore (Figure 64-a). Cependant, plus la concentration initiale en acide borique est importante, plus la fraction d'eau liée est élevée en fin de réaction. Cela s'explique par la formation plus importante de cattite, une phase plus hydratée (7.3 mol de  $H_2O$  par mol de Mg) que la K-struvite (6 mol de  $H_2O$  par mol de Mg).

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )



**Figure 64 : (a) Evolution de la quantité d'eau liée, calculée à partir de la perte de masse à 500°C, pour les suspensions #5 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L), #6 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L) et #9 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) ; (b) Quantité d'eau liée de la suspension #5 : comparaison entre les mesures par analyse thermogravimétrique et les valeurs calculées à partir de l'assemblage de phases déterminé par analyse Rietveld.**

La quantité d'eau liée a également été calculée à partir de la quantification des hydrates réalisée par analyse Rietveld. La Figure 64-b compare les résultats obtenus à ceux mesurés expérimentalement par ATG. La bonne adéquation entre les deux jeux de données permet de valider la méthode de quantification à partir des diffractogrammes.

L'étude de la minéralogie des suspensions contenant 0, 4.17 et 41.7 mmol/L d'acide borique a donc permis de clarifier l'étape de l'hydratation qui est retardée par l'acide borique : dissolution de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  associée à la précipitation de la K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ). Elle n'est pas suffisante pour expliquer le mécanisme de retard engendré par le bore. Le bore n'étant pas présent dans une phase cristallisée, l'analyse de la fraction aqueuse des suspensions #5, #6 et #9 est indispensable afin de déterminer si le bore demeure en solution ou s'il précipite au sein d'un composé amorphe.

#### 2.2.2. Influence de l'acide borique sur l'évolution de la composition de la solution

La composition chimique des solutions des suspensions #5 ( $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L), #6 ( $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L), #7 ( $[B(OH)_3] = 10$  mmol/L), #8 ( $[B(OH)_3] = 20$  mmol/L) et #9 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) a été déterminée par ICP-AES (Figure 65 et Figure 66).

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

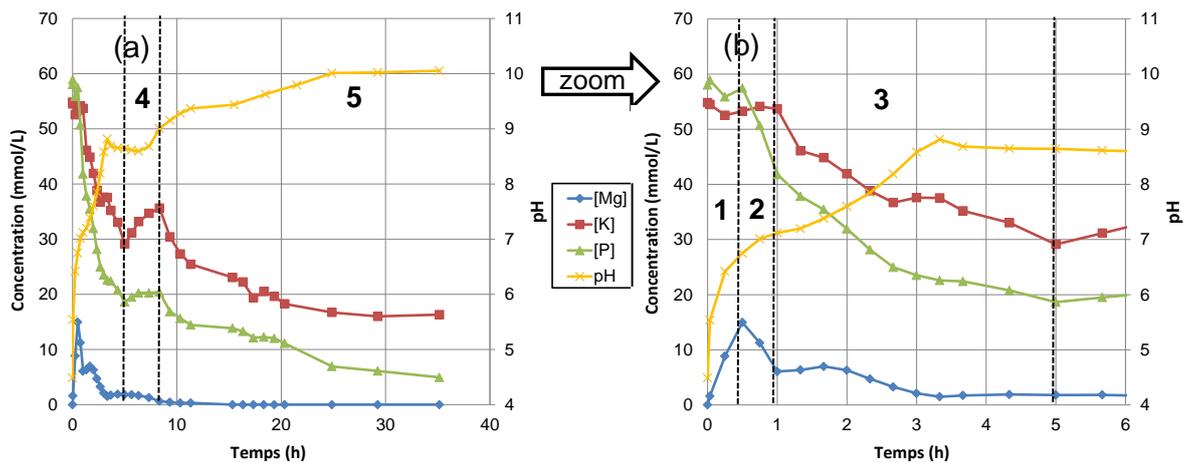


Figure 65 : (a) Evolution de la composition de la fraction aqueuse de la suspension #5 au cours de l'hydratation ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L). (b) Zoom sur les premières heures de l'hydratation.

La Figure 65 décrit l'évolution du pH et des concentrations totales en phosphore, magnésium, et potassium dans la solution au cours de l'hydratation pour la suspension #5 de référence sans bore. Ces concentrations présentent des évolutions comparables à celles déjà observées dans le chapitre précédent avec un rapport  $e/c$  de 10 (Figure 38, page 144). Il est toujours possible de distinguer cinq étapes.

- ❶ De 0 à 30 min : dissolution de  $MgO$ , responsable de l'augmentation de la concentration en magnésium en solution, tandis que les concentrations en phosphore et potassium restent constantes.
- ❷ De 30 min à 1 h :  $[Mg]$  et  $[P]$  commencent à diminuer, tandis que  $[K]$  reste constante, ce qui peut être expliqué par la précipitation transitoire d'un phosphate de magnésium comme la phosphorösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ). Il est à noter que cette phase n'a pu être observée par diffraction des rayons X, contrairement aux essais menés avec un rapport  $e/c$  de 10, ce qui peut s'expliquer de plusieurs façons :
  - cette phase est formée en faible quantité,
  - elle est mal cristallisée,
  - les arrêts d'hydratation ont été réalisés à des échéances trop espacées.
- ❸ De 1 h à 5 h :  $[P]$  et  $[K]$  diminuent simultanément, tandis que  $[Mg]$  augmente légèrement entre 1 h et 2 h, avant de décroître ultérieurement. La consommation des phosphates et du potassium s'explique par la précipitation de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  mise en évidence par DRX (Figure 61). La concentration des ions magnésium est fixée par deux processus antagonistes : la précipitation de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  qui consomme des ions  $Mg^{2+}$ , et la dissolution du  $MgO$  ainsi que du  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  précédemment formé qui en libèrent. De 1 à 2 h, le second processus l'emporte sur le premier. L'analyse Rietveld confirme la diminution brutale de la teneur en  $MgO$  (Figure 63-a).

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

④ De 5 h à 8 h : [K] et [P] augmentent transitoirement, tandis que [Mg] reste approximativement constante. L'analyse par DRX met en évidence une dissolution progressive de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  pendant cette période, ce qui libère des ions  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  et  $HPO_4^{2-}$  en solution. L'augmentation de la concentration en potassium excède celle de la concentration en phosphore, ce qui est en désaccord avec la stœchiométrie de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ . Ce résultat peut-être expliqué en supposant une dissolution incongruente de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ou la précipitation simultanée d'un autre minéral phosphaté exempt de potassium. La précipitation de la cattiite  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  n'est détectée qu'à partir de 16 h par DRX. Il est possible que cette phase commence à se former avant 16 h, mais en quantité trop faible pour être détectée par cette technique.

⑤ Après 8 h : nouvelle diminution de [Mg], [P] et [K] expliquée par la précipitation de K-struvite et cattiite.

La Figure 66 compare l'évolution des concentrations en phosphore, potassium, magnésium et bore dans la solution au cours du temps pour les suspensions #5 ( $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L), #6 ( $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L), #7 ( $[B(OH)_3] = 10$  mmol/L), #8 ( $[B(OH)_3] = 20$  mmol/L) et #9 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L).

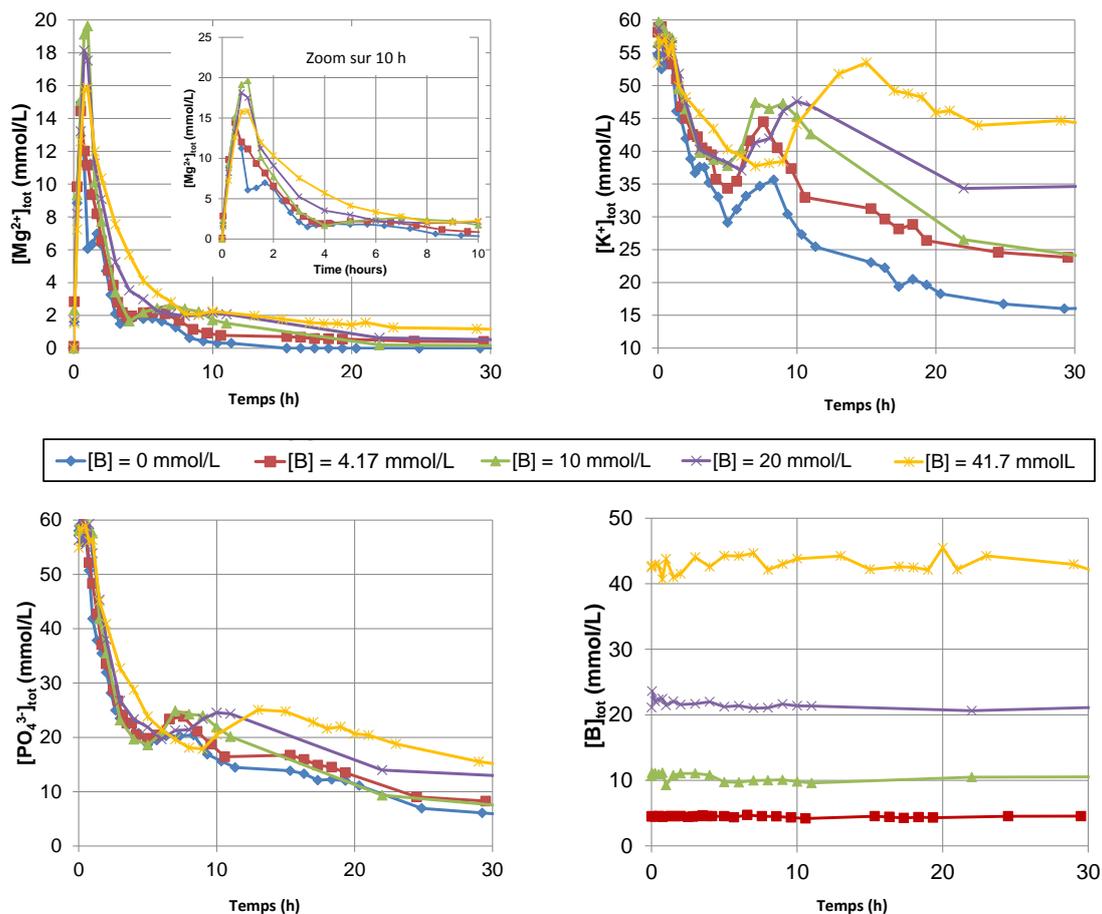


Figure 66 : Influence de la concentration initiale en acide borique sur la composition chimique de la phase aqueuse de suspensions cimentaires #5 à #9 ( $e/c = 100$ ).

### *Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

Quelle que soit la concentration initiale en acide borique, la concentration en ions borate est constante tout au long de l'expérience, égale à sa valeur initiale. Par ailleurs, la dissolution initiale du MgO ne semble pas influencée par la présence d'acide borique : pendant les 30 premières minutes, la concentration en ions  $Mg^{2+}$  est identique dans l'ensemble des suspensions cimentaires. Cependant, des différences sont observées à plus long terme. En présence d'acide borique, la concentration en ions  $Mg^{2+}$  atteint en début d'hydratation (étape ①) une valeur plus élevée, puis elle diminue plus lentement. Cette concentration est régie par deux processus concurrents : la dissolution du MgO (qui libère des ions  $Mg^{2+}$  en solution), et la précipitation de  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  et  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  (qui consomme les ions  $Mg^{2+}$  en solution). Puisque la dissolution du MgO ne semble pas être affectée par la présence d'acide borique, c'est donc la précipitation des hydrates qui doit l'être. Les thermogrammes aux échéances de 50 min et 1 h 30 min (Annexe D.2.1) confirment que la quantité d'hydrates précipités est plus faible dans les suspensions contenant de l'acide borique que dans celle de référence (suspension #5). Pendant cette période, des concentrations plus élevées en ions phosphate et potassium ont aussi été mesurées en solution.

De plus, l'augmentation transitoire des concentrations en ions  $HPO_4^{2-}$  et  $K^+$  dans l'étape ④ est retardée en présence d'acide borique, mais elle est ensuite plus importante. Ces concentrations dépendent de la vitesse de dissolution de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  et des vitesses de précipitations de la K-struvite et de la cattiite. L'accumulation des ions en solution traduit une dissolution plus rapide de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ , ou plus probablement, une précipitation plus lente de la K-struvite et la cattiite. La première hypothèse est en effet contredite par l'analyse Rietveld des fractions solides, montrant une plus faible consommation de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  dans la suspension #9 que dans la suspension #5. Enfin, après 20 h, il est aussi intéressant de remarquer que la concentration résiduelle en ions potassium, et de façon moins marquée les concentrations en ions phosphate et magnésium, ont tendance à augmenter lorsque la concentration en acide borique augmente.

En résumé, la présence d'acide borique dans une suspension de ciment phospho-magnésien retarde l'hydratation. Aucun composé boraté cristallisé n'est observé par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique, les ions borate restent en solution tout au long de l'expérience quelle que soit la concentration initiale en acide borique. L'acide borique semble affecter la précipitation des hydrates plutôt que la dissolution des réactifs. Le pH évolue plus lentement en présence d'acide borique.

### **2.3. Discussion sur le rôle de l'acide borique dans la suspension cimentaire**

Le suivi de la conductivité électrique (Figure 59-a) et l'analyse de la concentration en ions  $Mg^{2+}$  dans la solution au jeune âge (Figure 65) ont montré que la vitesse initiale de dissolution du MgO n'est pas affectée par la concentration en acide borique. En parallèle, la dissolution du  $KH_2PO_4$  sous agitation constante a été étudiée pour des concentrations croissantes en acide borique (de 0 à 41.7 mmol/L). Dans tous les cas, la conductivité électrique de la solution augmente rapidement et atteint un plateau après quelques minutes, correspondant à la dissolution complète du  $KH_2PO_4$ . Ainsi, le retard engendré par l'acide borique sur l'hydratation de la suspension cimentaire de ciment phospho-magnésien ne peut pas être expliqué par une dissolution plus lente des réactifs (MgO et  $KH_2PO_4$ ).

De la même manière, l'hypothèse du retard lié à la précipitation de lünebergite :  $(Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O)$  [116], ou à l'adsorption de  $B(OH)_3$  ou  $B(OH)_4^-$  à la surface des grains de MgO [39] peut être écartée. La concentration totale en bore dans la solution reste en effet constante et égale à sa valeur initiale au cours de l'hydratation. De plus, la lünebergite n'a pas été observée par diffraction des rayons X.

L'acide borique semble donc retarder la précipitation des hydrates, directement ou indirectement, en stabilisant le magnésium en solution, ce qui expliquerait les concentrations plus élevées observées expérimentalement. Soudée [29] suppose la formation du complexe  $[MgB(OH)_4^+]$ . Sa constante de formation a été mesurée par plusieurs auteurs [168-170] ( $\log(K) = -7.35$ ,  $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1$  bar). La spéciation des solutions issues des suspensions #6 et #9 a été calculée après 30 min et 1 h respectivement, lorsque la concentration en magnésium en solution est maximale. Pour cela, le logiciel Chess a été utilisé avec une base de données enrichie en y ajoutant les espèces boratées aqueuses ainsi que les minéraux phosphatés d'intérêt pour notre étude (Annexe C.2, Tableau C.2.1). Dans les deux cas, la concentration calculée du complexe  $[MgB(OH)_4^+]$  est négligeable (1.9  $\mu mol/L$  pour le système #6, 26  $\mu mol/L$  pour le système #9) (Tableau 28). Ainsi, le complexe  $[MgB(OH)_4^+]$  ne semble pas jouer un rôle clé dans ces systèmes.

*Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

**Tableau 28 : Calcul thermodynamique de la composition de la solution pour des suspensions #6 et #9 après 30 min et 1 h d'hydratation respectivement.**

	<b>Suspension #6</b>	<b>Suspension #9</b>
<b>Concentrations totales mesurées expérimentalement</b>	[Mg] = 14.4 mmol/L [P] = 58.3 mmol/L [K] = 57.4 mmol/L [B] = 4.17 mmol/L pH 6.7	[Mg] = 18.8 mmol/L [P] = 56.3 mmol/L [K] = 56.6 mmol/L [B] = 41.7 mmol/L pH 6.8
<b>Spéciation calculée</b>	[K <sup>+</sup> ] = 52.8 mmol/L [H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 27.2 mmol/L [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 15.8 mmol/L [MgHPO <sub>4</sub> ] = 8.7 mmol/L [Mg <sup>2+</sup> ] = 4.3 mmol/L [B(OH) <sub>3aq</sub> ] = 4.1 mmol/L [KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] = 2.6 mmol/L [KHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 2.0 mmol/L [MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 0.7 mmol/L [MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.5 mmol/L [MgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 0.1 mmol/L [MgB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 1.9x10 <sup>-3</sup> mmol/L	[K <sup>+</sup> ] = 52.3 mmol/L [B(OH) <sub>3aq</sub> ] = 41.4 mmol/L [H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 22.2 mmol/L [HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 17.8 mmol/L [MgHPO <sub>4</sub> ] = 9.9 mmol/L [Mg <sup>2+</sup> ] = 4.4 mmol/L [KHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 2.2 mmol/L [KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] = 2.1 mmol/L [MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.7 mmol/L [MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 0.6 mmol/L [B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 0.2 mmol/L [MgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] = 0.2 mmol/L [MgB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 2.6x10 <sup>-2</sup> mmol/L

L'ajout d'acide borique dans la solution ne retarde pas seulement la précipitation des hydrates du ciment, mais est aussi susceptible de modifier la quantité et la nature des phases finales qui précipitent. L'augmentation de la concentration en acide borique favorise la précipitation de la cattite plutôt que celle de la K-struvite. Elle augmente aussi la concentration résiduelle en ions potassium et magnésium (dans une moindre mesure) dans la solution. Cela peut s'expliquer simplement par le fait que le système s'équilibre pour respecter l'électroneutralité de la solution. Lorsque le pH est proche de 10, l'acide borique est principalement sous la forme B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ces charges négatives ont besoin d'être compensées par la présence de cations dans la solution. Les calculs thermodynamiques ont par exemple montré que :

- pour un pH égal à 9.6, avec [P]<sub>tot</sub> = 9.04 mmol/L, [Mg]<sub>tot</sub> = 0.43 mmol/L, [B]<sub>tot</sub> = 4.17 mmol/L (valeurs mesurées expérimentalement à 24 h sur la suspension #6), l'électroneutralité de la solution implique : [K]<sub>tot</sub> = 21.1 mmol/L.
- pour un pH égal à 8.7, avec [P]<sub>tot</sub> = 18.79 mmol/L, [Mg]<sub>tot</sub> = 1.26 mmol/L, [B]<sub>tot</sub> = 41.7 mmol/L (valeurs mesurées expérimentalement à 24 h sur la suspension #9), l'électroneutralité de la solution implique : [K]<sub>tot</sub> = 46.9 mmol/L.

### *Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

Ces valeurs calculées sont en assez bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement ( $24.5 \pm 1.5$  mmol/L pour la suspension #6,  $43.9 \pm 2.5$  mmol/L pour la suspension #9) en considérant l'incertitude de la mesure. L'augmentation de la concentration du potassium en solution en présence d'acide borique pourrait expliquer pourquoi la précipitation de la cattite, un hydrate sans potassium, est favorisée en fin de réaction.

Une expérience complémentaire (suspension #10) a été menée sur une suspension cimentaire (e/c = 100) contenant une concentration en acide borique encore plus importante ( $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L).

L'analyse de la fraction solide par diffraction des rayons X (Figure 67) montre que seuls deux hydrates cristallisés exempts de potassium précipitent :

- la phosphorösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ) à 17 h,
- la lünebergite ( $Mg_3B_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ ) à partir de 24 h.

La fraction de MgO non consommé reste importante en fin d'essai.

L'analyse de la composition de la fraction aqueuse par ICP-AES apporte des informations complémentaires (Figure 68).

- Jusqu'à 8 h, les concentrations en potassium, phosphate et bore restent constantes en solution. Seule la concentration en magnésium et le pH augmentent, témoignant d'une dissolution du MgO.
- A partir de 8 h, les concentrations en potassium et phosphate diminuent. Une faible diminution de la concentration en bore est également mise en évidence entre les échéances de 8 h et 24 h. Ces résultats peuvent être expliqués par la précipitation de phosphorösslerite et de lünebergite précédemment mise en évidence.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

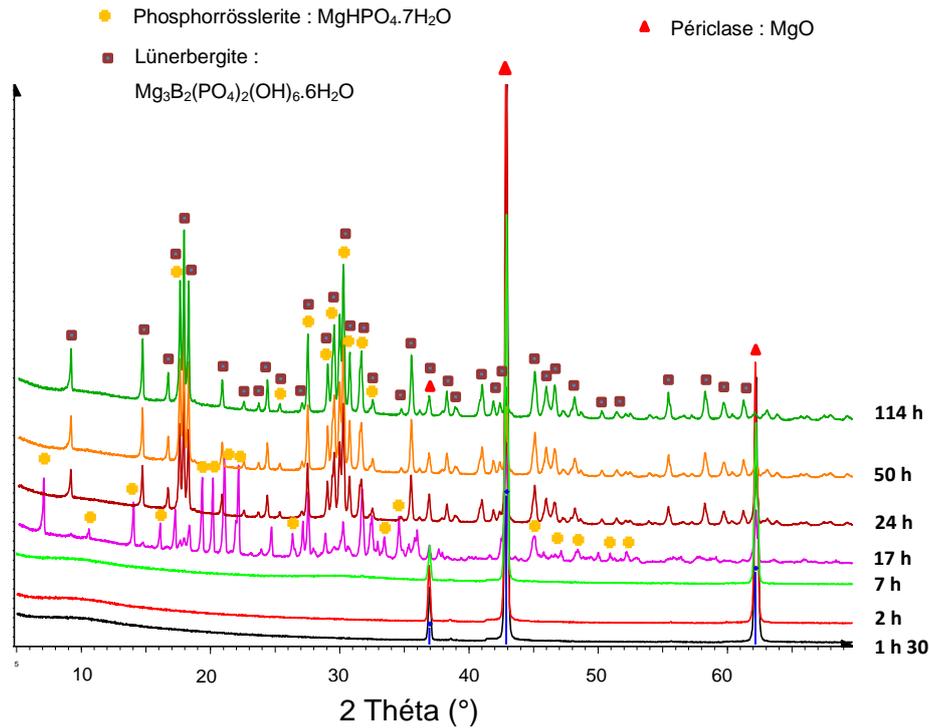


Figure 67 : *Diffractionnogrammes de la fraction solide de la suspension #10 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B] = 417$  mmol/L), de 1 h 30 à 114 h.*

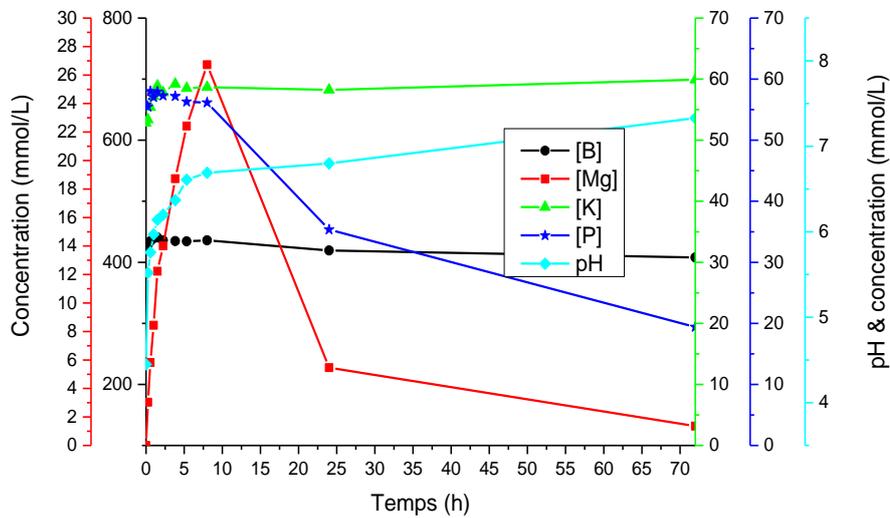


Figure 68 : *Evolution de la composition de la fraction aqueuse et du pH de la suspension #10 au cours de l'hydratation ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L), de 0 min à 72 h.*

Il est à noter que les ions potassium ne sont pas consommés dans la solution. Le pH, égal à 7.4 en fin d'expérience, est moins élevé que dans les essais précédents. A un tel pH, la fraction de bore sous forme  $B(OH)_4^-$  est très faible. En revanche, du fait de la concentration élevée en bore, les anions polymériques deviennent non négligeables (en particulier le

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

trimère  $B_3O_3(OH)_4^-$  (Figure 69). L'électroneutralité implique donc la présence de cations en solution qui sont, de façon très majoritaire, les ions potassium. Un calcul d'électroneutralité réalisé à l'aide du logiciel Chess montre que si les concentrations totales en bore, magnésium et phosphate sont respectivement de 366 mmol/L, 1.2 mmol/L et 17.4 mmol/L (concentrations mesurées en fin d'essai), et le pH égal à 7.3, la concentration théorique en potassium nécessaire pour assurer l'électroneutralité est de 61 mmol/L, valeur en bon accord avec la mesure (58 mmol/L) compte-tenu des erreurs expérimentales.

Le potassium reste donc en totalité dissous dans la solution et aucun minéral incluant du potassium ( $K$ -struvite,  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ ) ne précipite dans ces conditions.

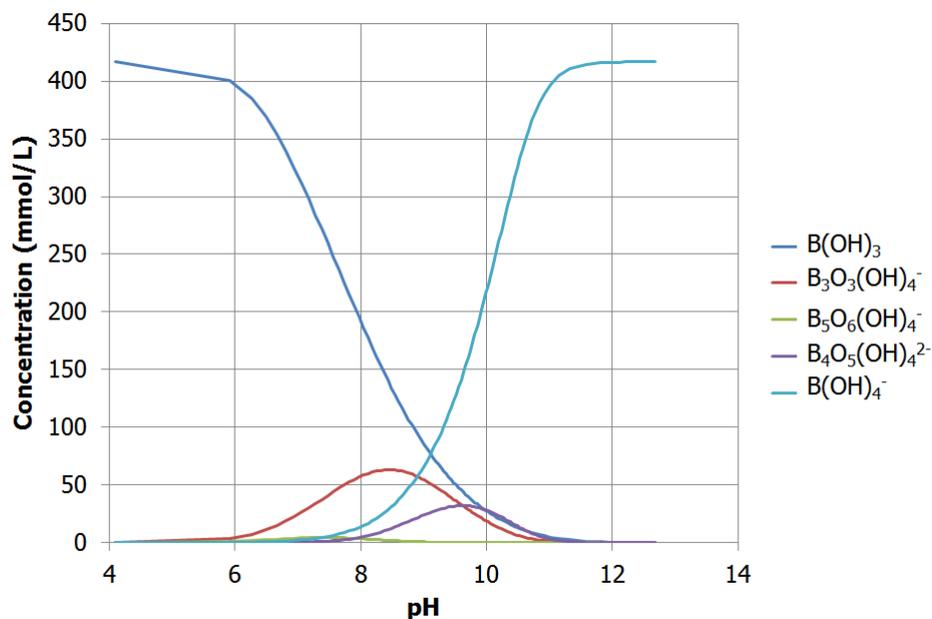


Figure 69 : Calcul de la spéciation du bore en fonction du pH de la solution ( $[B]_{total} = 417\text{mmol/L}$ ).

En résumé, cette première étude du retard induit par l'acide borique sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien en suspension diluée ( $e/c = 100$ ) nous permet de dégager les conclusions suivantes.

- Pour une concentration en acide borique jusqu'à 41.7 mmol/L et un rapport massique  $B(OH)_3/(MgO + KH_2PO_4)$  jusqu'à 25.8 %, l'acide borique reste dissous en solution. Le retard qu'il engendre augmente avec sa concentration initiale. Les hypothèses d'un retard de la dissolution de  $MgO$  par adsorption de l'acide borique [39] ou précipitation d'une couche « colmatante » (phase amorphe ou lünebergite :  $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$  [116]) peuvent être écartées. De même, l'acide borique ne retarde pas la dissolution initiale du dihydrogénophosphate de potassium. En revanche, il ralentit la précipitation des hydrates. Il ne peut être exclu qu'un complexe stabilisant le magnésium en solution soit impliqué dans le retard. Cependant, il est peu plausible que le complexe  $[MgB(OH)_4]^+$  joue un rôle majeur du fait des très faibles concentrations formées.

- L'acide borique modifie également la composition du ciment hydraté. En milieu neutre ou basique, l'acide borique passe sous forme anionique ( $B(OH)_4^-$ , polyborates). Ces charges négatives sont compensées par une augmentation de la concentration des cations, et plus particulièrement du potassium, ce qui tend à favoriser la formation de la cattite au détriment de la K-struvite en fin de réaction. L'augmentation (plus faible) de la concentration du magnésium en solution pour assurer l'électroneutralité pourrait également expliquer pourquoi la formation de la K-struvite est retardée.
- A très forte concentration en acide borique (417 mmol/L – correspondant à un rapport massique  $B(OH)_3/(MgO + KH_2PO_4)$  de 258 %, le potassium reste dissous en solution. En conséquence, la phosphorésslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ) précipite initialement et est ensuite déstabilisée au profit de la lünebergite lorsque le pH augmente.

### 3. Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une pâte de ciment

L'hydratation de cinq pâtes de ciment phospho-magnésien (pâtes #3, #12, #13, #14 et #15,  $e/c = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 0, 4.17, 41.7, 208$  ou  $417$  mmol/L) a été étudiée en suivant l'évolution de sa conductivité électrique au cours du temps. Des arrêts d'hydratation ont été effectués à des échéances caractéristiques afin de comprendre l'effet retard des ions borate sur les différentes étapes de l'hydratation. Le solide obtenu a été caractérisé à l'aide d'un ensemble de techniques : diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), résonance magnétique nucléaire du  $^{31}P$  et  $^{11}B$  (RMN-MAS). En complément, la solution interstitielle a été extraite par pressage (cf. ch. II-1.2.5). Son pH a alors été mesuré et sa composition a été analysée par ICP-AES.

#### 3.1. Influence de l'acide borique sur la dissolution des réactifs

La dissolution de 77.1 g de  $KH_2PO_4$  a été étudiée dans l'eau (100 mL) en présence de différentes concentrations en acide borique : 0 mmol/L ( $pH_{initial} = 6.2$ ), 4.17 mmol/L ( $pH_{initial} = 5.8$ ), 41.7 mmol/L ( $pH_{initial} = 5.1$ ), 417 mmol/L ( $pH_{initial} = 4.0$ ). La dissolution de 22.9 g de  $MgO$  a aussi été étudiée dans l'eau (100 mL) et dans une solution de  $KH_2PO_4$  (77.1 g de  $KH_2PO_4$  dans 100 mL d'eau,  $pH_{initial} = 4.2$ ) en présence des mêmes concentrations en acide borique.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

#### 3.1.1. Influence de la concentration en $H_3BO_3$ sur la dissolution de $KH_2PO_4$ dans l'eau

Le suivi de la conductivité électrique de la solution montre que la dissolution de  $KH_2PO_4$  est rapide. La conductivité tend, pour tous les systèmes étudiés, vers un plateau qui correspond à la limite de solubilité de  $KH_2PO_4$  (Figure 70). Comme dans le cas de la suspension cimentaire (Figure 58), la concentration en acide borique ne semble pas avoir un effet important sur la dissolution de  $KH_2PO_4$ .

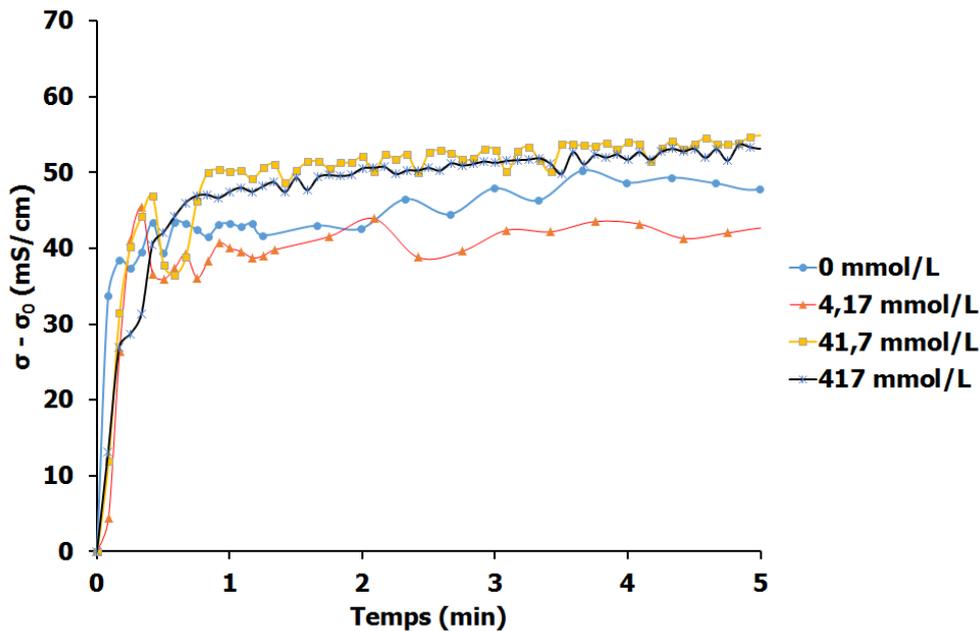
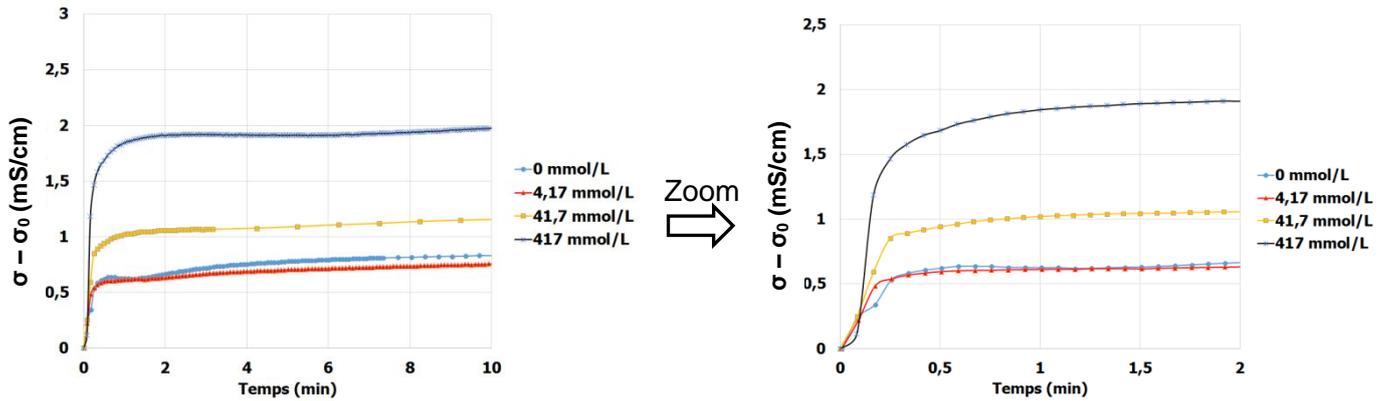


Figure 70 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de  $KH_2PO_4$  dans l'eau en fonction du temps (77.1 g de  $KH_2PO_4$  dans 100 mL d'eau). ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de  $KH_2PO_4$ .

#### 3.1.2. Influence de la concentration en $H_3BO_3$ sur la dissolution de $MgO$ dans l'eau

La dissolution de  $MgO$  (22.9 g) dans l'eau (100 mL) en absence et en présence d'acide borique (0 à 417 mmol/L) a été suivie par des mesures de conductivité (Figure 71).

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )



**Figure 71 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de MgO dans l'eau (22.9 g de MgO dans 100 mL d'eau). ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de MgO.**

La Figure 71 montre que la conductivité augmente rapidement et qu'elle atteint son maximum dans les 30 minutes après l'ajout de MgO. Par ailleurs, la conductivité de la suspension obtenue augmente avec la concentration en acide borique. Afin d'expliquer cette observation, la dissolution de MgO (22.9 g) dans l'eau (100 mL) en absence et en présence d'acide borique (0 à 417 mmol/L) a été simulée thermodynamiquement en utilisant le logiciel Chess. Les résultats obtenus lorsque la solution est à l'équilibre sont répertoriés dans le Tableau 29.

*Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

**Tableau 29 : Calcul thermodynamique de la composition de la solution à l'équilibre pour des suspensions suite à la dissolution de MgO (22.9 g) dans l'eau (100 mL) en présence ou en absence d'acide borique (0 à 417 mmol/L).**

Suspension	Spéciation calculée	
<b>22.9 g MgO</b> <b>100 mL d'eau</b> <b>[B(OH)<sub>3</sub>] = 0 mmol/L</b>	$[OH^-] = 0.16 \text{ mmol/L}$ $[Mg^{2+}] = 79.38 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[Mg(OH)^+] = 4.43 \text{ } \mu\text{mol/L}$	Précipitation de brucite $[Mg(OH)_2] = 5.55 \text{ mol/L}$ pH 10.2
<b>22.9 g MgO</b> <b>100 mL d'eau</b> <b>[B(OH)<sub>3</sub>] = 4.17 mmol/L</b>	$[OH^-] = 46.6 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[Mg^{2+}] = 1.34 \text{ mmol/L}$ $[Mg(OH)^+] = 17.2 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[MgB(OH)_4^+] = 0.23 \text{ mmol/L}$ $[B(OH)_3]_{\text{aq}} = 1.06 \text{ mmol/L}$ $[B(OH)_4^-] = 2.88 \text{ mmol/L}$ $[B_3O_3(OH)_4^-] = 0.36 \text{ } \mu\text{mol/L}$	Précipitation de brucite $[Mg(OH)_2] = 5.55 \text{ mol/L}$ pH 9.6
<b>22.9 g MgO</b> <b>100 mL d'eau</b> <b>[B(OH)<sub>3</sub>] = 41.7 mmol/L</b>	$[OH^-] = 26.0 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[Mg^{2+}] = 7.32 \text{ mmol/L}$ $[Mg(OH)^+] = 36.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[MgB(OH)_4^+] = 6.31 \text{ mmol/L}$ $[B(OH)_3]_{\text{aq}} = 13.50 \text{ mmol/L}$ $[B(OH)_4^-] = 20.46 \text{ mmol/L}$ $[B_3O_3(OH)_4^-] = 0.42 \text{ mmol/L}$ $[B_5O_6(OH)_4^-] = 0.13 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[B_4O_5(OH)_4^{2-}] = 43.8 \text{ mmol/L}$	Précipitation de brucite $[Mg(OH)_2] = 5.54 \text{ mol/L}$ pH 9.35
<b>22.9 g MgO</b> <b>100 mL d'eau</b> <b>[B(OH)<sub>3</sub>] = 417 mmol/L</b>	$[OH^-] = 16.6 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[Mg^{2+}] = 40.6 \text{ mmol/L}$ $[Mg(OH)^+] = 75.8 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[MgB(OH)_4^+] = 69.8 \text{ mmol/L}$ $[B(OH)_3]_{\text{aq}} = 72.6 \text{ mmol/L}$ $[B(OH)_4^-] = 70.1 \text{ mmol/L}$ $[B_3O_3(OH)_4^-] = 41.5 \text{ mmol/L}$ $[B_5O_6(OH)_4^-] = 0.36 \text{ } \mu\text{mol/L}$ $[B_4O_5(OH)_4^{2-}] = 19.5 \text{ mmol/L}$	Précipitation de brucite $[Mg(OH)_2] = 5.54 \text{ mol/L}$ pH 9.1

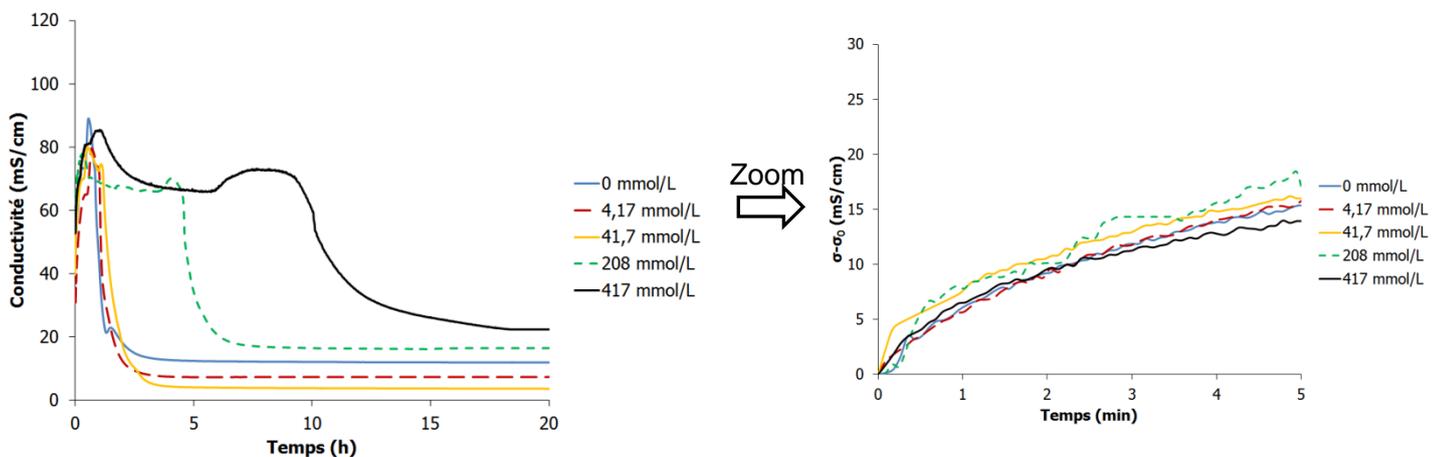
Les calculs thermodynamiques montrent que plus la concentration en acide borique augmente, plus le pH final de la suspension à l'équilibre est bas, et plus les concentrations d'ions polyborate et de magnésium (sous les formes  $Mg^{2+}$ ,  $Mg(OH)^+$ ,  $[MgB(OH)_4^+]$ ) sont élevées.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

Ainsi, l'augmentation de la conductivité avec la concentration en acide borique peut être expliquée par l'augmentation des concentrations en magnésium et en polyborate dans la solution. Les espèces boratées présentes en solution contribuent à augmenter la concentration du magnésium en solution.

#### 3.1.3. Influence de la concentration en $H_3BO_3$ sur la dissolution de $MgO$ dans une solution de $KH_2PO_4$ .

La Figure 72 présente l'évolution de la conductivité électrique de suspensions de  $KH_2PO_4$  et  $B(OH)_3$  auxquelles est ajouté de l'oxyde de magnésium.



**Figure 72 : Influence de la concentration initiale en acide borique ( $H_3BO_3$ ) sur la dissolution de  $MgO$  dans une solution de  $KH_2PO_4$  pour les systèmes #3, #12, #13, #14 et #15 ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3]$  variable de 0 à 417 mmol/L. ( $\sigma - \sigma_0$ ) représente la conductivité électrique, corrigée par rapport à sa valeur initiale avant l'ajout de  $MgO$ .**

Un zoom sur les premières minutes montre que la vitesse initiale de dissolution de  $MgO$  dans la suspension de  $KH_2PO_4$  ( $pH_{initial} \sim 4.2$ ) n'est pas influencée par la concentration initiale en acide borique. En revanche, à plus long terme, un retard est observé, d'autant plus important que la concentration en acide borique est élevée. Une concentration de 417 mmol/L en  $H_3BO_3$  permet aisément de distinguer les différentes étapes de l'hydratation, la prise Vicat du matériau ayant lieu aux alentours de 9 h 30 min dans ce cas.

Comme dans le cas d'une suspension cimentaire, l'acide borique ne semble pas influencer la dissolution de  $MgO$ , ni celle du  $KH_2PO_4$  (paragraphe 3.1.1), mais plutôt la précipitation des hydrates.

### 3.2. Influence de l'acide borique sur l'hydratation d'une pâte de ciment {MgO, $KH_2PO_4$ , $H_2O$ , e/c = 1}

La minéralogie et la composition de la solution de trois pâtes de ciment #3, #13 et #15 (0 mmol/L  $H_3BO_3$ , 41.7 mmol/L  $H_3BO_3$  et 417 mmol/L  $H_3BO_3$ ) ont été comparées afin de comprendre l'influence de l'acide borique sur la formation des hydrates.

#### 3.2.1. Influence de l'acide borique sur l'évolution de la minéralogie

Les diffractogrammes obtenus sur les pâtes #13 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L, Figure 73) et #15 ( $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L, Figure 74) montrent que les mêmes phases se forment dans les deux matériaux :  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  et la K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ). En revanche, leurs échéances de formation diffèrent.

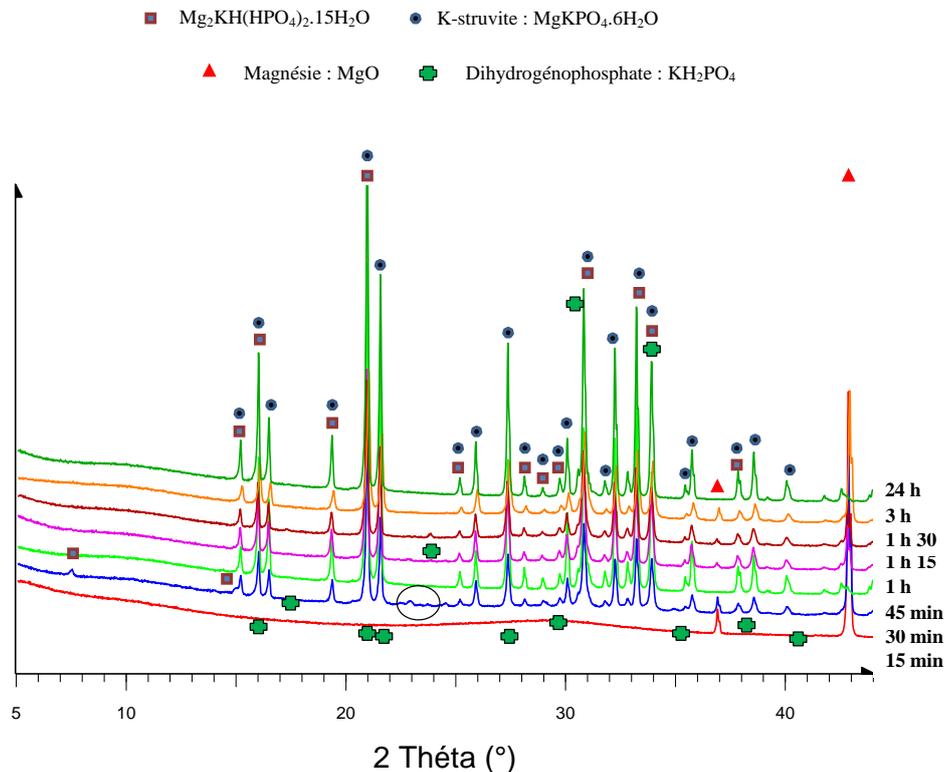
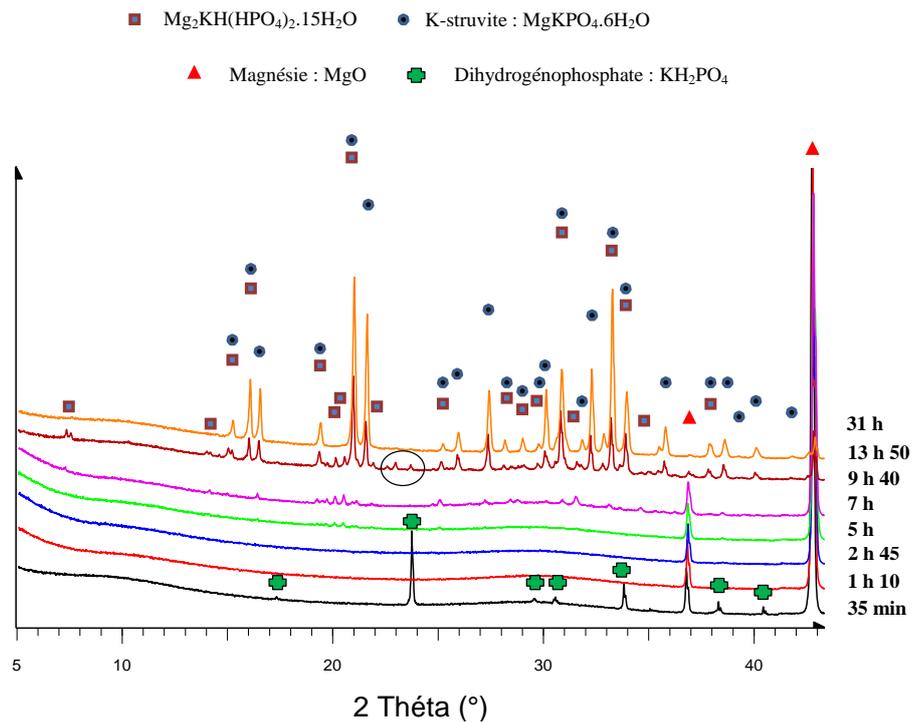


Figure 73 : Diffractogrammes de la fraction solide de la pâte #13 à différentes échéances de l'hydratation (e/c = 1, Mg/P = 1,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L), de 15 min à 24 h.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

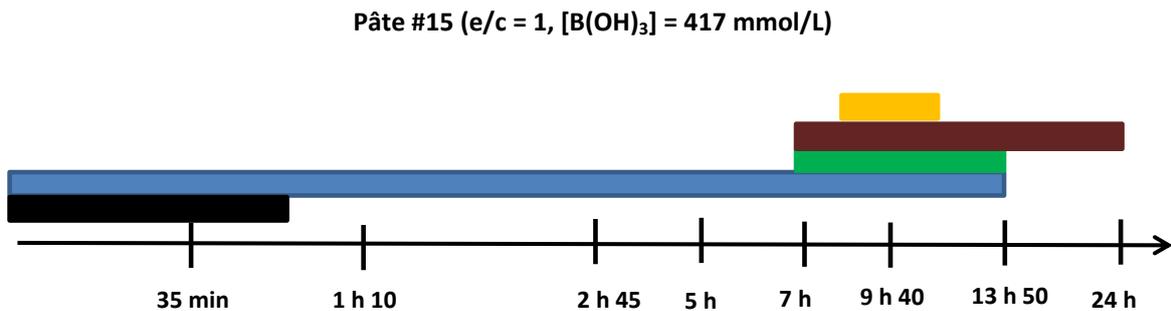
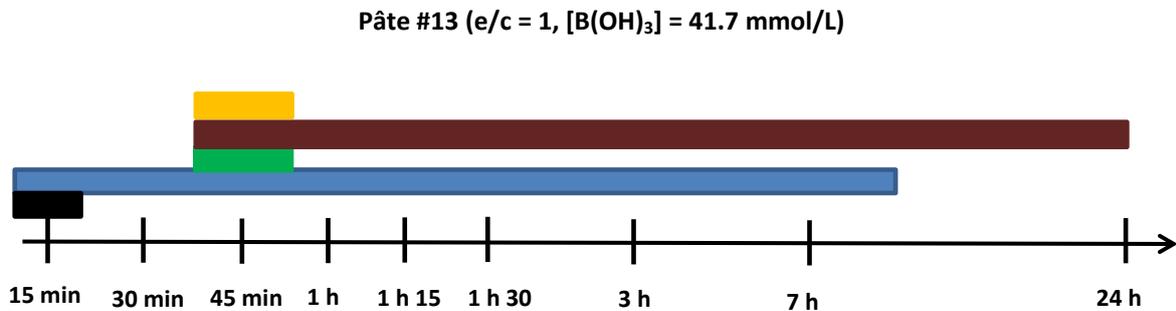
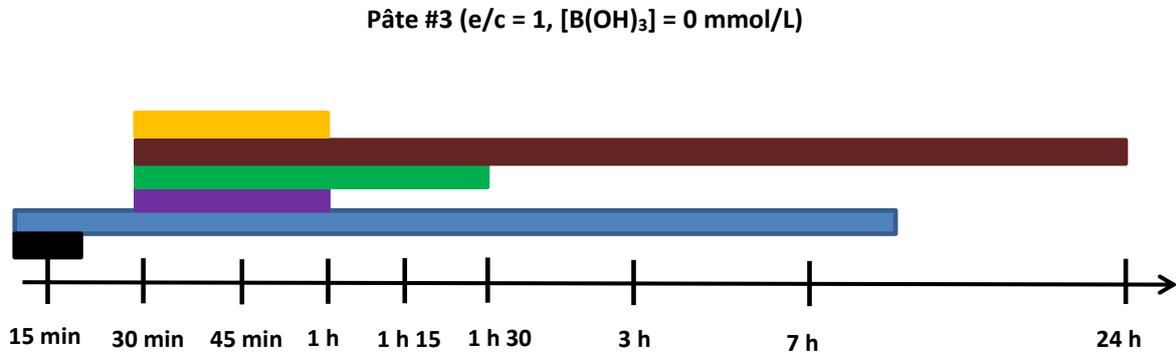


**Figure 74 : Diffractogrammes de la fraction solide de la pâte #15 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L), de 35 min à 31 h.**

- L'hydrate transitoire  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  se forme après 45 min (pâte # 13,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) ou 7 h (pâte # 15,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L), contre 30 min pour la pâte de référence (pâte # 3,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L). De la même manière, il disparaît après 13 h 50 min (pâte # 15,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L), contre 1 h 30 min pour la référence.
- La K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) précipite après 45 min (pâte # 13,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) ou 9 h 40 min (pâte # 15,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) au lieu de 30 min pour la pâte de référence.

La Figure 75 récapitulant la minéralogie des trois pâtes : #3, #13 et #15 met en évidence l'effet retardateur de l'acide borique sur la formation des hydrates.

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )



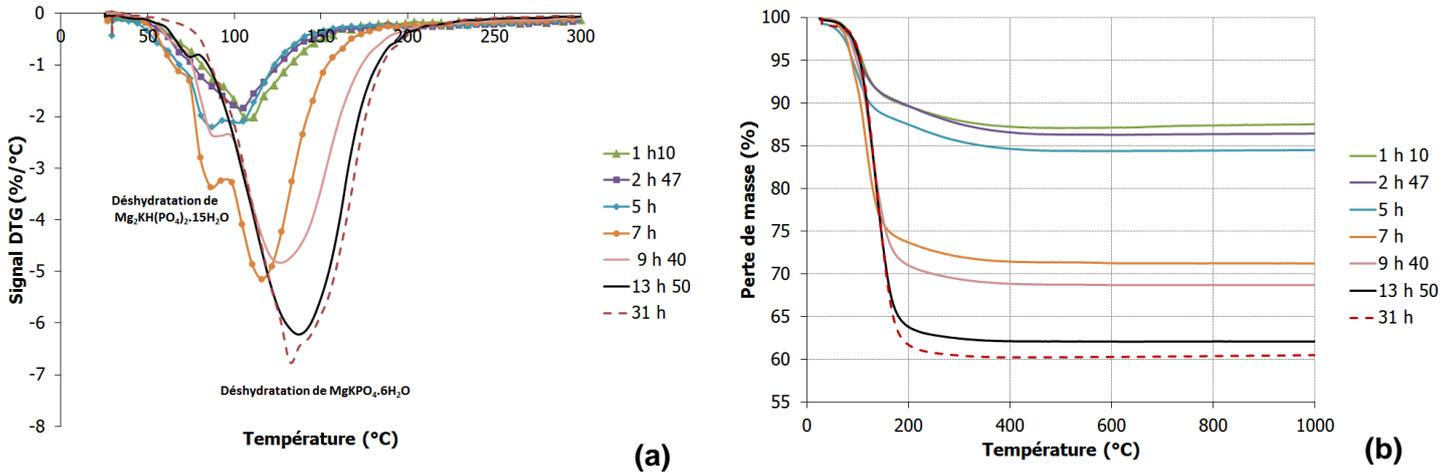
**Figure 75 : Influence de la concentration en acide borique sur l'évolution minéralogique déterminée par DRX de trois pâtes cimentaires ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ) : #3  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L, # 13  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L et # 15,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L.**

Notons également l'absence de phosphorösslerite ( $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ) en début de réaction, contrairement à la référence sans bore. Deux bosses observées dans les plages angulaires  $[2\theta = 5 - 15^\circ]$  et  $[2\theta = 25 - 35^\circ]$  pourraient témoigner de la présence de composés amorphes. Enfin, des raies précédemment observées sur la pâte de référence restent non

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

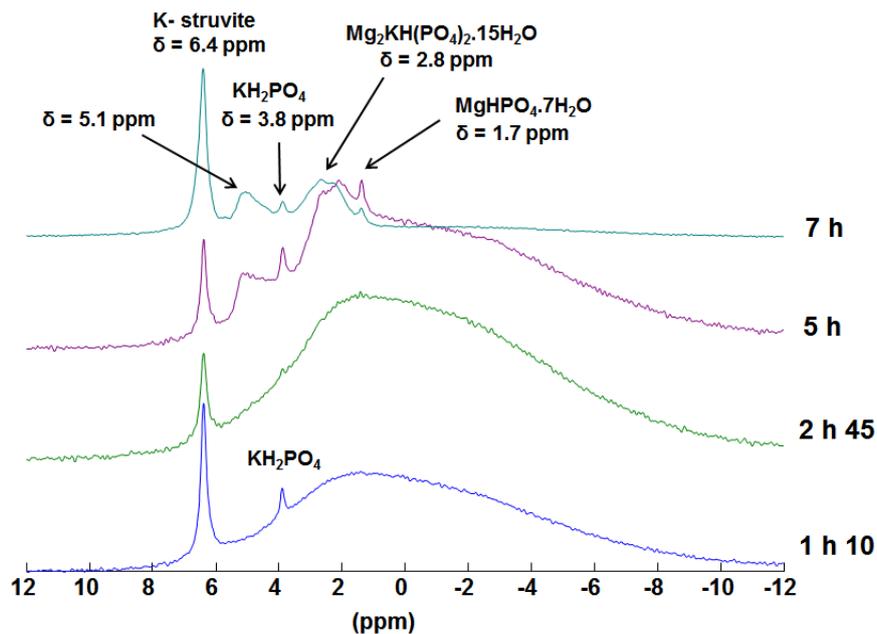
identifiées ( $2\theta = 22.1, 23.1$  et  $23.7^\circ$ ) aux échéances de 45 min (pâte # 13,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) et 9 h 40 (pâte # 15,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L).

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur la pâte #15 contenant 417 mmol/L d'acide borique (Figure 76) confirment l'existence de phases amorphes au début de l'hydratation, une partie de l'eau étant déjà liée aux échéances de 1 h 10 min et 2 h 45 min alors qu'aucun hydrate cristallisé n'est initialement détecté par diffraction des rayons X.



**Figure 76 : Thermogrammes de la fraction solide de la pâte # 15 ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) à différentes échéances d'hydratation, de 1 h 10 min à 31 h (a) et pertes de masse à ces échéances (b).**

Pour compléter cette première analyse, la pâte de ciment #15 ( $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) a été caractérisée par RMN du  $^{31}P$  (Figure 77 et Figure 78). Cette technique a l'avantage d'une grande sensibilité et elle permet la détection de phases mal cristallisées.



**Figure 77 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  de pâtes de ciment phospho-magnésien (pâte #15,  $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) âgées de 1 h 10 min et à 7 h.**

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

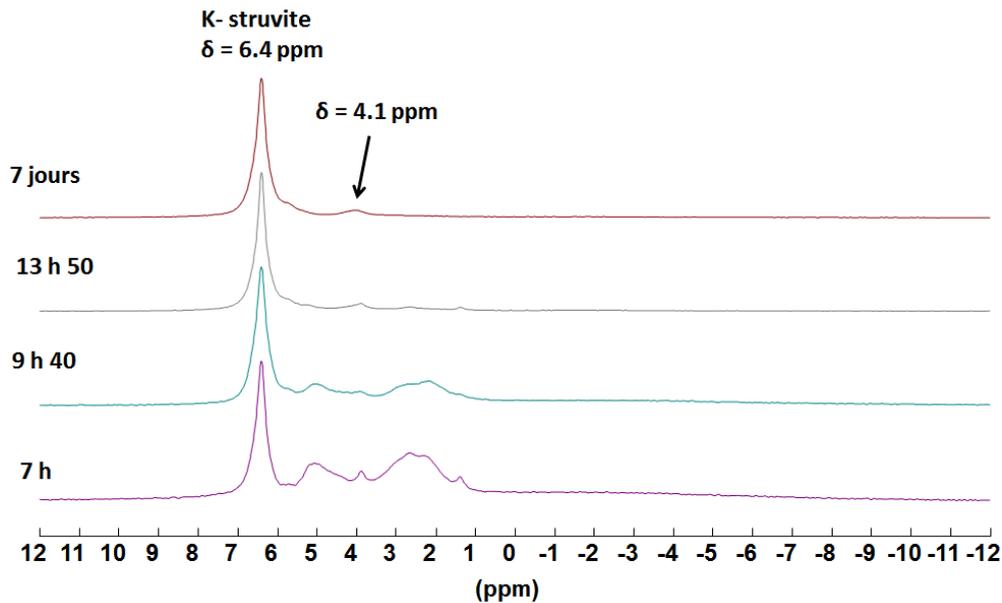


Figure 78 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  de pâtes de ciment phospho-magnésien (pâte #15, e/c = 1, Mg/P = 1,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) âgées de 7 h à 7 jours.

Les spectres obtenus montrent :

- la présence de  $KH_2PO_4$  résiduel jusqu'à l'échéance de 7 h ( $\delta = 3.8$  ppm) ;
- la précipitation de K-struvite dès l'échéance de 1 h 10 min ( $\delta = 6.4$  ppm), pouvant expliquer, au moins en partie, la présence d'eau liée observée par analyse thermogravimétrique à cette échéance (Figure 76) ;
- la formation en faible quantité de phosphorösslerite ( $\delta = 1.7$  ppm) aux échéances de 5 h et 7 h, non détectée par diffraction des rayons X (Figure 74) ;
- la précipitation de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  (pic large à  $\delta = 2.8$  ppm) aux échéances de 5 h (observée par analyse thermogravimétrique, Figure 76) et 7 h (observée par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique, Figure 74, Figure 76) ;
- la formation transitoire d'un composé amorphe à l'origine de la bosse allant de -10 ppm à 8 ppm, une gamme de déplacements chimiques caractéristique du phosphore sous la forme orthophosphate dans les verres phosphatés [171-173] ;
- une composante non identifiée, responsable du pic à  $\delta = 5.1$  ppm observé à 5 h et 7 h ;
- une composante observée en fin d'hydratation à  $\delta = 4.1$  ppm, pouvant correspondre à un phosphate de magnésium présent en faible quantité et/ou peu cristallisé du type  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ , comme la bobierrite  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  dont le déplacement chimique est compris entre 4 et 4.6 ppm [141].

Il est donc possible de compléter la description de l'évolution minéralogique de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L, Figure 79).

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

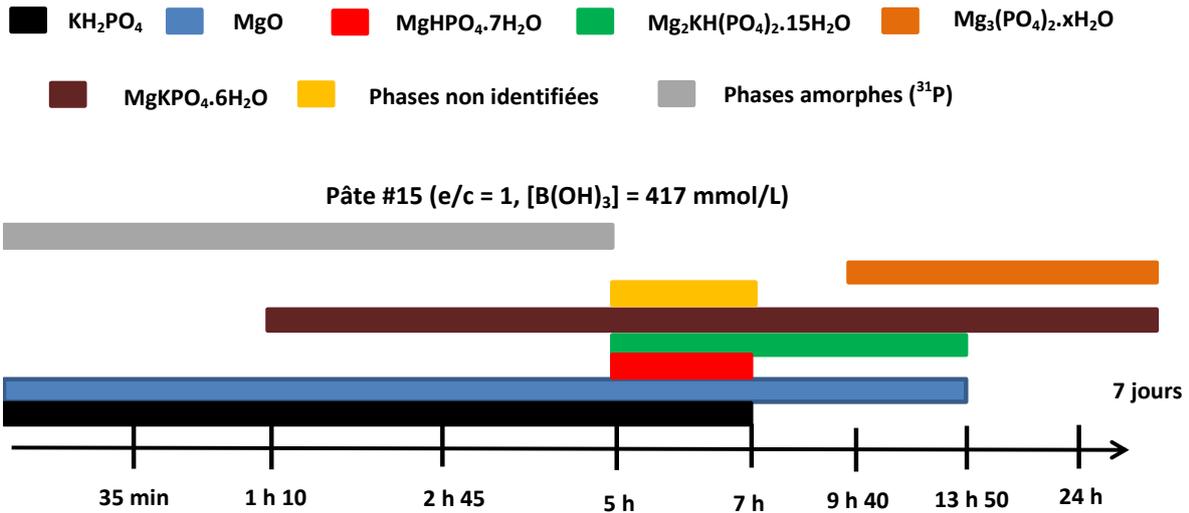
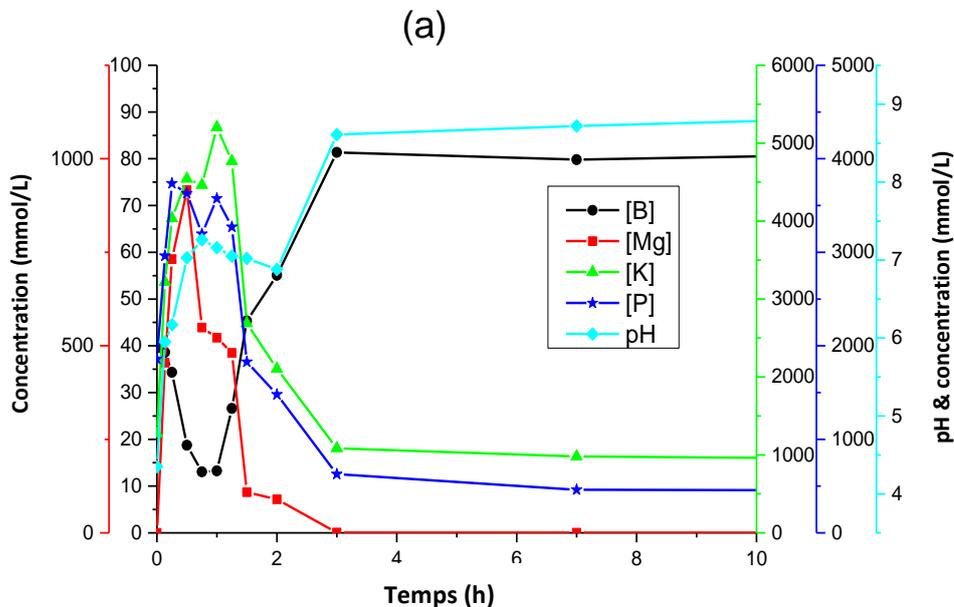


Figure 79 : Récapitulatif de l'évolution minéralogique de la pâte #15 (e/c = 1, Mg/P = 1,  $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) au cours de son hydratation, de 35 min à 7 jours.

#### 3.2.2. Influence de l'acide borique sur l'évolution de la composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle des pâtes de ciment #13 ( $[B(OH)_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ) et #15 ( $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) a été déterminée en complément de leur minéralogie (Figure 80 et Figure 81).



Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

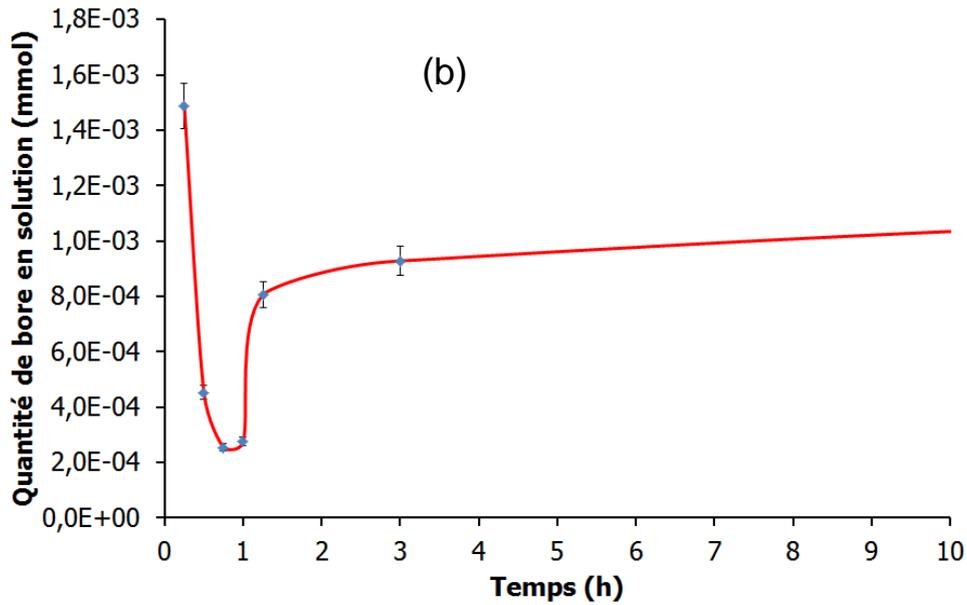
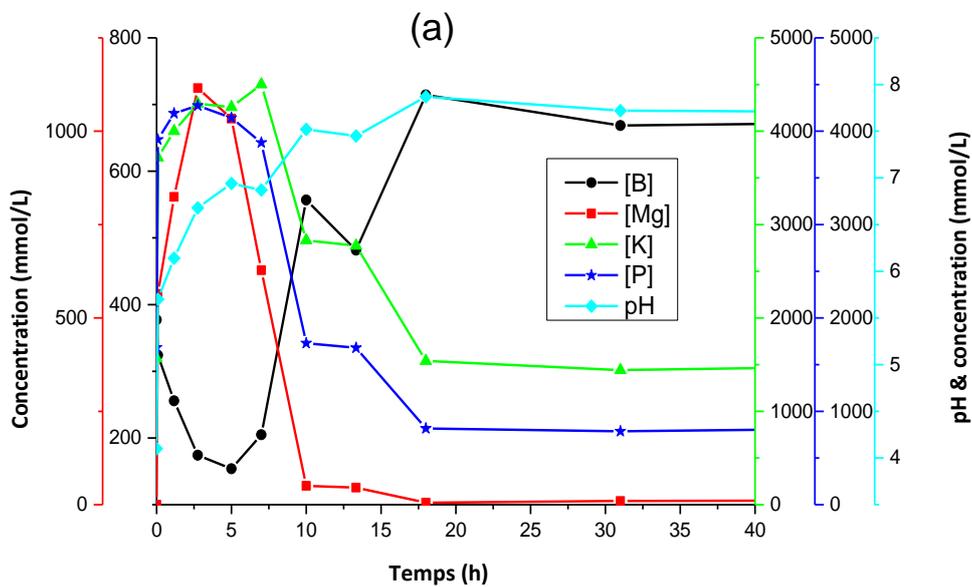
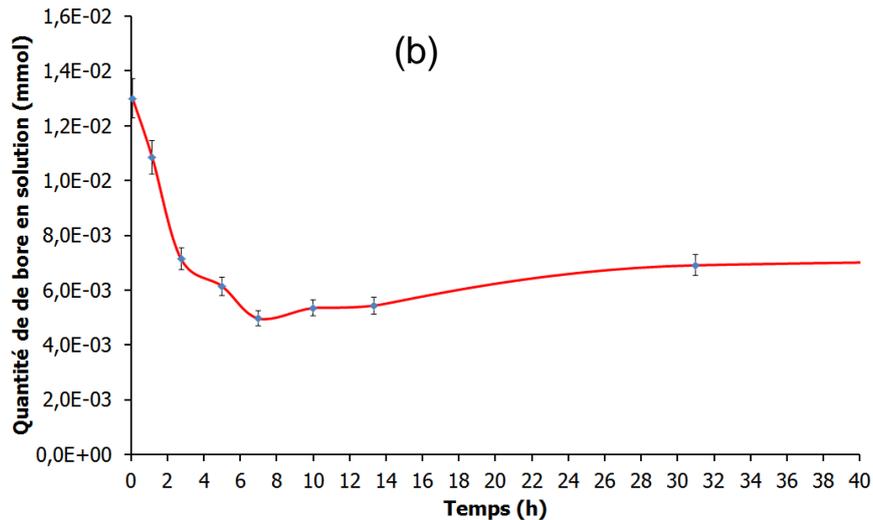


Figure 80 : Evolution de la composition chimique et du pH de la solution interstitielle pour la pâte #13 au cours de l'hydratation ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ) (a). Le nombre de moles de bore en solution est calculé en soustrayant la quantité d'eau présente dans les hydrates, déterminée par analyse thermogravimétrique à  $500^\circ\text{C}$ , à la quantité d'eau présente initialement pour 100 g d'échantillon (b).



### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )



**Figure 81 : Evolution de la composition chimique et du pH de la solution interstitielle pour la pâte #15 au cours de l'hydratation (e/c = 1, Mg/P = 1,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) (a). Le nombre de moles de bore en solution est calculé en soustrayant la quantité d'eau présente dans les hydrates, déterminée par analyse thermogravimétrique à 500°C, à la quantité d'eau présente initialement pour 100 g d'échantillon (b).**

Le bore est partiellement consommé au début de l'hydratation (de 0 à 1 h pour la pâte #13, de 0 à 5 h pour la pâte #15). Sa concentration augmente ensuite avant de se stabiliser après 3 h (pâte #13) ou 18 h (pâte # 15). L'augmentation de la concentration en bore est concomitante d'une chute des concentrations en phosphates et potassium (Figure 80-a, Figure 81-b). Celle-ci correspond à la précipitation massive des hydrates détectée par diffraction des rayons X ( $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  et K-struvite), entraînant la prise du matériau. La fin de prise Vicat intervient en effet entre 1 h 15 min et 1 h 30 min pour la pâte #13, et aux alentours de 9 h 30 min pour la pâte #15.

L'augmentation de la concentration en bore après 1 h (pâte #13) ou 5 h (pâte #15) peut-elle être simplement expliquée par une diminution du volume de solution porale par suite de l'accélération de l'hydratation ?

Pour répondre à cette question, nous avons estimé le volume de solution porale aux différentes échéances de caractérisation en soustrayant au volume de solution de gâchage le volume d'eau lié dans les hydrates (déterminé à partir de la perte de masse à 500°C mesurée par thermogravimétrie sur la fraction solide). Il est alors possible de tracer l'évolution du nombre de moles de bore dans la solution porale en fonction du temps pour 100 g de pâte (Figure 80-b, Figure 81-b).

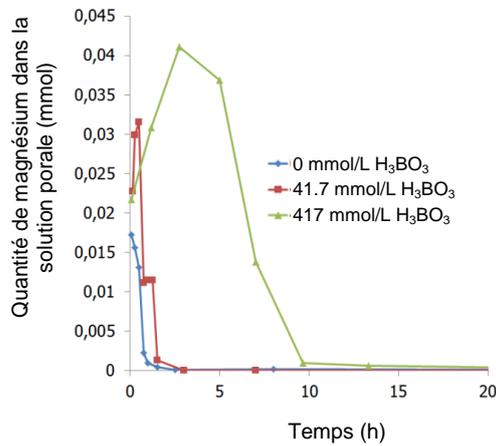
Il apparaît clairement que, dans le cas de la pâte #13 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L), la quantité de bore diminue d'abord, puis réaugmente, sans toutefois atteindre sa valeur initiale. Ce résultat indique donc une précipitation partielle du bore en début de réaction, la ou les phases formée(s) se redissolvant ensuite en partie lorsque le pH augmente.

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

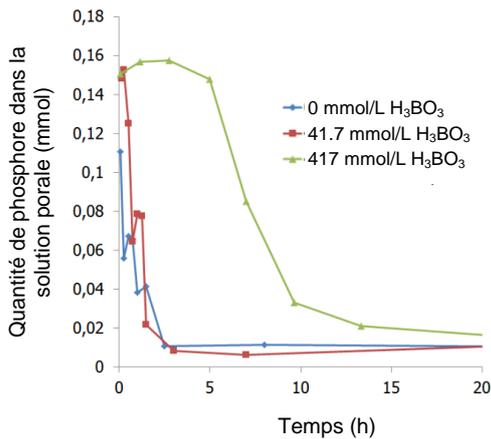
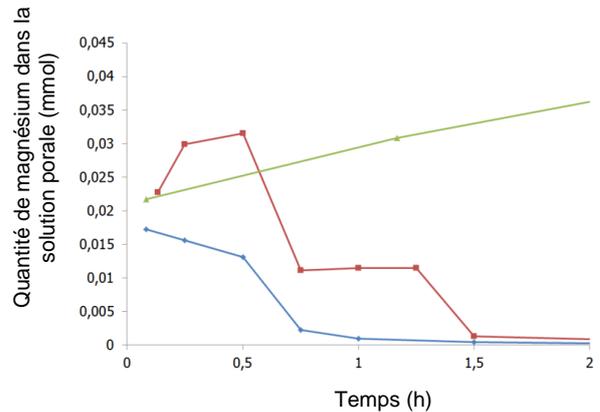
Dans le cas de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ), la réaugmentation de la quantité de bore en solution est moins marquée, ce qui est peut-être lié à l'augmentation plus faible du pH.

Les Figure 82-a, Figure 82-b et Figure 82-c comparent l'évolution du nombre de moles en solution pour les ions magnésium, potassium et phosphate au cours de l'hydratation en fonction de la concentration initiale en acide borique.

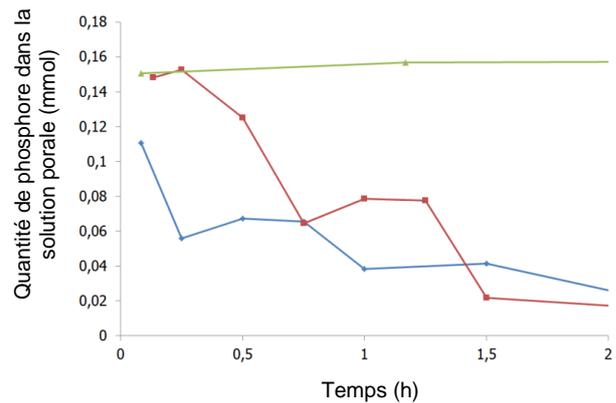
Lorsque la concentration initiale en bore augmente, la consommation des ions en solution est retardée, ce qui est cohérent avec le retard de prise observé et le retard dans la précipitation des hydrates mis en évidence par diffraction des rayons X. De plus, l'augmentation de la concentration initiale en acide borique accroît le nombre de moles d'ions magnésium, potassium et phosphates relâchés en solution avant la précipitation massive des hydrates.



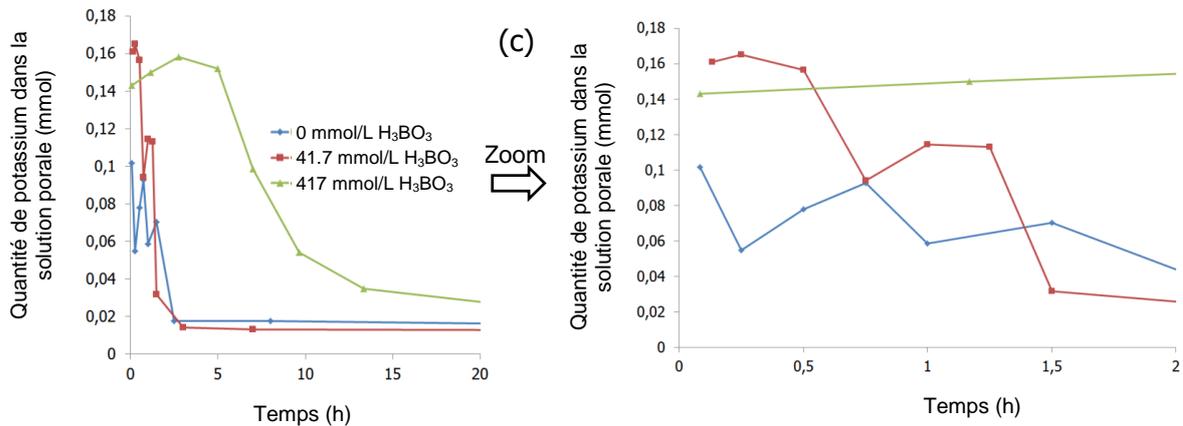
(a)  
Zoom  
⇒



(b)  
Zoom  
⇒



Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )



**Figure 82 : Evolution du nombre de moles de magnésium (a), phosphore (b) et potassium (c) dans la solution au cours de l'hydratation des pâtes ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ) : #3 ( $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L), #13 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L) et #15 ( $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L). Les nombres de mole sont calculés en soustrayant la quantité d'eau présente dans les hydrates, déterminée par analyse thermogravimétrique à  $500^\circ C$ , à la quantité d'eau présente initialement pour 100 g d'échantillon.**

En résumé, l'acide borique retarde également l'hydratation du ciment phospho-magnésien en pâte. C'est la précipitation des hydrates plutôt que la dissolution des réactifs qui est affectée. Aucun composé boraté cristallisé n'est observé par diffraction des rayons X, mais la consommation des ions borate de la solution interstitielle suggère la précipitation d'un ou plusieurs hydrates boratés amorphes. La RMN du phosphore indique par ailleurs la précipitation d'un composé phosphaté amorphe au début de l'hydratation. La dissolution lente de l'oxyde de magnésium conduit à une augmentation progressive du pH, plus lente en présence d'acide borique. Lorsque celui-ci excède 6.5, une partie du bore insolubilisé repasse en solution et l'hydratation s'accélère. Le composé phosphaté amorphe disparaît et l'hydratation conduit finalement à la précipitation de K-struvite (hydrate majoritaire) et de traces d'un phosphate de magnésium hydraté  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ . Plusieurs questions restent cependant posées :

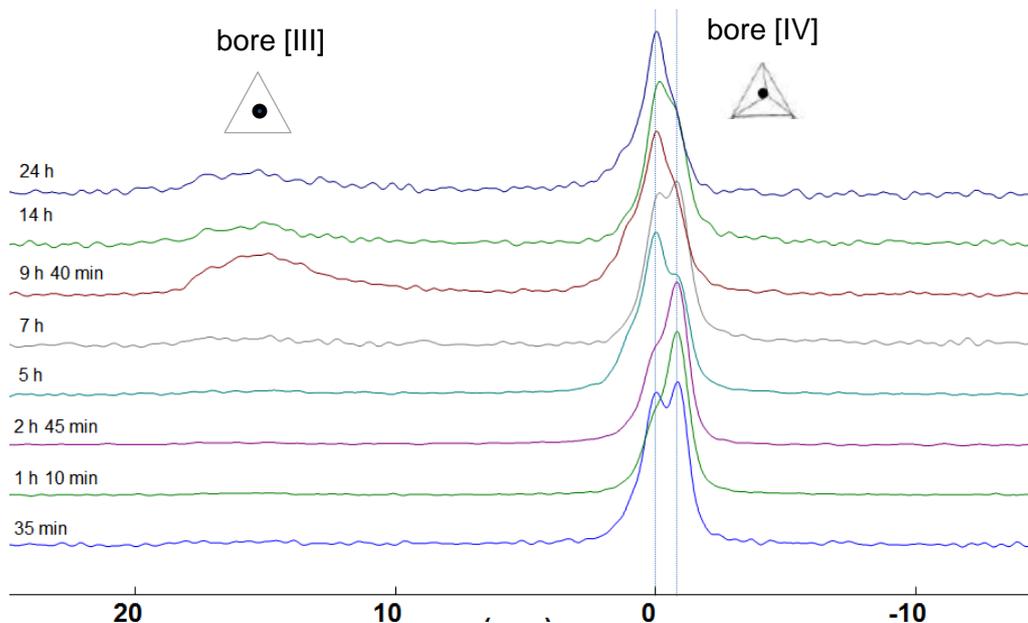
- quelle est la spéciation du bore dans la fraction solide au cours de l'hydratation ?
- le composé phosphaté amorphe observé en début de réaction contient-il du bore ?

Pour tenter d'y répondre, nous avons complété la caractérisation de la pâte préparée avec la solution d'acide borique la plus concentrée (417 mmol/L) en réalisant des analyses par RMN à une dimension ( $^{11}B$ ) et deux dimensions ( $^{11}B - ^{31}P$ ).

### 3.3. Spéciation du bore dans la fraction solide de la pâte de ciment

#### 3.3.1. Analyse de la pâte de ciment #15 ( $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) par RMN-MAS du $^{11}B$

La Figure 83 présente les spectres RMN du  $^{11}B$  acquis sur la fraction solide de la pâte de ciment la plus riche en bore pour des échéances d'hydratation compris entre 35 min et 24 h.



**Figure 83 : Spectres normalisés RMN-MAS du  $^{11}B$  d'une pâte de ciment phospho-magnésien (pâte #15,  $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) en fonction du temps d'hydratation.**

- Un signal RMN est enregistré dès la première échéance, ce qui confirme qu'une partie du bore est bien insolubilisée.
- Deux coordinances sont mises en évidence :
  - coordinance 4 (bore sous forme tétraédrique) observée à toutes les échéances (déplacement chimique entre 1 et -2 ppm),
  - coordinance 3 (bore sous forme trigonale) observée à partir de 9 h 40 min, échéance correspondant à la fin de la prise Vicat du matériau (déplacement chimique entre 12 et 18 ppm).
- Le pic correspondant au bore en coordinance 4 présente plusieurs composantes qui évoluent au cours de l'hydratation. Il existe donc plusieurs environnements chimiques du bore en site tétraédrique. Une déconvolution a pu être réalisée sur l'ensemble des spectres en considérant quatre composantes dont les déplacements chimiques, la largeur à mi-hauteur et la forme du pic sont maintenus approximativement constants. La seule variable d'ajustement est l'amplitude (annexes B.2.1, B.2.2, B.2.3, B.2.4, B.2.5, B.2.6, B.2.7, B.2.8). La Figure 84 présente

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

la déconvolution d'un spectre RMN à l'échéance de 7 h, le Tableau 30 répertorie l'ensemble des paramètres de déconvolution.

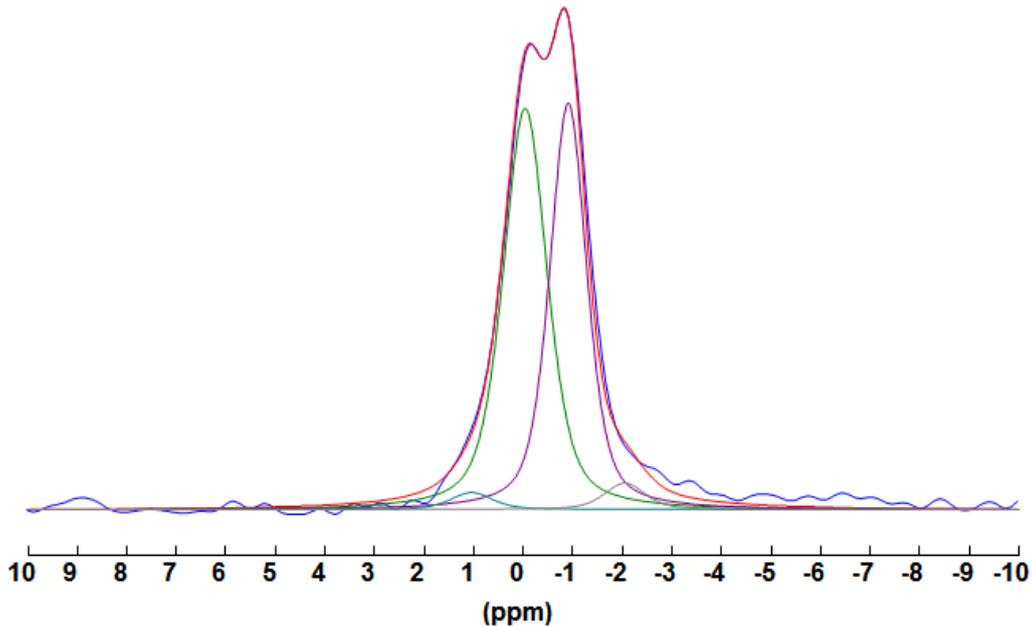
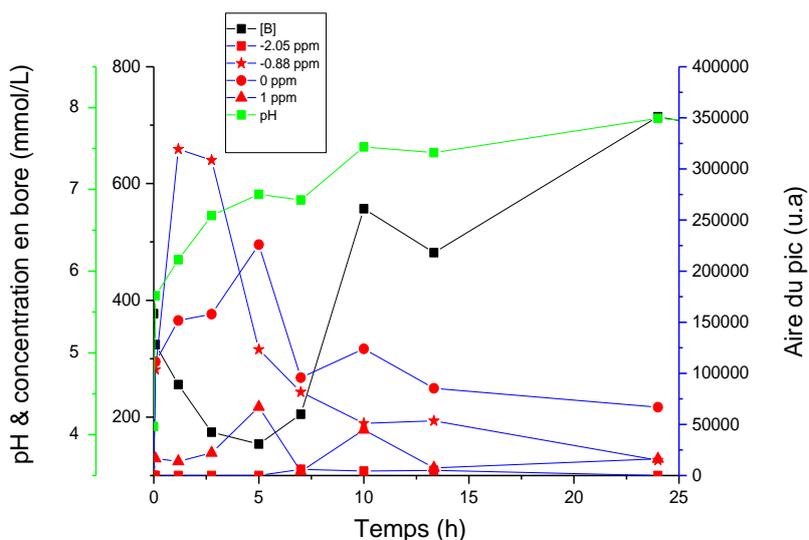


Figure 84 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}B$  de la pâte #15 à l'échéance de 7 h ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L).

Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres de déconvolution des spectres RMN du  $^{11}B$  pour la pâte #15 ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L).

Composante	Déplacement chimique (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Forme du pic rapport G/L	Amplitude
□1	[-2 ; -2.05]	[0.95 ; 0.97]	0.5	[13.8 ; 18.8]
□2	[-0.86 ; -0.91]	[0.88 ; 0.97]	0.5	[50 ; 1044]
□3	[-0.06 ; 0.03]	[1 ; 1.06]	0.5	[192 ; 471]
□4	[1.00 ; 1.06]	[1 ; 1.2]	0.5	[11.9 ; 190]

Parmi ces quatre composantes, deux sont majoritaires. Elles sont respectivement observées pour des déplacements chimiques de  $-0.88 \pm 0.04$  et  $-0.02 \pm 0.04$  ppm. Il est intéressant de comparer l'évolution de l'aire des composantes en fonction du temps à celle du pH et de la concentration de bore dans la solution interstitielle (Figure 85).



**Figure 85 : Evolution des composantes observées sur le spectre RMN-MAS du  $^{11}B$ , de la concentration en acide borique et du pH de la pâte #15 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L).**

L'aire des deux composantes principales diminue à partir de 3 h 45 min ( $\delta = -0.88 \pm 0.04$  ppm) et 5 h (à  $\delta = -0.02 \pm 0.04$  ppm), de façon concomitante avec l'augmentation de la concentration du bore en solution. Cette observation nous permet d'émettre deux hypothèses :

- le relâchement du bore dans la solution interstitielle (Figure 80 et Figure 81) pourrait être lié à la déstabilisation d'un composé amorphe contenant du bore en coordinance 4 (avec deux environnements chimiques distincts).
- cette déstabilisation pourrait être induite par l'augmentation du pH résultant de la dissolution lente du MgO et pourrait provoquer l'accélération de l'hydratation.

La question de la nature des composés boratés précipités reste posée.

### 3.3.2. Analyse de la pâte de ciment #15 ( $[B(OH)_3] = 417$ mmol/L) par RMN croisée du $^{31}P$ et du $^{11}B$

Afin de déterminer si les précipités boratés contiennent également du phosphore, une expérience à deux dimensions  $^{31}P$  et  $^{11}B$  a été réalisée. La séquence utilisée, nommée D-HMQC (Dipolar – Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), permet de corréler les résonnances de deux noyaux hétéronucléaires proches spatialement [174]. Les Figure 86 et Figure 87 présentent les spectres 2D (représentés en courbes de niveau (a) et en surface (b)) obtenus sur la fraction solide de la pâte #15 ( $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L) aux échéances de 2 h 45 min (avant prise du ciment) et 9 h 40 min (juste après la prise).

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

3.3.2.1. Echéance 2 h 45 min

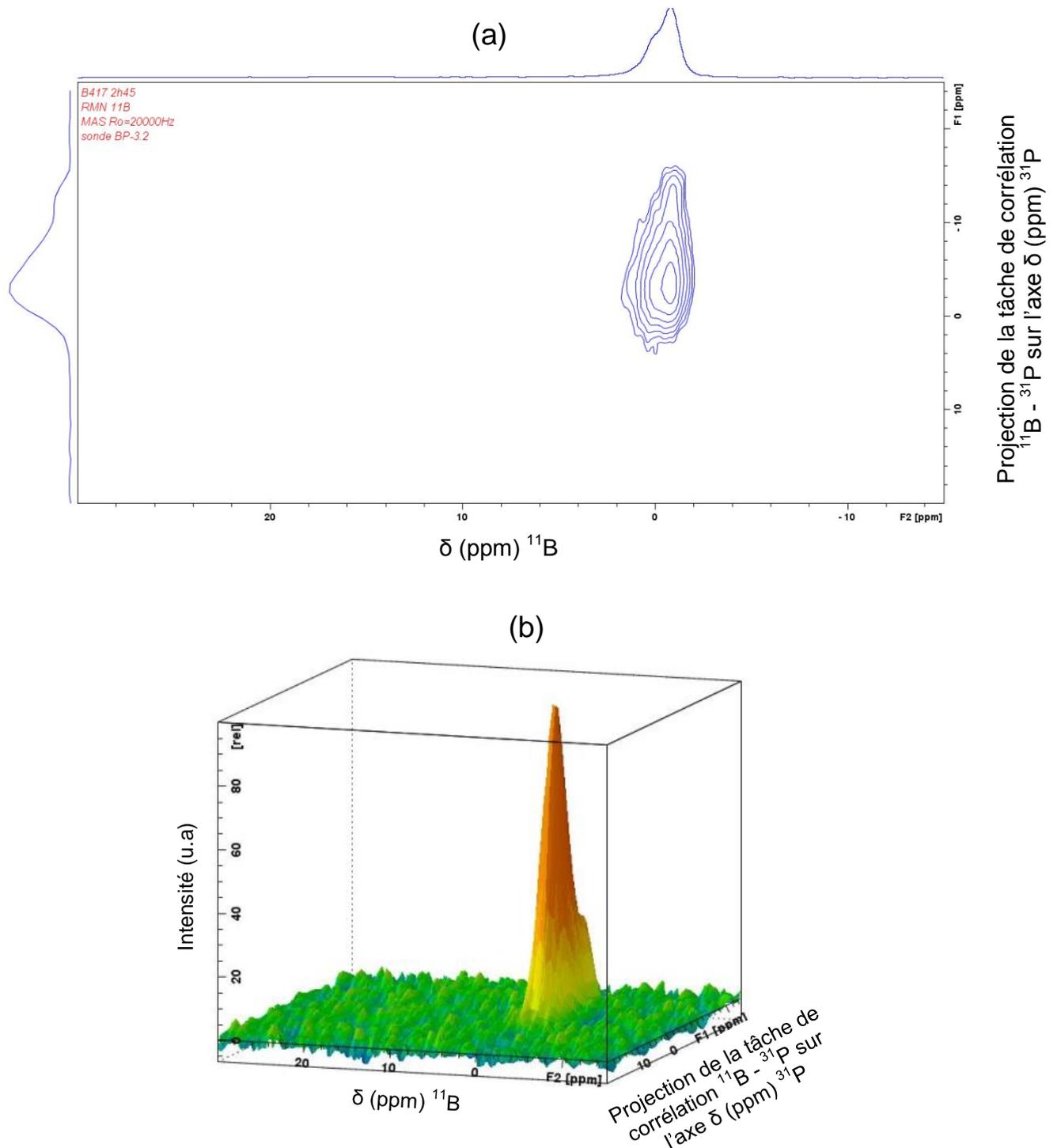


Figure 86 : Spectre RMN-MAS D-HMQC  $^{11}\text{B}^{\beta 1}\text{P}$  d'une pâte de ciment phospho-magnésien à l'échéance de 2 h 45 min pour la pâte #15 ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ). (a) courbes de niveau, (b) surface de corrélation en 3D.

A l'échéance de 2 h 45 min, le bore en coordinance 4 est corrélé spatialement avec du phosphore. En d'autres termes, les atomes de bore contiennent des atomes de phosphore dans leur 2<sup>ème</sup> sphère de coordination. Nous pouvons donc conclure que le composé boraté

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

précipitant dans les premiers stades de l'hydratation contient également des groupements orthophosphate. Des informations sur la structure de ce composé peuvent être tirées de la littérature concernant les verres borophosphatés. Elbers et al. [175] ont déterminé dans des verres de type  $Ag_2O - B_2O_3 - P_2O_5$  le déplacement chimique du bore en coordinance 4 en fonction de sa connectivité avec les groupements  $PO_4$  (Tableau 31).

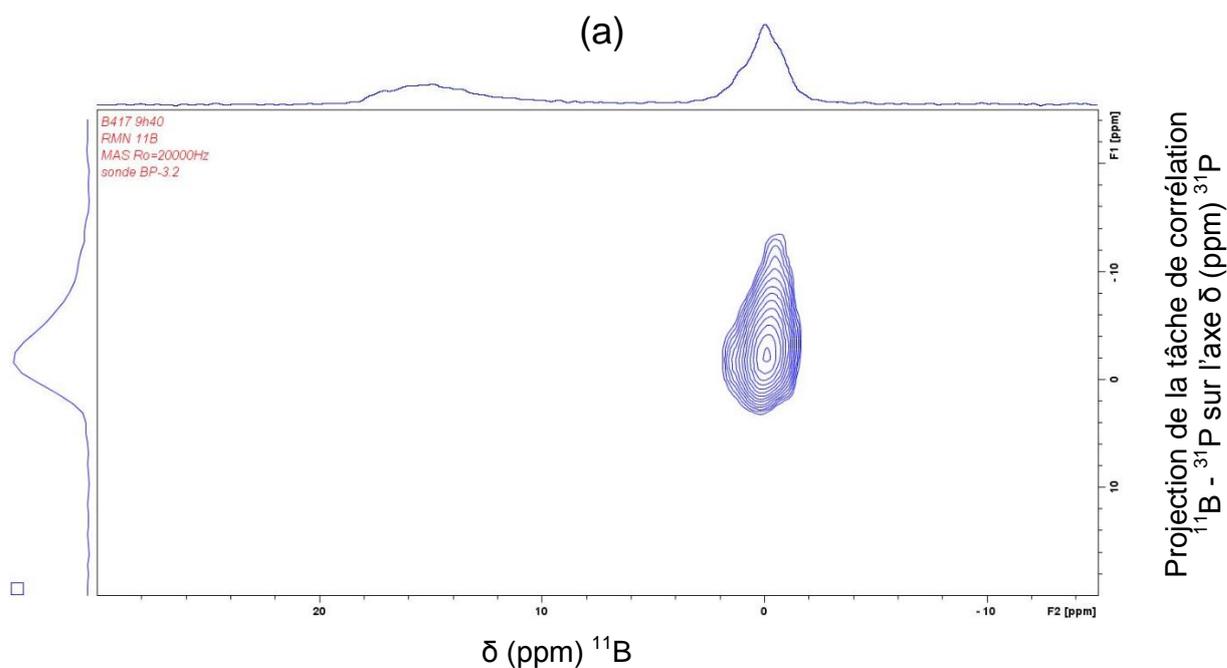
**Tableau 31 : Influence de l'environnement du bore sur son déplacement chimique dans des verres de type  $Ag_2O - B_2O_3 - P_2O_5$  [175].  $B_{(n)}^m$  décrit la structure de l'unité borate (m = nombre d'atomes d'oxygène liés à l'atome de bore, n = nombre de tétraèdres de phosphates liés à l'unité borate).**

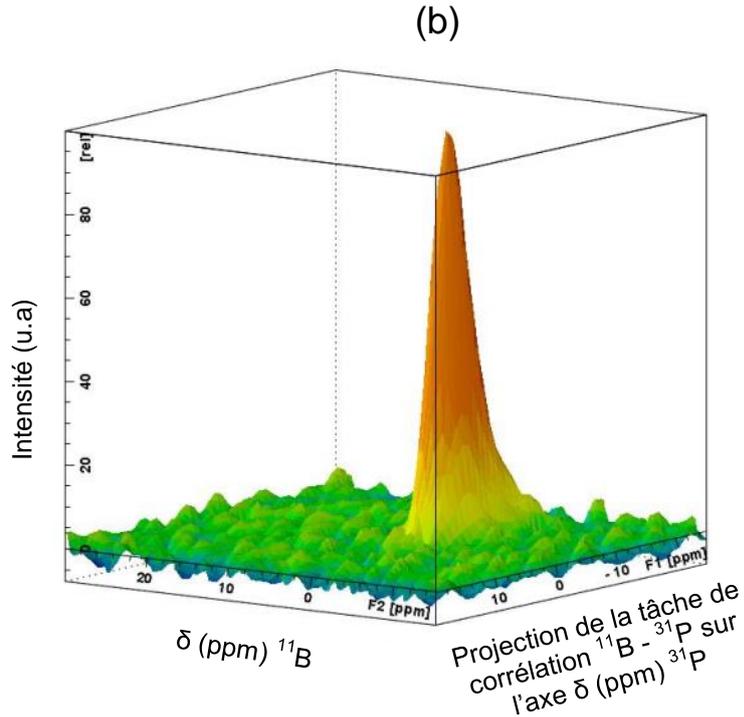
Structure de l'unité borate	Gamme des déplacements chimiques (ppm)
$B_{(1P)}^4$	[0.3 ; -0.1]
$B_{(2P)}^4$	[-0.4 ; -1.0]
$B_{(3P)}^4$	[-2.3 ; -2.8]

A partir de ces données, l'environnement du bore précipité en début d'hydratation peut être précisé :

- composante à -0.88 ppm : unités borate connectées à 2 tétraèdres de phosphates ( $B_{(2P)}^4$ ),
- composante à -0.02 ppm : unités borate connectées à 1 tétraèdre de phosphates ( $B_{(1P)}^4$ ).

#### 3.3.2.2. Echéance 9 h 45 min





**Figure 87 : Spectre RMN-MAS D-HMQC ( $^{11}B/^{31}P$ ) d'une pâte de ciment phospho-magnésien à l'échéance de 9 h 40 min pour la pâte #15 (e/c = 1, Mg/P = 1,  $[B(OH)_3] = 417$  mmol/L). (a) spectre de corrélation, (b) représentation corrélation en 3D.**

Le bore en site tétragonal est toujours corrélé spatialement avec du phosphore. En revanche, la présence de bore [IV] à proximité du groupement orthophosphate de la K-struvite peut être exclue. Le bore en site trigonal (bore [III]) ne présente quant à lui aucune corrélation spatiale avec du phosphore.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence de bore en coordinance 3 dans la pâte de ciment durcie :

- adsorption de  $B(OH)_3$  sur certains hydrates, l'acide borique cristallisé possédant un déplacement chimique de 19.7 ppm [176] ;
- précipitation d'un borate de magnésium ou d'un borate de potassium exempt de phosphates. Dans leur revue des borates hydratés, Christ et Clark [177] recensent plusieurs composés présentant du bore sous forme trigonale (Tableau 32). Dans l'objectif de déterminer s'il existe une corrélation entre le bore [III] et le bore [IV], une expérience de RMN 2D  $^{11}B/^{11}B$  a été réalisée. Cependant, le signal recueilli trop faible, n'a pas pu être exploité.

*Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

**Tableau 32 : Structure du bore dans les borates de magnésium et de potassium ( $\Delta$  = trigonale, T = tétragonale) [177].**

Composé	Nom	Structure du bore
$B(OH)_3$	sassalite (acide orthoborique)	1 $\Delta$
$Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$	Szaibelyite (ascharite)	2 $\Delta$
$MgB_2O_5$	suanite	2 $\Delta$
$Mg[B_3O_3(OH)_5].5H_2O$	Kurmakovite (triclinique) Inderite (monoclinique)	$\Delta + 2 T$
$K_3[B_3O_4(OH)_4].2H_2O$	-	$\Delta + 2 T$
$Mg[B_4O_5(OH)_4].7H_2O$	hungchaoite	2 $\Delta + 2 T$
$K_2[B_4O_5(OH)_4].2H_2O$	-	2 $\Delta + 2 T$
$K[B_5O_6(OH)_4].2H_2O$	santite	4 $\Delta + T$
$HKMg_2[B_5O_7(OH)_3.OB(OH)_2]_2.4H_2O$	kaliborite	2 $\Delta + 3 T$
$Mg_2[B_6O_7(OH)_6]_2.9H_2O$	macallisterite	3 $\Delta + 3 T$
$Mg_2[B_6O_7(OH)_6]_2.3H_2O$	-	3 $\Delta + 3 T$
$Mg_2[B_6O_7(OH)_6]_2.5H_2O$	aksaite	3 $\Delta + 3 T$

**3.3.3. Discussion sur le rôle de l'acide borique dans une pâte de ciment**

L'acide borique retarde l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien. Le schéma réactionnel identifié précédemment en l'absence de retardateur (cf. chap. II) reste vérifié : la précipitation de la K-struvite est précédée par la formation de deux hydrates, la phosphorrösslerite et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2.15H_2O$ . Une ou plusieurs phases secondaires, formées transitoirement en faible quantité en début d'hydratation, restent non identifiées. En fin de réaction, la pâte de ciment pourrait contenir, en plus de la K-struvite, des traces d'un phosphate de magnésium hydraté  $Mg_3(PO_4)_2.xH_2O$ .

Les différentes hypothèses avancées dans la littérature pour expliquer l'effet retardateur du bore peuvent être réexaminées à la lumière des résultats obtenus au cours de ce travail.

- ❶ Formation d'une couche colmatante d'un polyphosphate de magnésium amorphe ou de lünebergite cristallisée à la surface de l'oxyde de magnésium qui ralentit sa dissolution [55, 59].

Un composé boraté précipite effectivement en début d'hydratation et consomme partiellement le bore initialement dissous dans la solution de gâchage. Il s'agit d'un composé hydraté amorphe, non détecté par diffraction des rayons X. L'hypothèse de la précipitation de lünebergite très mal cristallisée ne peut être totalement écartée. Cette phase a en effet été synthétisée et caractérisée par RMN du  $^{31}P$  et du  $^{11}B$  (Figure 88).

Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

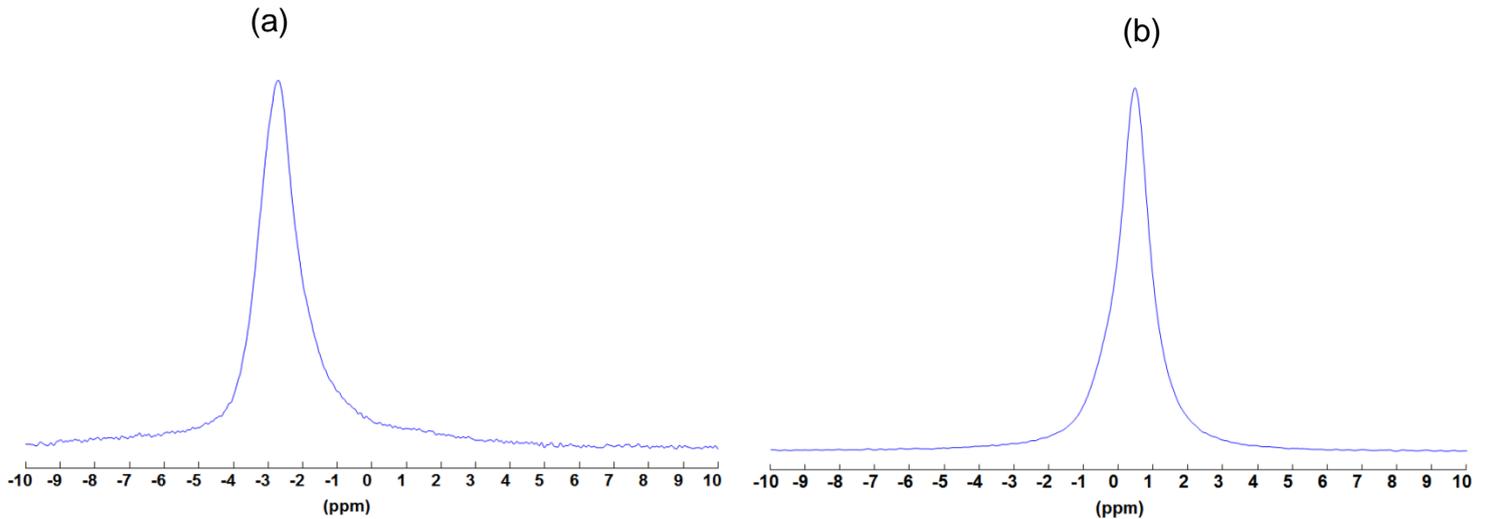


Figure 88 : Spectre RMN-MAS ( $^{31}P$ ) de la lünebergite (a). Spectre RMN-MAS ( $^{11}B$ ) de la lünebergite (b).

Le spectre obtenu par RMN du  $^{31}P$  (Figure 88-a) présente un pic pour un déplacement chimique  $\delta$  de -2.7 ppm. Il indique que le phosphore est présent sous la forme de groupement orthophosphate avec un seul environnement chimique, en cohérence avec la structure proposée par Sengupta [155] (Figure 89).

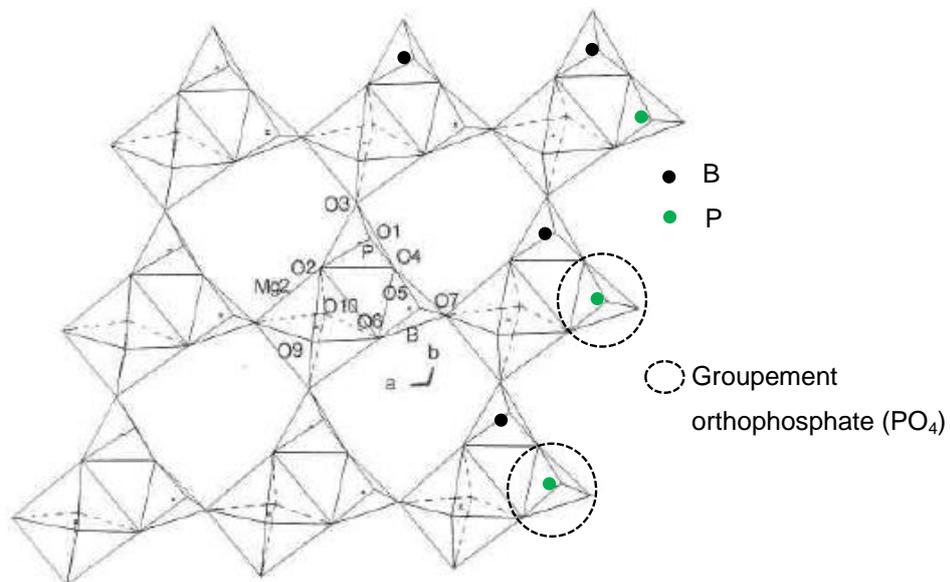


Figure 89 : Structure de la lünebergite selon Sengupta et al. [155].

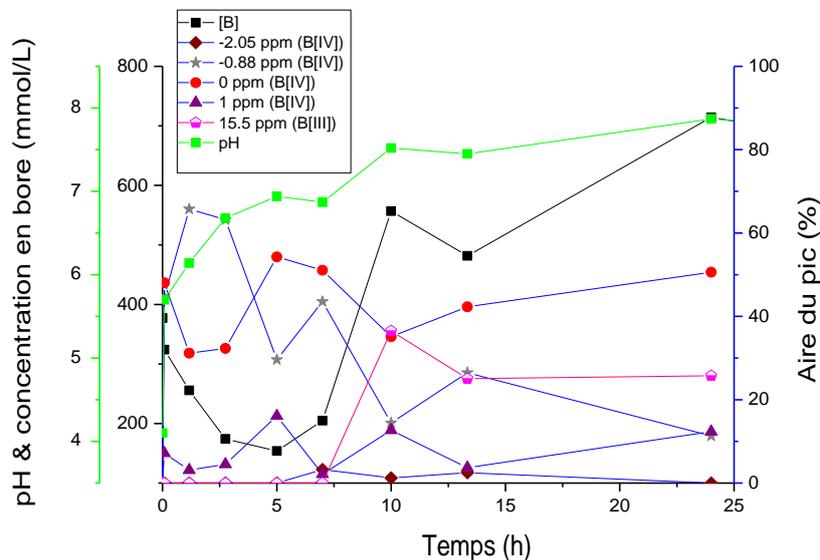
De même, le spectre obtenu par RMN du  $^{11}B$  (Figure 88-b) présente un seul pic ( $\delta = 0.47$  ppm) caractéristique de bore sous forme tétragonale, connecté à un groupement  $PO_4$  ( $B_{(1P)}^4$  selon le Tableau 31). Ce résultat est également en bon accord avec la structure proposée par Sengupta [155].

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

Les spectres de RMN 2D réalisés sur pâte de ciment âgée de 2 h 45 min (Figure 86) et 9 h 40 min (Figure 87) présentent une tache de corrélation assez large (de 3 à -12 ppm pour le déplacement chimique du  $^{31}P$ , de 2 à -1.5 ppm pour le déplacement chimique du  $^{11}B$ ) qui inclut les déplacements chimiques déterminés pour la lünebergite. Cependant, si la lünebergite se forme, elle est nécessairement accompagnée par d'autres composés boratés. Les spectres RMN 1D du  $^{11}B$  (Figure 83) mettent clairement en évidence :

- la présence d'au moins deux environnements chimiques pour le bore tétragonal, correspondant à des groupements borate connectés à 1 ( $B_{(1P)}^4$ ) ou 2 ( $B_{(2P)}^4$ ) groupements orthophosphate (Figure 90),
- la présence de bore en coordinance 3 après la prise.

Or la structure de la lünebergite ne possède que du bore en coordinance 4 avec un seul environnement chimique ( $B_{(1P)}^4$ ).



**Figure 90 : Répartition des sites du bore en coordinance 4 et 3 au cours de l'hydratation**

Les composés boratés précipitant initialement sont déstabilisés lorsque le pH de la solution interstitielle devient supérieur à 6.5. Il en résulte un relâchement de bore en solution et une modification de l'environnement du bore qui reste insolubilisé. L'hydratation du ciment s'accélère alors.

Il n'est pas nécessaire de supposer la formation d'une couche colmatante pour expliquer le retard de l'hydratation. Le composé boraté précipitant initialement peut imposer des conditions de pH et de concentrations qui ralentissent la dissolution du MgO ou la précipitation des hydrates. Un tel mécanisme a déjà été observé lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en présence d'acide borique [1].

### Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )

#### ② Adsorption de l'acide borique sur les sites de dissolution de l'oxyde de magnésium, ralentissant la dissolution de ce dernier [110].

Plusieurs éléments permettent d'infirmer cette hypothèse.

- Nos résultats indiquent que les vitesses de dissolution initiale de MgO et  $KH_2PO_4$  ne sont pas influencées par la concentration d'acide borique en solution.
- Del Mar de la Fuente Garcia-Soto et al. [159] ont montré que tant que le pH est inférieur à 8, l'adsorption de bore sur l'oxyde de magnésium est négligeable. Or le pH de la solution interstitielle reste inférieur à cette valeur.

#### ③ Stabilisation du magnésium en solution par complexation [29].

La concentration maximale de magnésium atteinte en solution avant la précipitation des hydrates augmente avec la concentration en acide borique, ce qui pourrait être cohérent avec cette hypothèse.

Cependant le rôle joué par le complexe  $[MgB(OH)_4]^+$  semble marginal. Un calcul montre que sa concentration dans la solution interstitielle de la pâte #15 la plus riche en acide borique ( $[B(OH)_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) serait seulement de  $0.55 \text{ } \mu\text{mol/L}$  à l'échéance de 2 h 45 min, alors que la concentration totale de magnésium en solution est maximale ( $1113 \text{ mmol/L}$ ).

Une autre explication, liée à la spéciation du bore en solution, peut-être envisagée. Lorsque le pH augmente et devient supérieur à 6, des ions polyborate se forment. Le maintien de l'électroneutralité en solution nécessite des concentrations de cations en solution plus élevées.

En conclusion, nous retiendrons que deux processus peuvent être impliqués dans le retard induit par l'acide borique sur l'hydratation d'une pâte de ciment :

- la précipitation d'un ou plusieurs composés boratés et phosphatés amorphes ou très mal cristallisés,
- la stabilisation des cations en solution ( $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) qui contribue à compenser les charges négatives résultant de la formation d'ions polyborate à partir de pH 6.

Enfin, le ou les processus mis en jeu dans le retard induit par l'acide borique ont une influence sur l'évolution du pH de la solution interstitielle. Plus la concentration en acide borique est élevée, plus le pH croît lentement au début de l'hydratation.

## 4. Bilan de l'étude

L'acide borique ne modifie pas le schéma général d'hydratation des ciments phospho-magnésiens identifié dans le chapitre précédent. Deux précurseurs se forment avant la K-struvite : la phosphorösslerite et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ .

Le retard induit par l'acide borique résulte de plusieurs processus dépendant de la concentration initiale d'acide borique et du rapport e/c.

- Dans tous les cas, la précipitation des hydrates semble retardée plutôt que la dissolution initiale des réactifs ( $MgO$ ,  $KH_2PO_4$ ). Les concentrations de cations ( $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) atteintes en solution avant la précipitation des hydrates augmentent avec la concentration en acide borique, ce qui pourrait résulter d'un effet de compensation de charge (l'acide borique passant sous forme borate ou poyborate) plutôt que d'un effet de complexation. Le complexe  $[MgB(OH)_4]^+$  postulé dans la littérature n'est présent qu'en très faible concentration et ne peut donc jouer qu'un rôle marginal. Cette stabilisation des cations pourrait être impliquée dans le retard de l'hydratation.
- En suspension cimentaire (e/c = 100,  $[B(OH)_3]$  jusqu'à 41.7 mmol/L), l'acide borique reste dissous en solution. Il modifie l'assemblage minéralogique formé en fin d'hydratation. En milieu neutre ou basique, l'acide borique passe sous forme anionique (polyborates,  $B(OH)_4^-$ ). La concentration du potassium en solution augmente alors fortement pour assurer l'électroneutralité. En conséquence, la formation d'un hydrate phosphaté exempt de potassium (la cattite  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ) est favorisée au détriment de la K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ).
- En pâte (e/c = 1,  $[B(OH)_3] = 41.7$  ou 417 mmol/L) ou en suspension avec une concentration élevée en acide borique, l'acide borique précipite partiellement en début d'hydratation. Le composé formé dans la suspension est la lünebergite  $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ , facilement identifiable par diffraction des rayons X du fait de sa nature cristallisée. En pâte, la situation est plus complexe. Le ou les composés sont amorphes ou très mal cristallisés. Une analyse par RMN indique qu'ils contiennent du bore en coordinance 4, connecté à 1 ou 2 groupements orthophosphate. La formation de la lünebergite mal cristallisée ne peut être exclue, mais si ce composé se forme, il est nécessairement associé à un autre minéral boraté et phosphaté. La nature du ou des composés boratés précipités évolue au cours de l'hydratation. La ou les phases formées initialement se déstabilisent au moins partiellement lorsque le pH du milieu réactionnel devient supérieur à 6.5, conduisant à un relâchement de bore en solution. L'hydratation du ciment s'accélère alors. La précipitation initiale du ou des composés boratés amorphes pourrait donc intervenir dans le processus de retard, en plus du processus précédent (stabilisation des cations en solution pour assurer son électroneutralité), par exemple en imposant des conditions de pH et de concentrations qui ralentissent la dissolution des réactifs et/ou la précipitation des hydrates.

### *Chapitre III – Compréhension du mécanisme de retard engendré par l'acide borique ( $H_3BO_3$ )*

Les ciments phospho-magnésiens étudiés dans ce travail pourraient être utilisés pour réaliser le blocage de déchets contenant de l'aluminium métallique. Les chapitres 2 et 3 ont été focalisés sur la réactivité du liant. Se pose maintenant la question des interactions ciment/déchet, et plus particulièrement du comportement électrochimique de l'aluminium métallique dans une telle matrice. C'est l'objet du prochain chapitre.

## Chapitre IV

# Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho- magnésien

---

## *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

Les ciments utilisés pour le conditionnement de déchets de faible ou moyenne activité sont des matériaux poreux constitués d'une solution interstitielle. Certains déchets sont susceptibles d'interagir chimiquement avec les phases cimentaires et la solution interstitielle. C'est notamment le cas des déchets métalliques dont l'incorporation peut alors entraîner une production de dihydrogène pouvant remettre en cause l'intégrité du colis. Dans le cas du conditionnement de déchets avec de l'aluminium métallique, une matrice cimentaire dont le pH de la solution interstitielle est proche de 7 doit être utilisée, ce qui est le cas du ciment phospho-magnésien.

Dans ce chapitre, la corrosion de l'aluminium métallique est donc étudiée dans des mortiers à base de ciment phospho-magnésien. Des méthodes potentiométriques et électrochimiques sont mises en oeuvre, en particulier la spectroscopie d'impédance. L'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) a réalisé une étude similaire dans le ciment Portland [178]. Les résultats obtenus seront présentés à titre de comparaison.

Plus précisément, ce chapitre vise à déterminer l'influence de plusieurs paramètres de formulation du mortier phospho-magnésien sur la corrosion de l'aluminium :

- teneur en acide borique (utilisé comme retardateur de l'hydratation),
- teneur en nitrate de lithium (utilisé comme inhibiteur de corrosion),
- rapport eau/ciment.

Une analyse qualitative permet d'établir un mécanisme réactionnel dont on déduit l'expression du courant de corrosion. Par simulation des diagrammes d'impédance expérimentaux, un jeu de constantes cinétiques relatives à chacune des étapes du mécanisme réactionnel est déterminé. Il permet de calculer le courant de corrosion et le volume de dihydrogène dégagé en fonction du temps. Dans le but de valider le modèle, ce dernier est confronté aux mesures réalisées par chromatographie en phase gazeuse sur des mortiers phospho-magnésiens enrobant des plaques d'aluminium.

## 1. Protocole expérimental

### 1.1. Préparation des mortiers

L'oxyde de magnésium (MgO), le dihydrogénophosphate de potassium (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) et les cendres volantes sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre II. Le sable siliceux utilisé a une granularité comprise entre 0.1 mm et 1.2 mm (SIBELCO MIOS, 0.1-1.2, annexe E.1.1). L'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) est le même que celui utilisé dans le chapitre III et le nitrate de lithium (LiNO<sub>3</sub>) a une pureté supérieure à 99% (VWR).

Un mortier à base de ciment Portland (OPC) du type CEM I 52.5 PM-ES est préparé avec un rapport eau/ciment de 0.4. Les caractéristiques de ce ciment sont répertoriées dans le Tableau 33. Un rapport sable/ciment de 1 est choisi, le sable utilisé est le même que pour le ciment phospho-magnésien.

Six formulations de mortiers à base de ciment phospho-magnésien (MKP) sont étudiées (Tableau 34). Elles présentent des rapports e/c de 0.45, 0.56 ou 1, une teneur en nitrate de lithium de 0 ou 1.5% par rapport à la masse de ciment (MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), et une teneur en acide borique de 0 ou 2% par rapport à la masse de ciment. Les rapports sable/ciment et cendres volantes/ciment sont maintenus constants et égaux à 1. Les poudres sont pré-mélangées au Turbula pendant 20 min (l'oxyde de magnésium, le dihydrogénophosphate de potassium, les cendres volantes, le sable), l'acide borique et le nitrate de lithium sont dissous dans l'eau de gâchage. Des gâchées de 300 mL sont préparées à l'aide d'un agitateur sous forme d'ancre selon le protocole suivant :

- 1) Introduire l'eau déminéralisée dans le récipient,
- 2) Ajouter les poudres pré-mélangées avec une agitation lente (~100 tr/min),
- 3) Mélanger pendant 5 min avec une agitation rapide (~200 tr/min).

**Tableau 33 : Caractéristiques du ciment Portland (CEM I 52.5 PM-ES CP2).**

Ciment (CEM I)	Fournisseur	Propriétés
Ciment Portland CEM I 52.5 PM-ES CP2	Lafarge (Le Teil)	Constituants majeurs : 3CaO·SiO <sub>2</sub> (65.6%), 2CaO·SiO <sub>2</sub> (16.0%) Constituants mineurs: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.0%), 4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.6%), CaCO <sub>3</sub> (2.8%), Gypse (4.8%) d <sub>10</sub> = 3.2 µm, d <sub>50</sub> = 16.6 µm, d <sub>90</sub> = 49.5 µm Surface spécifique : 1.3 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>

*Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

**Tableau 34 : Composition des mortiers à base de MgO/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (100 mL de mortier).**

Système référence	Eau/Ciment (rapport mass.)	Mg/P (rapport mol.)	MgO (g)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g)	LiNO <sub>3</sub> (g)	CV (g)	Sable (g)
MKP_E45	0.45	1	13.3	44.83	0	0	58.11	58.11
MKP_E56	0.56	1	13.3	44.83	0	0	58.11	58.11
MKP_E100	1	1	13.3	44.83	0	0	58.11	58.11
MKP_LN	0.56	1	13.3	44.83	0	1.16	58.11	58.11
MKP_HB	0.56	1	13.3	44.83	0.87	0	58.11	58.11
MKP_LN_HB	0.56	1	13.3	44.83	0.87	1.16	58.11	58.11

EXX : teneur en eau (56 pour e/c = 0.56) – LN : formulation avec nitrate de lithium – HB : formulation avec acide borique

La solution interstitielle des mortiers conservés pendant 90 jours en sac scellé à température ambiante a été extraite par pressage à 200 MPa (protocole en annexe E.2.1, E.2.2). Le pH mesuré est de :

- 13.2 pour le mortier à base de ciment Portland (CEM I),
- 7.1 pour le mortier MKP\_E56
- 12.5 pour le mortier MKP\_E100

## 1.2. Démarche expérimentale

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant. C'est notamment le cas des métaux qui subissent des altérations chimiques à l'air ou dans l'eau. Afin d'estimer l'endommagement du métal, il est souvent utile de déterminer sa vitesse de corrosion. Celle-ci peut notamment être estimée par des méthodes classiques comme la pesée (mesures de perte/prise de masse, exprimée en mg.dm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>), le dosage des ions en solution (mmol.dm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>), la perte d'épaisseur (mm.an<sup>-1</sup>). Ces méthodes sont fiables pour mesurer les vitesses de corrosion. Leur utilisation s'avère toutefois difficile dans le cas de notre étude sur la corrosion de l'aluminium dans une matrice cimentaire, puisqu'il est difficile de récupérer soigneusement l'aluminium incorporé dans le ciment. Il est toutefois possible de suivre la cinétique de corrosion par analyse au cours du temps des produits de corrosion. Dans notre cas, il s'agit des ions Al<sup>III</sup> (Al<sup>3+</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> ou Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) et du dihydrogène. L'analyse de l'aluminium en solution nécessite de presser le ciment pour récupérer la solution interstitielle, mais le protocole est rendu complexe par la présence d'aluminium métallique dans la matrice cimentaire. Par ailleurs, les ions Al<sup>III</sup> réagissent en milieu cimentaire. Le dosage du dihydrogène est en revanche possible par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique d'analyse permet de déterminer une vitesse de corrosion, mais ne renseigne pas sur les processus rédox ayant lieu à l'interface métal/ciment. Les méthodes électrochimiques présentent l'avantage d'atteindre un mécanisme réactionnel et de suivre *in-situ* l'évolution de la corrosion dans le temps.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

La corrosion des métaux est une réaction rédox. Elle est la somme d'une réaction d'oxydation et d'une réaction de réduction. Dans le cas de la corrosion de l'aluminium, l'aluminium s'oxyde (22) et l'eau est réduite (23).

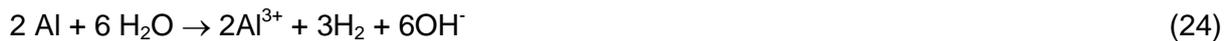
- Oxydation de l'aluminium (22) :



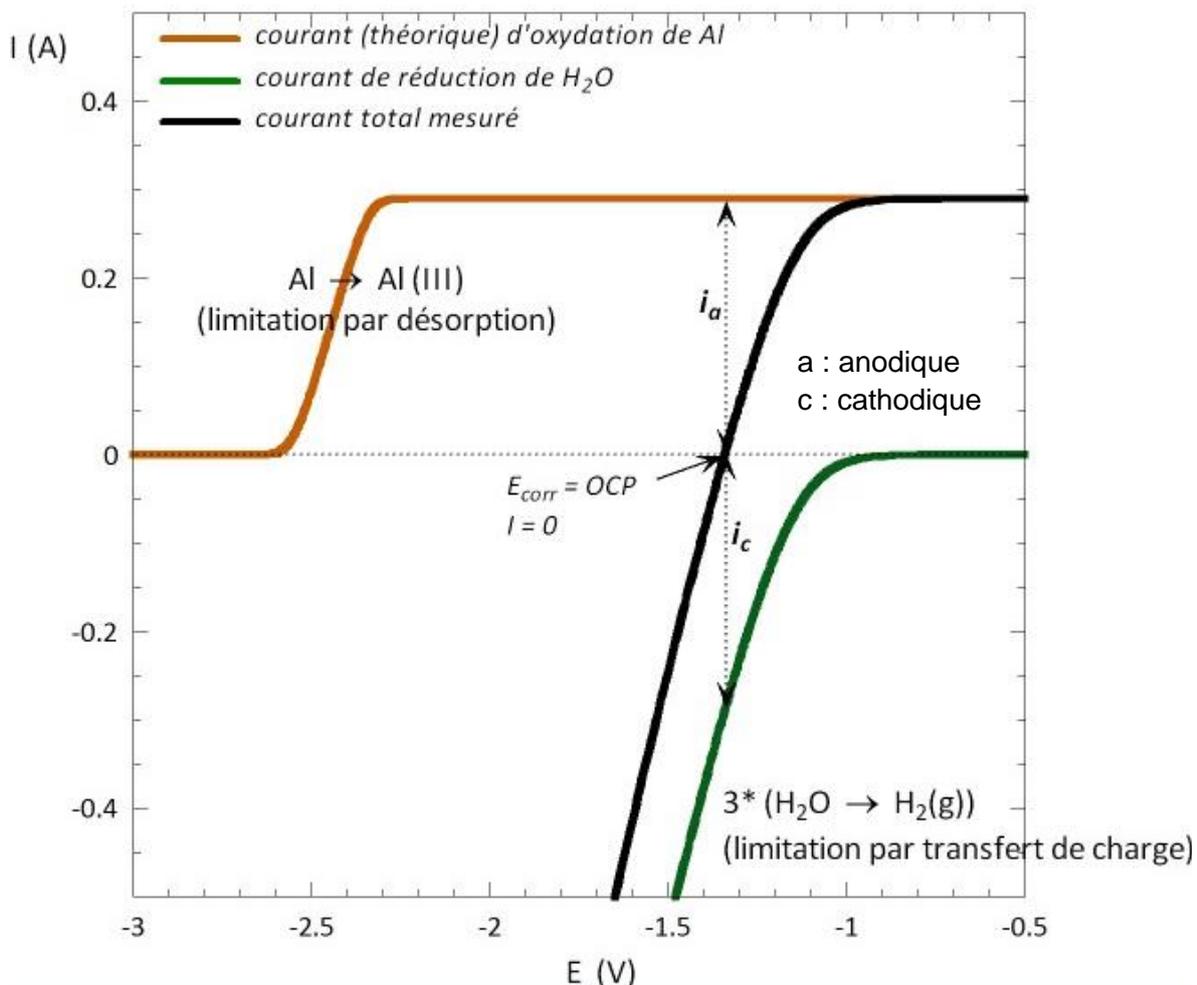
- Réduction de l'eau (23) :



- Réaction bilan de la corrosion de l'aluminium (24) :



Les réactions rédox génèrent un courant à un potentiel donné. Lorsqu'il y a corrosion, les courants anodique ( $i_a$ ) et cathodique ( $i_c$ ) sont égaux (en valeur absolue) et leur somme s'annule au potentiel d'équilibre (Open Circuit Potential, OCP), ainsi que l'on peut l'observer sur la Figure 91.



## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

Sur cette figure, l'oxydation de l'aluminium est limitée par la désorption de l'aluminium. Si le courant anodique ( $i_a$ ) diminue, l'OCP augmente et la corrosion diminue (décalage vers les E anodiques sur l'exponentielle en vert). On constate par ailleurs que lorsqu'il y a réaction de corrosion par l'eau, la valeur de l'OCP est inférieure à la limite cathodique de l'eau. Elle en est d'autant plus éloignée que le courant de corrosion est important. Le courant anodique ou cathodique à l'OCP correspond au courant de corrosion ( $I_{corr}$ ). Il est proportionnel à la quantité de matière oxydée et réduite. Par conséquent, sa détermination permet de calculer la vitesse de corrosion ( $v$ ) à un instant  $t$  (Eq. 4).

$$v_{corr} = I_{corr}/nF \quad (\text{Eq. 4})$$

avec  $n$  : le nombre d'électrons échangé lors de la corrosion (ici  $n = 3$ ) et  $F$  : la constante de Faraday

Trois méthodes potentiométriques ou électrochimiques [179, 180] peuvent être utilisées pour étudier la corrosion de l'aluminium : la mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP), les représentations de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans le cas de notre travail, le tracé des courbes de Tafel n'a pas été retenu. En effet, la détermination du courant de corrosion par extrapolation des courbes de Tafel est réalisée dans un domaine de potentiel éloigné de l'OCP. Par conséquent, cela nécessite un balayage des potentiels jusqu'à des valeurs éloignées de l'OCP. Or cette acquisition peut altérer l'état de surface du métal et modifier le processus de corrosion. En conséquence, la spectroscopie d'impédance à l'OCP a été préférée pour mesurer le courant de corrosion.

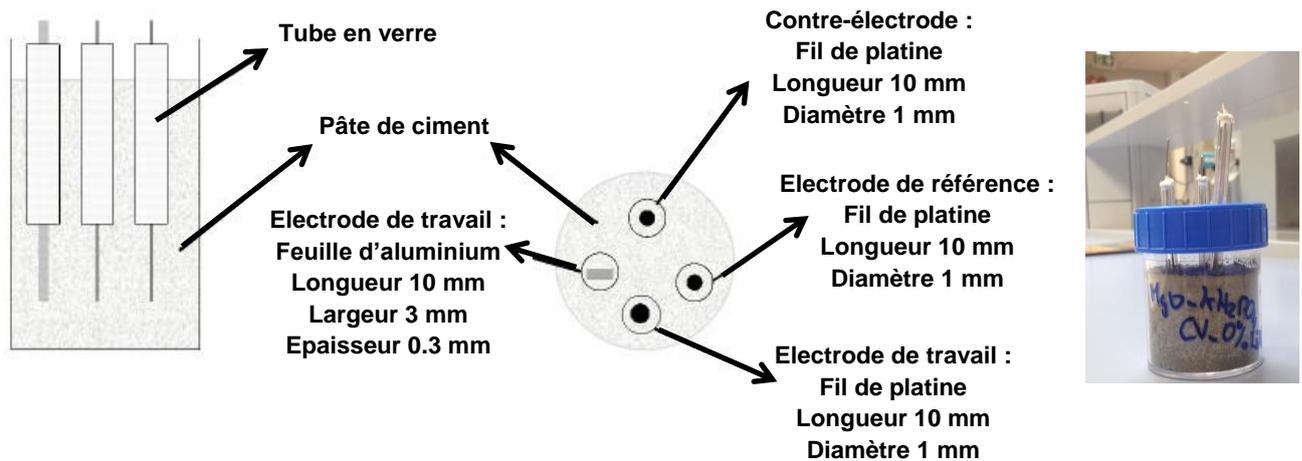
Afin d'interpréter le suivi de l'OCP en fonction du temps, il est nécessaire de connaître la limite cathodique de l'eau dans les ciments par rapport à l'électrode de référence choisie. Pour ce faire, la voltammétrie cyclique a été utilisée pour déterminer le domaine de stabilité de l'eau.

### 1.3. Dispositifs expérimentaux

#### 1.3.1. Mesures électrochimiques

Un système à trois électrodes est utilisé pour les mesures électrochimiques : une électrode de travail en aluminium (feuille de 0.3 mm d'épaisseur, Goodfellow, pureté de 99%) ou en platine, une contre-électrode en platine et une électrode de référence en platine. Toutes les électrodes de platine sont des fils de 1 mm de diamètre (Johnson Matthey, pureté de 99.95%). La Figure 92 montre la cellule expérimentale. Les mesures sont réalisées avec un potentiostat (VersaSTAT 4, AMETEK) piloté par le logiciel VersaStudio 2.44.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien



**Figure 92 : Schéma et photographie de la cellule expérimentale pour les mesures électrochimiques dans la pâte de ciment.**

Les spectres obtenus à partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont enregistrés au potentiel d'équilibre (potentiel à circuit-ouvert, OCP) en appliquant une surtension de 10 mV à l'électrode de travail sur un intervalle de fréquences de  $10^5$  à  $10^{-1}$  Hz, avec 10 valeurs de fréquence par décade logarithmique. Une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude, notée  $|\Delta E|$ , et de pulsation  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$  (rad.s<sup>-1</sup>),  $f$  étant la fréquence de perturbation) est surimposée à l'OCP entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Eq. 5). Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$  et déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel (Eq. 6).

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. 6})$$

L'impédance  $Z(\omega)$ , un nombre complexe, est alors définie comme le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (Eq. 7 et Eq. 8).

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(i\varphi) \quad (\text{Eq. 7})$$

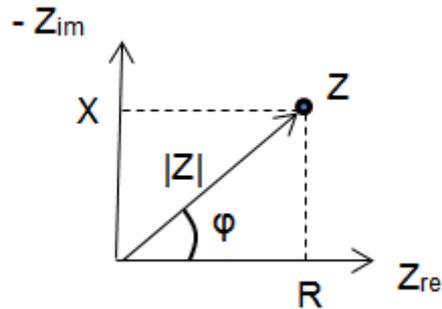
$$\text{avec } Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + Z_{im}(\omega) ; |Z| = (Z_{re}^2(\omega) + Z_{im}^2(\omega))^{1/2}$$

$$\text{et } \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

$Z_{re}$  et  $Z_{im}$  correspondent respectivement à la partie réelle et à la partie imaginaire de l'impédance,  $|Z|$  est le module de l'impédance et  $\varphi$  le déphasage.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées selon les diagrammes de Nyquist, représentation de l'impédance dans le plan complexe (partie réelle ( $Z_{re}$ ) qui correspond à une résistance  $R$ ; partie imaginaire ( $Z_{im}$ ) qui correspond à la réactance  $X$ , Figure 93). Les diagrammes de Bode peuvent aussi être utilisés avec deux représentations : en module ( $\log(|Z|)$  ;  $\log(f)$ ) et en phase ( $\varphi$  ;  $\log(f)$ ).

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien



**Figure 93 : Représentation graphique dans le plan complexe de l'impédance  $Z$ , la résistance  $R$  et la réactance  $X$ .**

Les analyses et les modélisations des diagrammes sont réalisées à partir d'un programme créé dans le laboratoire en utilisant l'interface Excel (version 2010).

Enfin, les matrices cimentaires sont des matériaux constitués d'un réseau poreux complexe qui évolue dans le temps du fait de son hydratation et des réactions chimiques pouvant avoir lieu (corrosion, dissolution, précipitation, ...). Il paraît donc intéressant de suivre le comportement électrochimique d'un matériau inerte afin d'évaluer les propriétés électriques (ex : la résistance de l'électrolyte, la microstructure ou le réseau poreux contrôlant le transfert de masse) et la fenêtre électrochimique en fonction de la composition de la matrice cimentaire. Pour cette raison, une électrode de platine est ajoutée dans le dispositif expérimental.

### 1.3.2. Mesures par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le déchet métallique est simulé par des feuilles d'aluminium (Goodfellow, pureté de 99%). 10 g d'aluminium développant une surface de 0.026 m<sup>2</sup> (soit 78 m<sup>2</sup> pour 300 L de matériau), sont immergés dans 100 mL de mortier.

Le pot en polyéthylène contenant l'aluminium et le mortier est placé dans un réacteur en acier dont le couvercle est équipé d'un piquage qui peut être connecté à une pompe à vide, à un réseau d'alimentation d'azote ou à un chromatographe en phase gazeuse (Figure 94). Le réacteur est hermétiquement fermé. Une dépression est réalisée à l'aide d'une pompe à vide jusqu'à atteindre une pression de 150 mbar. De l'azote est ensuite introduit jusqu'à une pression de 750 mbar. Le réacteur est conservé à température ambiante (22±2°C) et des prélèvements de gaz sont régulièrement effectués ( $V_{\text{prélevé}} = 9.24$  mL) pour l'analyse du dihydrogène par chromatographie en phase gazeuse (appareil Varian 3400, gaz vecteur = argon, colonne capillaire, détection par catharomètre, limite de détection correspondant à 0.01% de dihydrogène dans le ciel du réacteur).

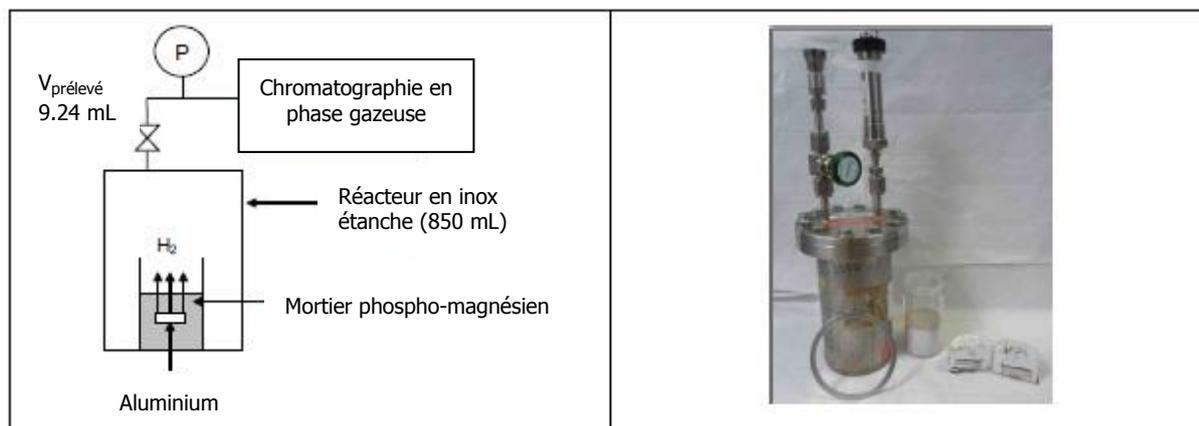


Figure 94 : Dispositif de mesure du dihydrogène produit par les différents enrobés.

Pour des raisons de sécurité, un essai est stoppé lorsque la teneur en dihydrogène atteint 4% dans le ciel du réacteur.

## 2. Analyse qualitative de la réactivité de l'aluminium en fonction de la formulation du ciment

Une première étude qualitative de la corrosion de l'aluminium est réalisée dans les différents mortiers phospho-magnésiens décrits dans le Tableau 34. L'influence du rapport eau/ciment et des ajouts, tels que le nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'aluminium et l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) en tant que retardateur de prise du ciment phospho-magnésien, sont considérés. A titre de comparaison les résultats obtenus dans le mortier à base de ciment Portland sont également présentés.

### 2.1. Etude par voltammétrie cyclique

Nous avons choisi de réaliser l'étude par voltammétrie cyclique pendant la première heure d'immersion des électrodes dans la matrice cimentaire. Pendant cette période, la matrice évolue rapidement comme nous l'avons montré dans les chapitres II et III. Par ailleurs, au-delà de cette période, l'exploitation des courbes est difficile suite à une augmentation de la chute ohmique. Pour rappel, cette étude purement qualitative a pour principal objectif d'estimer la limite cathodique de l'eau dans les mortiers par rapport à l'électrode de platine utilisée comme pseudo-référence pour toutes les mesures potentiométriques et électrochimiques.

Les voltammogrammes cycliques enregistrés pendant la première heure de contact sur une électrode de travail en platine dans les matrices cimentaires étudiées sont reportés sur la Figure 95. Les courbes sont corrigées de la chute ohmique ( $R_e I$ ),  $I$  étant le courant mesuré par le potentiostat et  $R_e$  la résistance de l'électrolyte déterminée par spectroscopie

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

d'impédance à haute fréquence. La fenêtre électrochimique s'étend pour la limite anodique de 1 à 1.4 V/Pt et, pour la limite cathodique de -0.9 V à -1.5 V/Pt selon la formulation du mortier. Ces limites correspondent à l'oxydation et à la réduction de l'eau respectivement en  $O_2(g)$  et  $H_2(g)$ . Nous pouvons considérer que le dihydrogène est formé pour des potentiels inférieurs à -0.9 V/Pt. Par conséquent, si le potentiel d'équilibre mesuré sur une électrode métallique incorporée dans ces mortiers est inférieur à -0.9 V, il y a corrosion de l'électrode par l'eau.

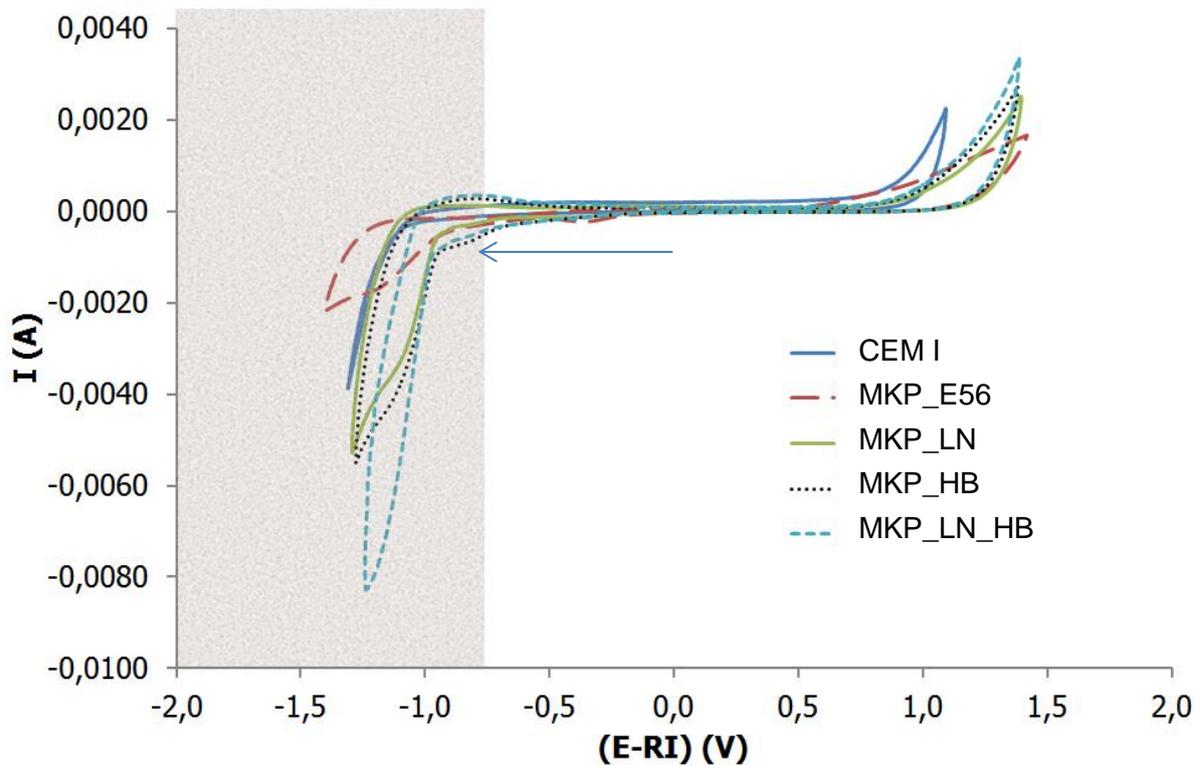


Figure 95 : Voltammogrammes cycliques mesurés sur l'électrode de platine à 100 mV/s dans plusieurs matrices cimentaires (CEM I, MKP, MKP\_LN, MKP\_HB, MKP\_LN\_HB, Tableaux 34 et 35) pendant la première heure de contact. Zone grise = « zone de corrosion importante ».

### 2.2. Suivi du potentiel d'équilibre (OCP)

Dans cette partie, l'influence de la formulation du mortier sur la corrosion de l'aluminium est étudiée par la mesure du potentiel d'équilibre (OCP) au cours du temps. Cette mesure permet d'indiquer qualitativement la réactivité du métal vis-à-vis du mortier au cours du temps.

La Figure 96 présente les résultats obtenus sur une électrode d'aluminium incorporée dans un mortier à base de ciment Portland (CEM I) ou un ciment phospho-magnésien (MKP). Dans le cas du mortier phospho-magnésien (MKP), trois rapports eau/ciment (e/c) sont étudiés.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

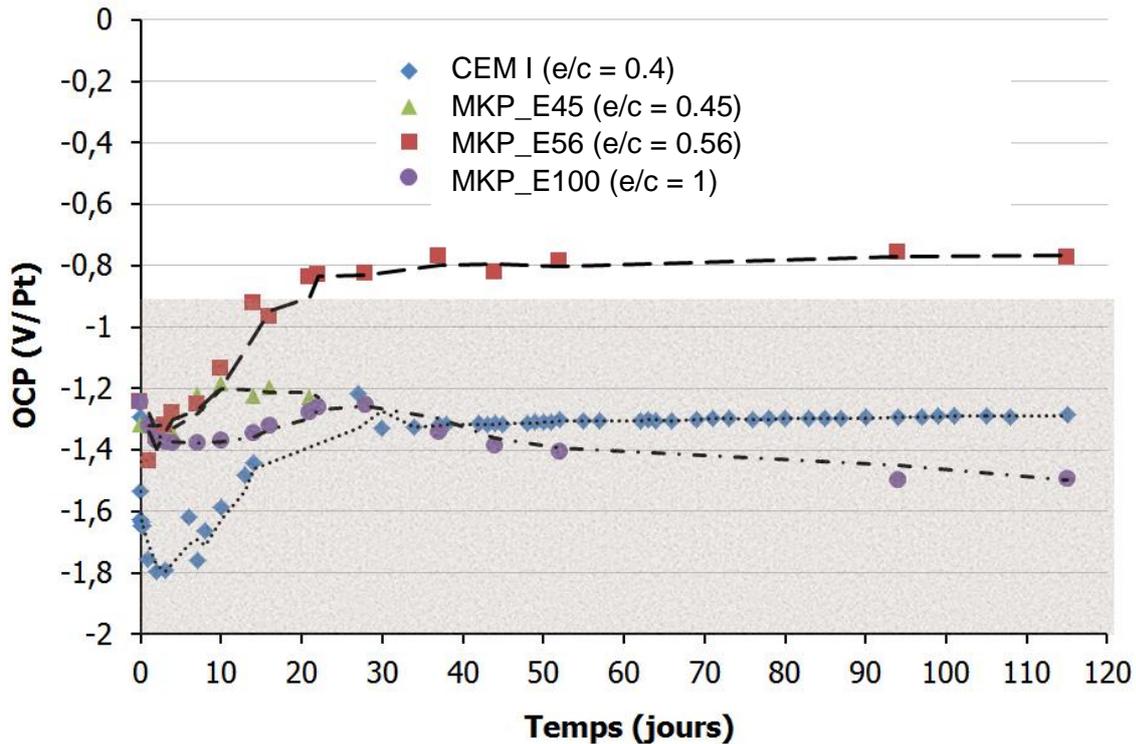


Figure 96 : Variation du potentiel d'équilibre (OCP) mesuré sur l'électrode d'aluminium au cours du temps dans quatre matrices cimentaires (CEM I, MKP\_E45, MKP\_E56, MKP\_E100). Zone grise = « zone de corrosion importante ».

Sur la Figure 96, la partie grisée représente la zone de potentiels dans laquelle l'aluminium est corrodé de manière significative. A l'exception du mortier MKP\_E56, les potentiels de l'aluminium sont observés dans la zone de corrosion.

Dans le mortier à base de ciment Portland, le potentiel d'équilibre initial est de -1,8 V/Pt puis augmente jusqu'à atteindre, à partir de 35 jours, une valeur constante de -1,3 V/Pt, potentiel où il y a corrosion de l'aluminium. Cette augmentation peut être expliquée par la diminution de la teneur en eau libre résultant de l'hydratation du ciment et la structuration du matériau conduisant à une chute de la mobilité des espèces en solution présentes dans le réseau poreux. Après 35 jours, le système aluminium/mortier n'évoluerait plus d'un point de vue électrochimique. Cependant, la valeur du potentiel mesurée est toujours inférieure à -0,9 V/Pt, ce qui indique qu'il y a corrosion et production de dihydrogène.

Une évolution identique est observée dans le MKP\_E56. Le potentiel initial est de -1,4 V/Pt et augmente jusqu'à atteindre une valeur constante d'environ -0,8 V/Pt après 22 jours d'immersion. Comme précédemment, cette variation est attribuée à l'hydratation du ciment. Contrairement au CEM I, la valeur du potentiel mesurée quand le système est stable est supérieure à -0,9 V/Pt, ce qui indique une corrosion très diminuée de l'aluminium.

Ces résultats sont cohérents avec :

- la différence de pH des solutions interstitielles des deux mortiers : 7,1 pour MKP\_E56 après 90 jours et 13,5 pour CEM I (Tableau 34),

#### *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

- la Figure 3 (diagramme de Pourbaix [4]) qui donne la variation de la vitesse de corrosion en fonction du pH.

Pour rappel, la solubilité de la couche d'alumine hydratée qui protège le métal dépend du pH du milieu. Ainsi, initialement, l'aluminium est recouvert d'une couche d'alumine hydratée. Dans le mortier à base de ciment Portland, le pH étant élevé, l'alumine hydratée n'est pas stable et la corrosion est significative même après la stabilisation du système. Une solubilité plus faible de cette couche est observée dans le mortier à base de ciment phospho-magnésien, ce qui confirme que cette matrice cimentaire est intrinsèquement favorable à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'aluminium et donc limite sa corrosion. Par contre, au début de l'hydratation le pH est d'environ 4-5, il peut être supposé qu'à ce pH la couche d'alumine formée à la surface de l'aluminium se dissout et ne peut plus protéger l'aluminium de la corrosion. Ceci expliquerait les valeurs de  $E < -0.9$  V/Pt obtenues dans les mortiers à base de ciment phospho-magnésien.

Dans le cas du mortier MKP\_E100, peu d'évolution est observée avec le temps, et la valeur moyenne de l'OCP mesurée est de  $-1.4$  V/Pt, ce qui correspond à une corrosion importante. Dans ce cas, l'eau est ajoutée en large excès ( $e/c = 1$ ) par rapport à la demande chimique en eau du ciment ( $e/c = 0.51$ ). Par conséquent, la teneur en eau libre reste importante après l'hydratation du ciment. Par ailleurs, du fait des alcalins relâchés par les cendres volantes (chapitre II, paragraphe.4.1), le pH mesuré dans ce système à 90 jours est égal à 12.5, valeur comprise dans la zone de forte corrosion.

Les mesures dans le mortier MKP\_E45 n'ont pas pu être réalisées au-delà de 22 jours à cause d'une perte de contact entre l'électrode et la matrice.

La Figure 97 présente les résultats obtenus sur une électrode d'aluminium incorporée dans quatre mortiers phospho-magnésiens (MKP) avec ou sans ajout de  $H_3BO_3$  et/ou  $LiNO_3$  (Tableau 24). Le rapport  $e/c$  est fixé à 0.56, rapport pour lequel la corrosion la plus faible est observée.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

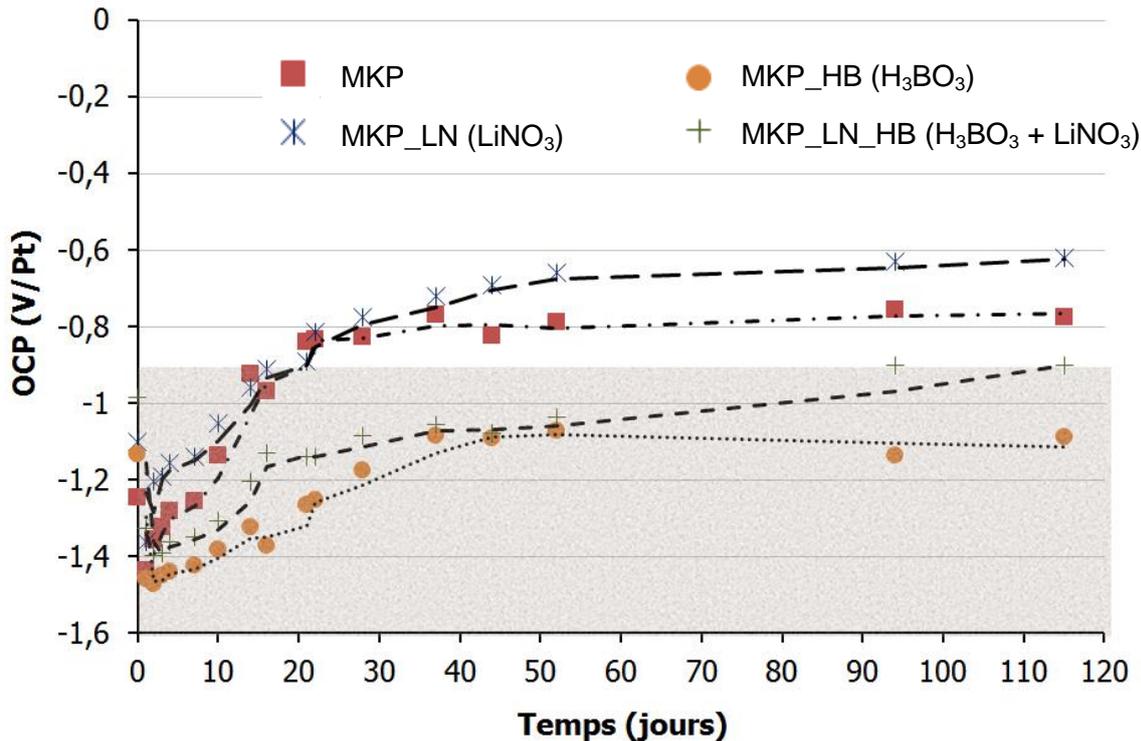


Figure 97 : Variation du potentiel d'équilibre (OCP) mesuré sur l'électrode d'aluminium au cours du temps dans quatre mortiers phospho-magnésiens avec ou sans  $H_3BO_3$  et/ou avec ou sans  $LiNO_3$  (MKP, MKP\_LN, MKP\_HB, MKP\_LN\_HB, e/c = 0,56). Zone grise = « zone de corrosion importante ».

L'évolution globale de l'OCP en fonction du temps (augmentation puis stabilisation) est identique quelle que soit la matrice étudiée. Cependant, dans le cas des matrices contenant  $H_3BO_3$ , le temps nécessaire pour la stabilisation du système est d'environ 45 jours au lieu de 25 jours pour le mortier sans retardateur. Ceci est en accord avec l'hypothèse que l'évolution de l'OCP est liée à l'hydratation du ciment, puisqu'il a été mis en évidence dans le chapitre III (paragraphe 3.1.3) que l'acide borique la ralentit fortement.

En ce qui concerne la corrosion de l'aluminium, les valeurs d'OCP plus élevées obtenues en présence de  $LiNO_3$  (-0,6 V/Pt à 115 jours) confirment l'effet inhibiteur de corrosion de ce sel. Dans le cas des matrices contenant  $H_3BO_3$ , le potentiel mesuré dans la zone de stabilisation est toujours inférieur à celui mesuré dans le mortier sans additif MKP\_E56. Cela met en évidence un effet néfaste de l'acide borique sur la corrosion de l'aluminium à la concentration étudiée. Néanmoins, l'ajout de  $H_3BO_3$  est nécessaire à la formulation du mortier pour l'application visée. L'addition de  $LiNO_3$  permet de diminuer cet effet néfaste. En effet, le potentiel mesuré en fin d'expérience est de -0,9 V/Pt pour le mortier MKP\_LN\_HB au lieu de -1,1 V/Pt pour le mortier MKP\_HB.

L'observation d'une corrosion plus importante en présence d' $H_3BO_3$  peut être expliquée par la formation de complexes de borates d'aluminium en solution augmentant la solubilité de l'aluminium [181-184].

En résumé, cette étude a montré que le suivi du potentiel à circuit ouvert est un bon indicateur du niveau de corrosion de l'aluminium dans les mortiers, mais aussi de l'hydratation du ciment. Le ciment phospho-magnésien semble être un meilleur candidat que le ciment Portland pour l'encapsulation de déchets contenant de l'aluminium métallique. En présence du retardateur  $H_3BO_3$ , une augmentation de la corrosion est observée. Elle peut être atténuée par l'ajout de l'inhibiteur de corrosion  $LiNO_3$  dont l'effet est clairement montré sur la valeur de l'OCP.

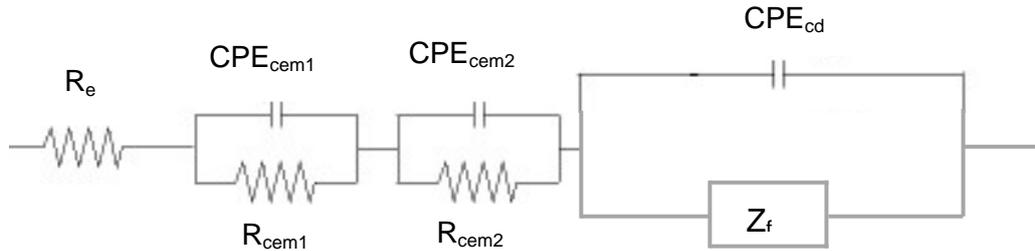
### **2.3. Analyse par spectroscopie d'impédance au potentiel d'équilibre**

La spectroscopie d'impédance apporte des informations sur le mécanisme réactionnel et les cinétiques associées. De plus, si les mesures sont réalisées à l'OCP, l'interface métal/mortier n'est pas altérée. Par conséquent, cette technique est bien adaptée à l'étude de la corrosion. La spectroscopie d'impédance permet également de déterminer des vitesses de corrosion faibles qui ne peuvent pas être calculées par les méthodes habituelles, telles que les mesures de perte de masse ou de dégagement de dihydrogène par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique a déjà été utilisée pour étudier la corrosion des armatures métalliques en acier dans des matériaux cimentaires [185-201]. Les données d'impédance sont habituellement exploitées en utilisant un circuit électrique équivalent composé de résistances, de capacités ou de selfs (aussi appelées inductances) représentant les différentes étapes du mécanisme réactionnel et l'ensemble des paramètres permettant le transfert de charge (conductivité du milieu, porosité, permittivité ...). Les matrices cimentaires étant des matériaux poreux complexes, l'interface électrode/milieu n'est pas un système électrique idéal, des éléments à phase constantes (CPE) décrits par MacDonald [202] et Brug *et al.* [203] sont souvent utilisés à la place de capacités pures.

#### 2.3.1. Définition du modèle général utilisé dans les matrices cimentaires

La réactivité de l'aluminium dans les mortiers a été étudiée en fonction du temps par spectroscopie d'impédance à l'OCP. Le système étant complexe, il est nécessaire de déterminer la contribution de la matrice cimentaire de façon séparée de celle de l'aluminium, et cela peut être réalisé en enregistrant les diagrammes sur une électrode inerte en platine. Ce travail a été effectué à l'IPNO et les résultats sont reportés dans l'annexe E.3.1. Ainsi, nous avons choisi de modéliser la contribution de la matrice cimentaire par un circuit électrique équivalent constitué de deux circuits  $R_{cem1} // CPE_{cem1}$  et  $R_{cem2} // CPE_{cem2}$  en série avec la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ). L'impédance électrochimique peut donc être modélisée par le circuit électrique équivalent présenté Figure 98.

*Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*



**Figure 98 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant la contribution de la matrice cimentaire.**

Dans ce circuit,  $CPE_{cd}$  représente la capacité de double couche,  $R_e$  la résistance de l'électrolyte et  $Z_f$  l'impédance faradique.

- La résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est la mesure de l'impédance à haute fréquence quand la partie imaginaire tend vers 0. Elle est caractéristique des propriétés conductrices de l'électrode, de l'électrolyte et de la géométrie de la cellule.
- L'impédance faradique ( $Z_f$ ) est indépendante de  $R_e$  et  $CPE_{cd}$ . Elle traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée, elle ne dépend que des constantes cinétiques permettant les transferts de charge. Elle comprend toujours une résistance de transfert de charge  $R_t$ . Son expression dépend des processus électrochimiques élémentaires intervenant dans le système (étapes d'adsorption et/ou désorption, étapes de transfert de charge, étapes de diffusion). Ces étapes électrochimiques élémentaires peuvent être représentées par des composants électriques équivalents.

Cette impédance est définie comme le rapport entre le signal de perturbation  $\Delta E$  et la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée (Eq. 9).

$$Z_f(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I_f(\omega)} \quad (\text{Eq. 9})$$

$I_f$  est le courant faradique, courant qui circule à travers l'interface électrode/solution lors d'un processus d'oxydo-réduction. Il représente la somme du courant anodique ( $I_a$ ) et du courant cathodique ( $I_c$ ) (Eq. 10).

$$I_f = I_a + I_c \quad (\text{Eq. 10})$$

Au potentiel d'équilibre (à l'OCP), le courant faradique est nul, si bien que le courant de corrosion peut ainsi être calculé selon l'équation 8 (Eq. 11).

$$I_a = -I_c = I_{corr} \quad (\text{Eq. 11})$$

## *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

- La capacité de double couche électrochimique ( $CPE_{cd}$ ) rend compte de la couche compacte de Helmholtz, et de la couche diffuse de Gouy-Chapman [204]. Elle caractérise la charge créée par les ions à la surface de l'électrode lorsqu'elle est immergée dans une solution.

La valeur de la capacité est souvent représentée comme dans ce travail, par un Élément à Phase Constante (« Constant Phase Element », CPE) [204], de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal, et  $\beta$  une constante empirique comprise entre 0 et 1. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement...) [205-208]. L'impédance caractéristique de la CPE est définie par l'équation 12 (Eq. 12) :

$$Z_{cd} = \frac{1}{(j\omega C_{cd})^\beta} \quad (\text{Eq. 12})$$

$C_{cd}$  est la capacité de double couche et  $\omega$  la pulsation, Les expressions de la partie réelle et de la partie imaginaire de cette impédance sont données en annexe (F.1.1).

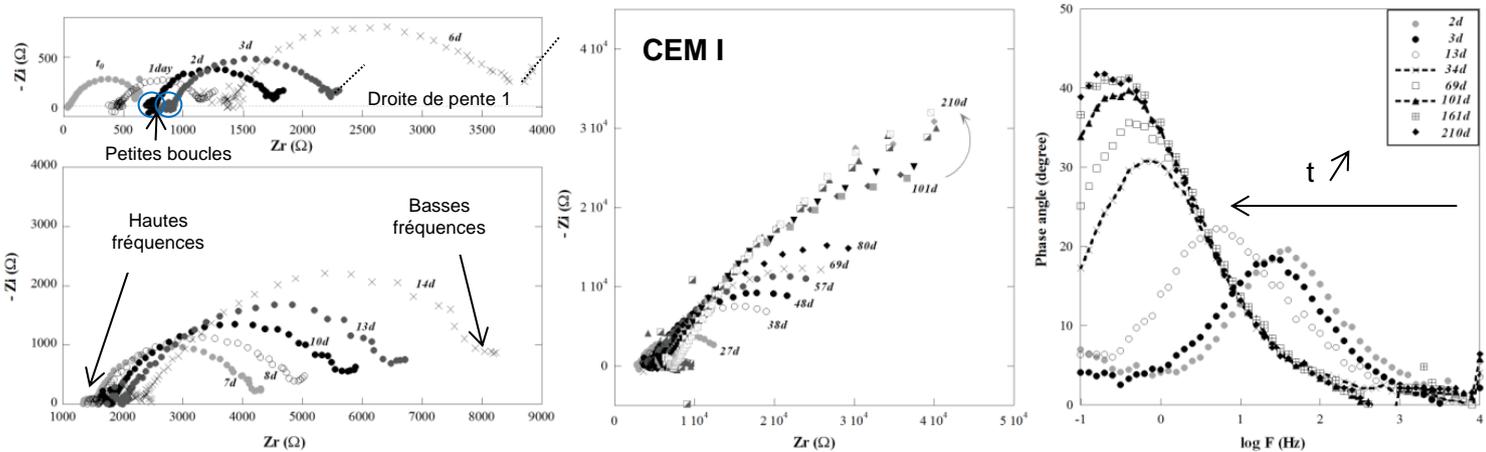
L'objectif est maintenant d'exprimer la grandeur  $Z_f$  en fonction des paramètres cinétiques. Pour ce faire, il est nécessaire de définir le mécanisme réactionnel de la corrosion de l'aluminium. C'est pourquoi la réactivité de l'aluminium dans les sept systèmes considérés précédemment est étudiée par spectroscopie d'impédance.

### 2.3.2. Etude de la réactivité de l'aluminium en fonction de la formulation du mortier par spectroscopie d'impédance

#### 2.3.2.1. Réactivité de l'aluminium dans les mortiers à base de ciment Portland et de ciment phospho-magnésien

La Figure 99 présente les diagrammes de Nyquist enregistrés sur l'électrode d'aluminium dans le mortier à base de ciment Portland à l'OCP en fonction du temps.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien



**Figure 99 : Evolution en fonction du temps des diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre (OCP) mesuré sur l'électrode d'aluminium immergée dans un mortier à base de ciment Portland (CEM I,  $e/c = 0.4$ ) [178] (IPNO).**

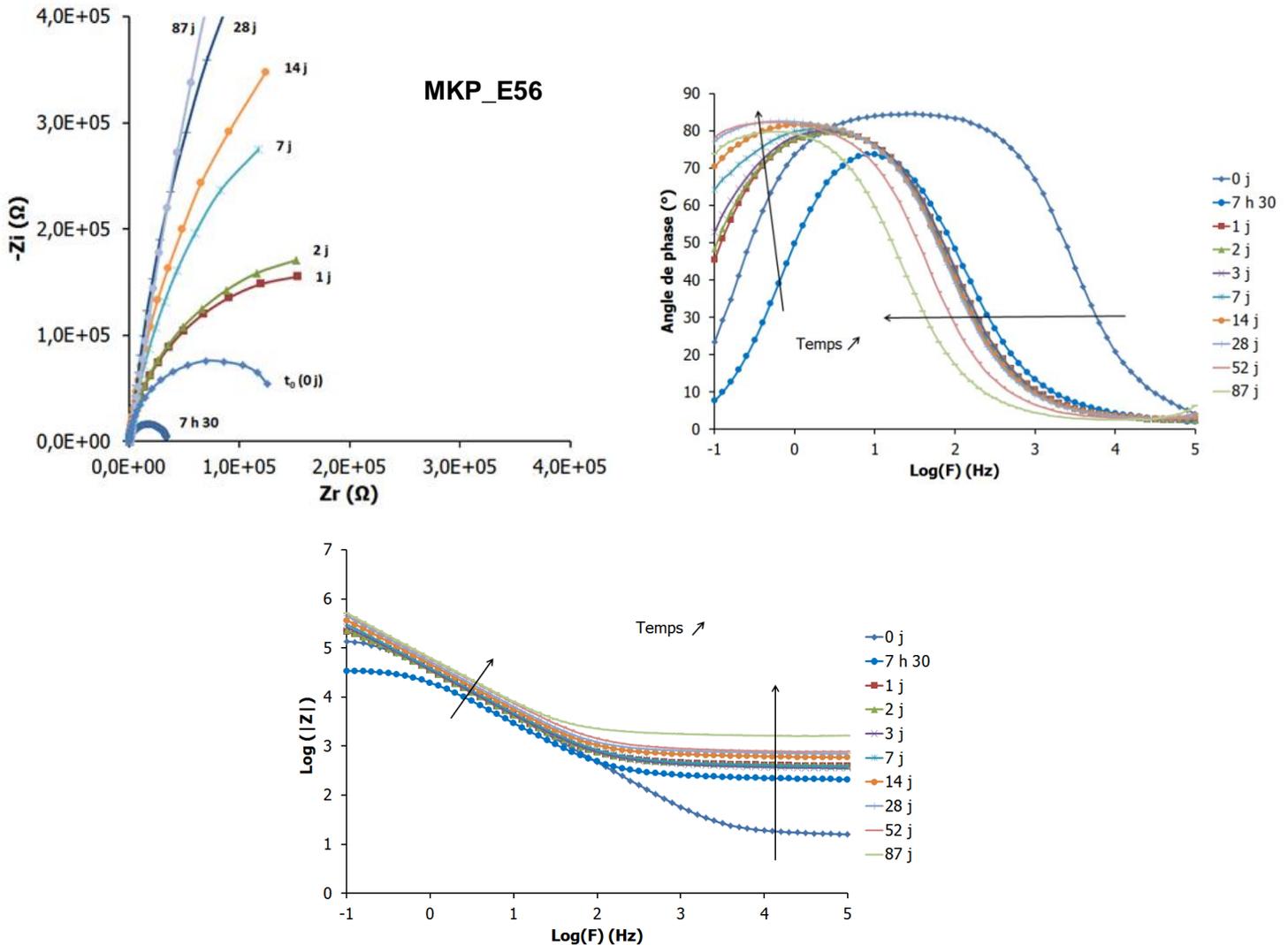
Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist (Figure 99) présentent 2 contributions :

- à hautes fréquences : une petite boucle est observée, elle correspond à la contribution du mortier (comme dans le cas du platine, annexe E.1.1),
- à partir de 1000 Hz, l'impédance liée au processus faradique (processus de corrosion) est observée. Aux basses fréquences, une impédance caractéristique d'une diffusion apparaît (droite de pente 1 en représentation de Nyquist), le seul réactif susceptible de diffuser étant l'eau.

L'impédance faradique augmente avec le temps d'immersion de l'électrode dans le mortier (des boucles de plus en plus grande sont observées), ce qui indique une diminution de la corrosion au cours du temps, comme indiqué par les mesures d'OCP (Figure 96). Ce résultat est aussi observé sur les diagrammes de Bode en phase (diagramme de droite) qui montrent une diminution de la constante de temps de l'impédance faradique en fonction du temps.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

La Figure 100 présente les diagrammes d'impédance obtenus sur l'électrode d'aluminium dans le mortier MKP\_E56 à l'OCP.



**Figure 100 : Evolution en fonction du temps des diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre (OCP) mesurés sur l'électrode d'aluminium immergée un mortier à base de ciment phospho-magnésien (MKP\_E56,  $e/c = 0.56$ ).**

Comme dans le cas précédent, on observe une petite boucle aux hautes fréquences qui est attribuée à la contribution de la matrice cimentaire (non visible sur le diagramme présenté). L'impédance faradique apparaît ensuite. Elle a l'allure d'une boucle capacitive et tend progressivement vers une droite verticale caractéristique d'une impédance faradique infinie (corrosion non significative). Contrairement au mortier CEM I (Figure 99), aucune impédance de diffusion n'est observée dans tout le domaine de fréquences. Les impédances obtenues dans le mortier MKP\_E56 sont beaucoup plus importantes que dans le mortier CEM I (100 fois plus au jeune âge et 1000 fois plus sur le long terme), indiquant une corrosion plus faible. La comparaison des diagrammes de Bode en phase (Figure 99 et Figure 100) est en

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

accord avec ces observations : l'argument de l'impédance est deux à trois fois plus important dans le mortier MKP\_E56. Par ailleurs, le diagramme de Bode en module (Figure 100) montre que la contribution du mortier observée pour les hautes fréquences augmente au cours du temps.

Notons que l'impédance faradique diminue au cours de la première journée, puis ré-augmente pour dépasser à nouveau sa valeur initiale après seulement 1 jour. Au moment de l'immersion dans le mortier, l'aluminium est recouvert d'une couche d'alumine. Pendant le premier jour, le milieu évolue rapidement (composition de la solution porale, nature des phases formées, température, pH) favorisant la dissolution de la couche d'alumine, ce qui entraîne une corrosion plus importante de l'aluminium. Après cette période, il semble qu'une nouvelle couche se forme à la surface de l'électrode, assurant sa protection.

### 2.3.2.2. Evolution de la résistance de l'électrolyte selon la formulation du mortier phospho-magnésien

L'évolution de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) en fonction du temps dans les sept matrices cimentaires est présentée Figure 101. La résistance de l'électrolyte caractérise la migration des ions dans les mortiers. Ainsi, elle dépend de l'hydratation du ciment, de la quantité d'eau, de la concentration en ions dans la solution porale, de la porosité et de la connectivité du réseau poreux. Les mesures reportées sur cette figure ont été enregistrées sur une électrode d'aluminium mais des résultats identiques ont été obtenus sur platine.

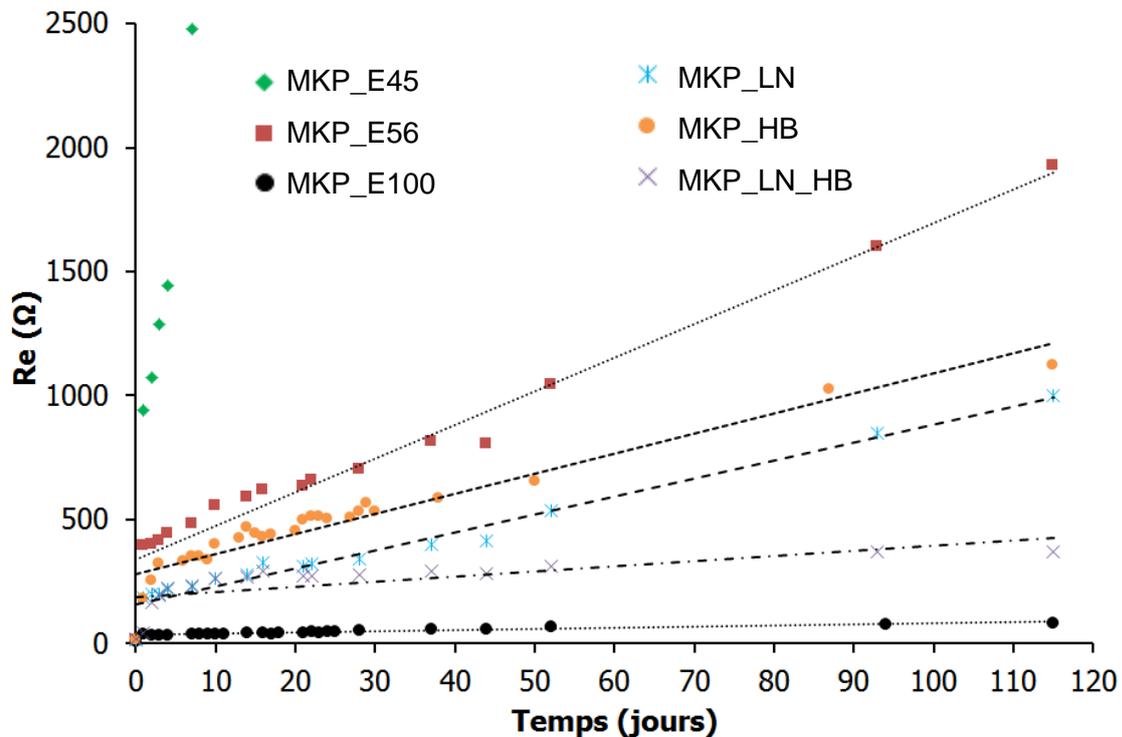


Figure 101 : Evolution de la résistance de l'électrolyte au cours du temps obtenue sur l'électrode d'aluminium dans six ciments phospho-magnésiens avec des rapports eau/ciment différents ( $e/c = 0.45$ ,  $e/c = 0.56$  et  $e/c = 1$ , MKP\_E45, MKP\_E56, MKP\_100) et avec ou sans  $H_3BO_3$  et/ou  $LiNO_3$  (MKP\_LN, MKP\_HB, MKP\_LN\_HB).

## *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

La variation de  $R_e$  pour le mortier MKP\_E45 présente une augmentation rapide qui peut avoir deux origines :

- la consommation de l'eau en déficit par rapport à la stœchiométrie ( $e/c = 0.51$ ),
- la perte de contact électrique suite à un gonflement de la matrice cimentaire et une fissuration du pot.

Pour le mortier MKP\_E100, la résistance de l'électrolyte est quasiment constante et faible (environ  $40 \Omega$ ) sur toute la durée de l'expérience. Cela montre que malgré la prise mécanique de la matrice, la conductivité ionique n'est pas modifiée. Dans ce cas, il y a un excès d'eau présente dans la porosité connectée qui rend le milieu conducteur.

La résistance  $R_e$  des mortiers MKP\_E56, MKP\_LN et MKP\_HB augmente linéairement sur les 120 jours de l'étude. Comme attendu, le mortier MKP\_E56, qui contient le moins d'espèces ioniques dans la solution porale, présente les valeurs de résistance les plus élevées. L'ajout d'additifs sous forme de sels solubles augmente la conductivité ionique et diminue par conséquent la résistance de l'électrolyte.

Une variation particulière est observée pour le système MKP\_LN\_HB. Dès 5 jours, la résistance de l'électrolyte tend vers une valeur constante d'environ  $250 \Omega$ . En fait, une pente non nulle est tout de même observée, la résistance de l'électrolyte augmente, mais beaucoup plus lentement que pour les autres systèmes. Cela suggère que le processus d'hydratation est différent en présence des deux additifs entraînant une structure particulière du matériau cimentaire. En effet, c'est le MKP\_LN\_HB est le mortier le plus retardé (le nitrate de lithium exacerbant l'effet retardateur de l'acide borique). De plus, la faible valeur mesurée est certainement due à une forte concentration d'ions dans la solution porale.

### 2.3.2.3. Réactivité de l'aluminium selon la formulation du mortier phospho-magnésien

Quelle que soit la formulation, l'allure des diagrammes est similaire à celle des diagrammes reportés Figure 100. Seules les valeurs de l'impédance diffèrent selon la matrice. C'est pourquoi, pour les comparer, nous avons choisi de représenter l'évolution du module de l'impédance (Eq. 8) mesurée à  $0.1 \text{ Hz}$ . Le module de l'impédance à basse fréquence représente la somme de toutes les contributions (résistance de l'électrolyte, impédance liée à la porosité, impédance liée à une éventuelle couche passive et impédance faradique). Dans le cas de matériaux cimentaires de même nature (à base de ciment phospho-magnésien), il peut être supposé que la contribution du mortier est constante et que seule l'impédance faradique (par conséquent la corrosion) aura une influence sur le module de l'impédance à basse fréquence. De manière qualitative, le module de l'impédance est d'autant plus grand que la corrosion est faible. La variation du module de l'impédance est présentée en fonction du temps pour cinq formulations de mortier phospho-magnésien (Figure 102-a et Figure 102-b). Le système MKP\_E45 est écarté à cause des problèmes de contact électrique.

Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

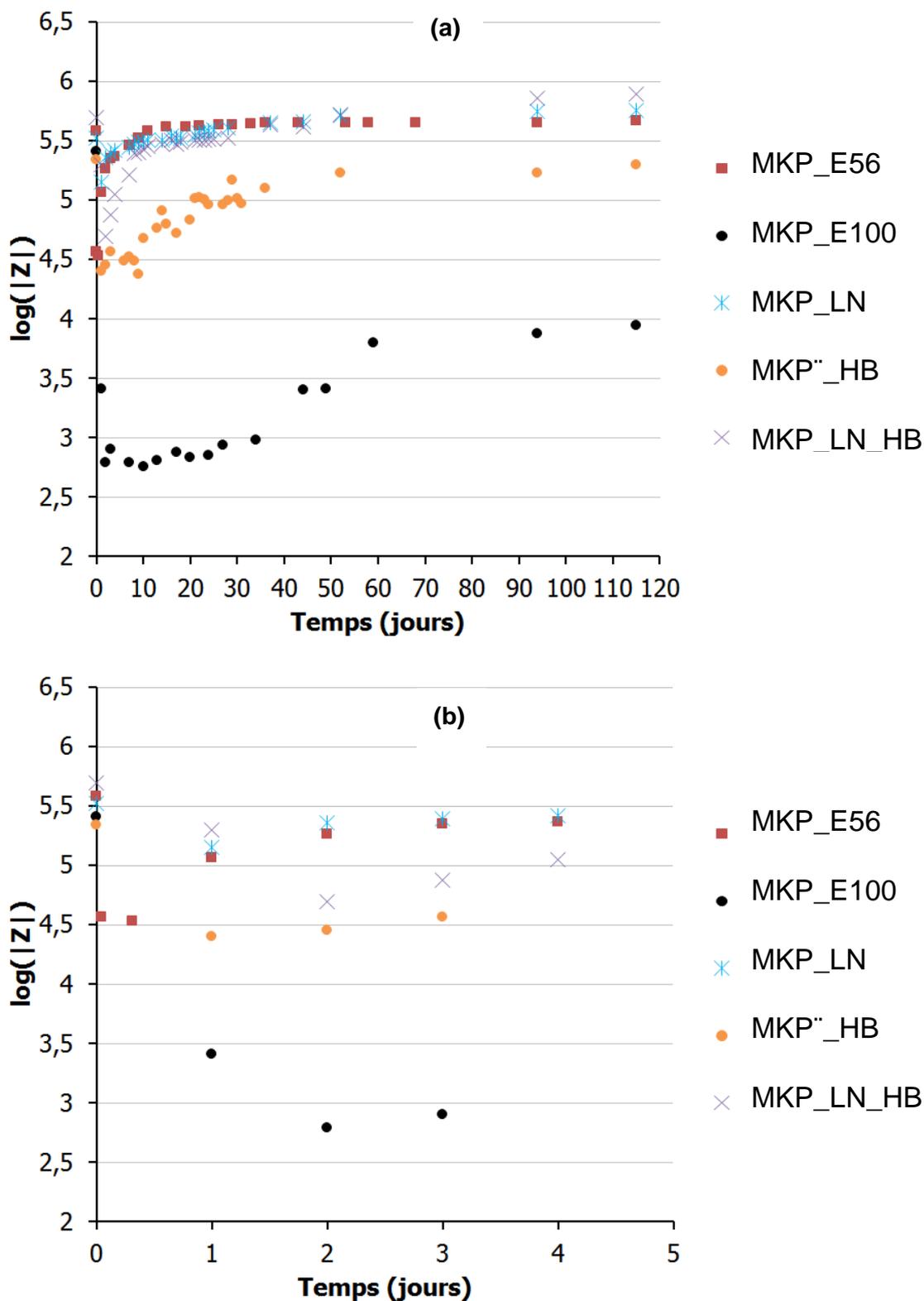


Figure 102 : Variation du logarithme du module de l'impédance ( $\log(|Z|)$ ) mesurée à 0.1 Hz sur le diagramme d'impédance obtenu au potentiel d'équilibre (OCP) en fonction du temps sur l'électrode d'aluminium pour les systèmes MKP, MKP\_LN, MKP\_HB et MKP\_LN\_HB ( $e/c = 0.56$ ) (a). Zoom sur les 5 premiers jours (b).

## *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

Le module de l'impédance dans le cas d'un rapport eau/ciment de 1 est largement inférieur à celui mesuré pour un rapport de 0.56. Ceci traduit une corrosion plus importante pour les mortiers avec un excès d'eau, ce qui confirme les résultats obtenus par suivi de l'OCP (Chapitre IV, paragraphe 2.2).

En présence de  $\text{LiNO}_3$  seul (MKP\_LN), l'effet inhibiteur de corrosion est essentiellement observé dans les premiers jours d'immersion. Pour des temps plus longs, cet effet est atténué.

L'ajout de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dans le mortier MKP (MKP\_HB) a pour conséquence de diminuer le module de l'impédance, ce qui correspond à une corrosion plus importante en accord avec les mesures d'OCP.

C'est dans le cas du système MKP\_LN\_HB qu'est observé le module le plus grand aux temps longs. Ceci indiquerait que la corrosion de l'aluminium est la plus faible dans cette matrice. Or ce résultat est contradictoire avec ceux obtenus par suivi de l'OCP. Cependant, la mesure de la résistance de l'électrolyte a montré que ce système peut présenter des particularités au niveau de la structure de la matrice. Il se pourrait donc que la contribution de la matrice à l'impédance ne soit pas du même ordre de grandeur que pour les autres systèmes. Par conséquent, une analyse qualitative est insuffisante pour estimer le niveau de corrosion de l'aluminium dans ces milieux.

En résumé, la spectroscopie d'impédance permet d'avoir des informations sur la réactivité chimique de l'aluminium dans la matrice cimentaire, mais aussi sur la matrice elle-même. Comme l'a indiqué le suivi de l'OCP, la spectroscopie d'impédance montre que :

- le ciment phospho-magnésien est préférable au ciment Portland pour le conditionnement de l'aluminium métallique,
- une formulation de mortier phospho-magnésien avec un rapport eau/ciment éloigné de la demande chimique en eau du ciment ( $e/c = 0.51$ ), n'est pas adaptée pour le conditionnement de l'aluminium,
- l'acide borique favorise la corrosion de l'aluminium,
- le nitrate de lithium agit comme un inhibiteur de corrosion de l'aluminium.

Cependant, une divergence des résultats est tout de même observée entre l'OCP et la spectroscopie d'impédance pour le système comprenant du nitrate de lithium et de l'acide borique. Une étude quantitative et la détermination d'une vitesse de corrosion paraissent donc nécessaires pour conclure sur ce système.

### 3. Analyse quantitative de la corrosion de l'aluminium dans les ciments phospho-magnésiens

L'analyse qualitative permet d'estimer l'influence des paramètres de formulation sur la corrosion de l'aluminium. Néanmoins, cette analyse a montré ses limites dans le cas du mortier phospho-magnésien contenant les deux additifs. Par ailleurs, cette étude ne permet pas d'atteindre des valeurs de vitesse de corrosion. Pour déterminer ces vitesses, une étude quantitative a été réalisée. Un mécanisme réactionnel de corrosion a tout d'abord été proposé. Son analyse cinétique a conduit à établir l'expression de l'impédance faradique que nous avons utilisée pour simuler les diagrammes d'impédance. Un jeu de constantes cinétiques a été ainsi déterminé, duquel la vitesse de corrosion a été calculée en fonction du temps. L'intégration de cette courbe a ensuite permis de déduire les quantités de dihydrogène produites en fonction du temps.

#### 3.1. Mécanisme proposé pour la corrosion de l'aluminium dans une matrice cimentaire

##### 3.1.1. Description du mécanisme réactionnel

Pour modéliser la cinétique de corrosion, les étapes réactionnelles suivantes sont considérées :

- les étapes de transfert électronique (transfert de charge),
  - oxydation de l'aluminium,
  - réduction de l'eau.
  
- une étape de diffusion de l'eau (observée dans le ciment Portland),
  
- une étape de désorption qui modélise le renouvellement des sites actifs de l'électrode [209]. Cette étape de désorption permet d'expliquer la limitation de la corrosion dans le MKP, la diffusion de l'eau n'étant pas observée.

#### (1) – Transfert de charge 1 : oxydation de l'aluminium



*Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment  
phospho-magnésien*

**(2) – Transfert de charge 2 : réduction de l'eau**



**(3) – Diffusion de l'eau**



**(4) – Etape de désorption**



Dans notre cas, les réactions électrochimiques « retour » ne sont pas considérées.

Dans ces équations,  $k_{a1}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $k_{b2}$  ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sont les constantes cinétiques de transfert de charge respectivement de l'oxydation de l'aluminium et de la réduction de l'eau. L'expression de ces constantes est donnée dans le paragraphe suivant par les relations de Butler-Volmer.  $K_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) est la constante cinétique de désorption,  $D$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion de l'eau.  $C_s$  et  $C_{el}$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) représentent respectivement la concentration de l'eau libre dans le ciment et à l'électrode.  $\Gamma$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est le nombre de sites électroactifs ( $s$ ) à la surface de l'aluminium. Sa valeur est estimée à partir du réseau cristallin (fcc) de l'aluminium et de son paramètre de maille ( $r = 4.04 \text{ \AA}$ ),  $\Gamma = 2 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$  (valeur calculée).  $\theta$  ( $0 < \theta < 1$ ) est la proportion des sites occupés par  $\text{Al}^{3+}$ , tandis que  $(1-\theta)$  est la proportion des sites libres.

3.1.2. Equations cinétiques caractéristiques des étapes du mécanisme

**(1) et (2) – Les étapes de transfert de charge**

Les courants faradiques  $I_{f1}$  et  $I_{f2}$  correspondant aux deux étapes électrochimiques (1) et (2) sont donnés ci-dessous :

$$I_{f1} = 3FS k_{a1} \Gamma(1 - \theta) \quad (\text{Eq. 13})$$

$$I_{f2} = -FS k_{b2} C_{el} \quad (\text{Eq. 14})$$

avec  $k_{a1} = k_1^0 \exp\left(\frac{nF}{RT}(1 - \alpha_1)(E - E_1^0)\right) = k_1^0 \exp(b_{a1}(E - E_1^0)) \quad (n = 3) \quad (\text{Eq. 15})$

et  $k_{b2} = k_2^0 \exp\left(\frac{nF}{RT}(-\alpha_2)(E - E_2^0)\right) = k_2^0 \exp(b_{b2}(E - E_2^0)) \quad (n = 1) \quad (\text{Eq. 16})$

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

Dans ces équations,  $k^0$  ( $s^{-1}$  ou  $cm.s^{-1}$ ) est la constante cinétique intrinsèque de transfert de charge,  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) est le coefficient de transfert de charge et  $E^0$  est le potentiel standard du couple Ox/Red.

Il est important de remarquer que le nombre d'électrons impliqués dans le second transfert de charge est de 1 électron/mole d'eau (Eq. 14). La réaction de corrosion considérée pour l'aluminium fait intervenir le transfert de trois électrons. A l'OCP, le courant total est égal à 0, le courant  $I_{f2}$  doit alors être multiplié par un facteur 3 afin que les nombres d'électrons impliqués dans le courant anodique et cathodique soient identiques.

Le courant faradique global est alors défini par (Eq. 17) :

$$I_f = I_a + I_c = I_{f1} + 3I_{f2} \quad (\text{Eq. 17})$$

### (3) – L'étape de diffusion :

Le système est décrit par la première loi de Fick, le flux de diffusion à l'équilibre  $J$  ( $mol.m^2.s^{-1}$ ) est proportionnel au gradient de concentration :

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = J \quad [D \text{ (cm}^2.s^{-1}\text{), le coefficient de diffusion}] \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\text{Soit } D \frac{\partial C}{\partial x} = k_{b2} C_{el} \quad (\text{H}_2\text{O étant l'oxydant}) \quad (\text{Eq. 19})$$

La concentration dépend aussi du temps et de la distance, donc la seconde loi de Fick intervient :

$$-D \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} = \frac{\partial C(x)}{\partial t} \quad (\text{Eq. 20})$$

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$\text{à } x = 0 \rightarrow C = C_{el}$$

$$\text{à } x = \delta \rightarrow C = C_s \quad [\delta \text{ (cm), l'épaisseur de la couche de diffusion}]$$

### (4) – L'étape de désorption :

L'équation cinétique pour  $\theta$  est la suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{a1}(1-\theta) - K_1\theta = \frac{I_{f1}}{nFS\Gamma} - K_1\theta \quad (\text{Eq. 21})$$

### 3.2. Expression et représentation de l'impédance faradique

#### 3.2.1. Expression de l'impédance faradique

A partir de ce mécanisme réactionnel, la linéarisation d'ordre 1 des équations cinétiques, puis l'application de la transformée de Laplace permet d'exprimer  $\Delta E$  en fonction de  $\Delta I_f$  et donc de déterminer l'expression de l'impédance faradique. Les calculs permettant son établissement sont reportés en annexe (F.2.1, F.3.1, F.3.2). L'impédance faradique dépend donc des constantes cinétiques mises en jeu dans le mécanisme réactionnel (Eq. 22).

$$Z_f = \frac{\Delta E}{\Delta I_f} = \frac{(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{\left(\frac{1}{R_{t1}}\right)(j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + \left(\frac{1}{R_{t2}}\right)(j\omega + K_1 + k_{a1})} \quad (\text{Eq. 22})$$

Dans cette expression,  $R_{t1}$  ( $\Omega$ ) et  $R_{t2}$  ( $\Omega$ ) correspondent aux résistances de transfert de charge respectivement de l'oxydation de l'aluminium et de la réduction de l'eau.  $Tr$  est une fonction (tangente hyperbolique) dépendant de l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  (cm), de la pulsation  $\omega$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) et du coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice  $D_{H_2O}$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) (Eq. 23).

$$Tr = \frac{th\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H_2O}}\right)^{1/2}\right)}{(j\omega D_{H_2O})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 23})$$

#### 3.2.2. Représentation de l'impédance faradique

Un circuit modèle de l'impédance faradique appelé aussi circuit électrique équivalent peut être déduit de son expression. Les calculs donnant la décomposition de l'impédance en éléments électriques simples sont présentés dans l'annexe F.2.2. Le circuit électrique équivalent de l'impédance faradique est ainsi donné Figure 103.

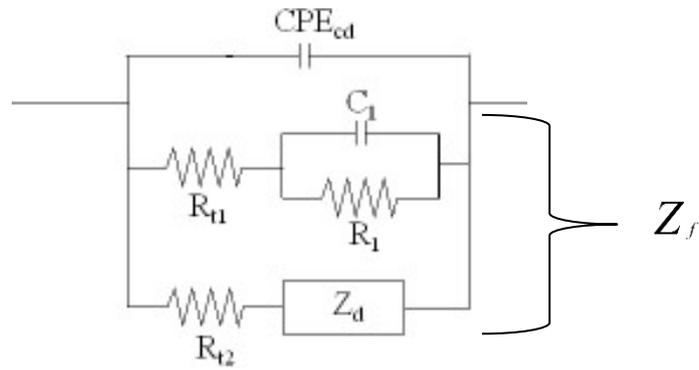


Figure 103 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant la contribution de l'impédance faradique caractérisant le processus de corrosion.

Le Tableau 35 montre que chaque élément électrique a bien une réalité physique puisqu'il dépend des constantes cinétiques intervenant dans le mécanisme réactionnel.

Tableau 35 : Expressions analytiques des éléments électriques intervenant dans le calcul de l'impédance faradique.

$R_t = \frac{1}{nFSb_{a1}k_{a1}\Gamma(1-\theta) - nFSb_{b2}k_{b2}C_{el}}$
$R_{t1} = \frac{1}{nFSb_{a1}k_{a1}\Gamma(1-\theta)}$
$R_{t2} = \frac{1}{-nFSb_{b2}k_{b2}C_{el}}$
$R_1 = \frac{R_{t1}k_{a1}}{K_1}$
$C_1 = \frac{1}{R_{t1}k_{a1}}$
$Z_d = R_{t2}k_{b2}Tr \text{ (impédance de Warburg)}$

### 3.3. Expression et représentation de l'impédance électrochimique

#### 3.3.1. Expression de l'impédance électrochimique

Les contributions du mortier et de l'impédance faradique sont maintenant connues. L'expression de l'impédance électrochimique permettant de modéliser les diagrammes d'impédance dans leur ensemble est déterminée (Eq. 24, Eq. 25) :

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

$$Z = R_e + Z_{porosité} + \frac{R_{t1} R_{t2} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{R_{t2} (j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + R_{t1} ((j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + R_{t2} (1 + Tr k_{b2})) (j\omega C_{cd})^{\beta_{cd}})}$$

(Eq. 24)

avec

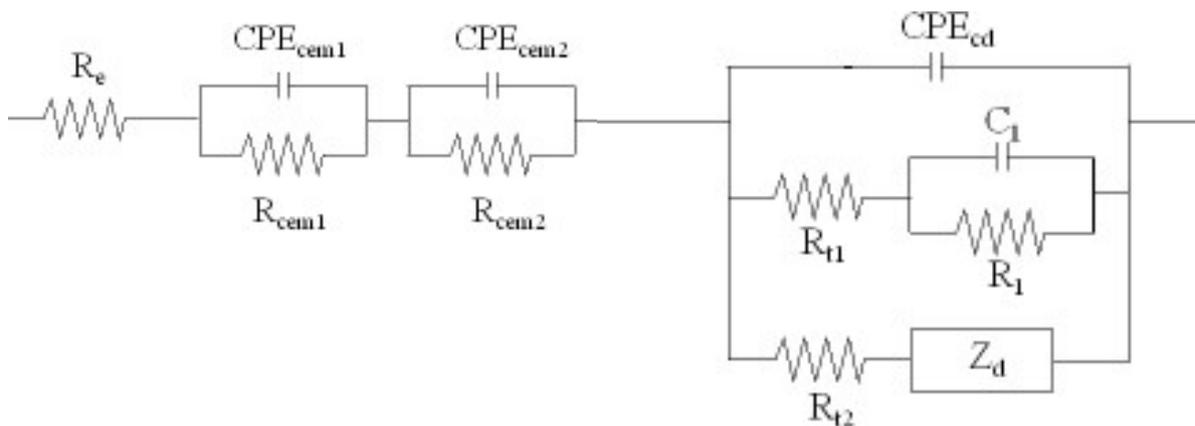
$$Z_{porosité} = \frac{R_{cem1}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} + \frac{R_{cem2}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} - \frac{R_{cem1}^2 (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} - \frac{R_{cem2}^2 (j C_{cem2} \omega)^{\beta_{cem2}}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}}$$

(Eq. 25)

Les calculs relatifs à ces expressions sont présentés en annexe (annexes E.2.3 et E.2.4).

### 3.3.2. Représentation de l'impédance électrochimique du système

Le circuit équivalent représentant l'impédance électrochimique de notre système est donné Figure 104.



**Figure 104 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance électrochimique du système {métal + ciment}.**

### 3.4. Modélisation des diagrammes d'impédance

Dans cette partie, les modélisations de trois systèmes sont présentées :

- CEM I (Portland, e/c = 0.4),
- MKP\_E56 (Phospho-magnésien, sans additif, e/c = 0.56),
- MKP\_LN\_HB (Phospho-magnésien, 1.5% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 2% LiNO<sub>3</sub>, e/c = 0.56).

3.4.1. Comparaison des modélisations aux données expérimentales

Les modélisations de quelques spectres d'impédance obtenus avec les trois mortiers sont présentées Figure 105 (mortier Portland) et Figure 106 (Figure 106-a, Figure 106-b, mortiers phospho-magnésiens). Les données utilisées pour ces modélisations sont regroupées dans les Tableaux F.5.1, F.5.2 et F.5.3 (annexes F.5.1, F.5.2 et F.5.3).

La valeur du coefficient de transfert de charge peut varier durant les premiers jours de contact. En effet, l'hydratation du ciment conduit à une faible élévation de température au sein du matériau. Il peut donc être nécessaire de faire varier légèrement ce paramètre afin d'obtenir une bonne modélisation des diagrammes d'impédance. Les modélisations sont réalisées pour une température de 298 K.

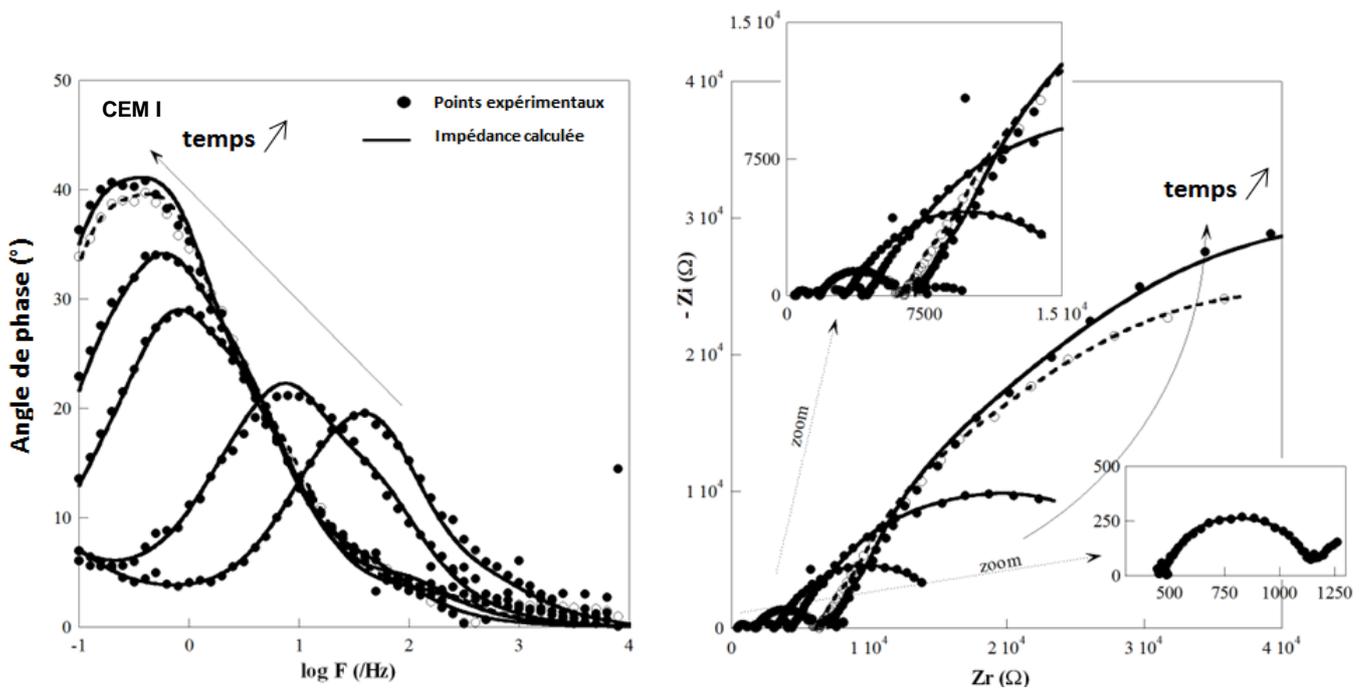


Figure 105 : Impédances expérimentales (points) et calculées (lignes) des diagrammes enregistrés sur l'électrode de travail en aluminium au potentiel d'équilibre (OCP) au cours du temps dans un mortier Portland (CEM I) à différentes échéances : 23 heures, 10 jours, 30 jours, 50 jours, 101 jours et 203 jours [180] (IPNO).

Dans le cas du ciment Portland, il est observé que les termes  $D_{H_2O}$  et  $C_s$  sont étroitement liés. Par conséquent, le produit  $D_{H_2O} * C_s$  est considéré lors des modélisations. Les deux paramètres sont susceptibles de varier au cours du temps.

Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

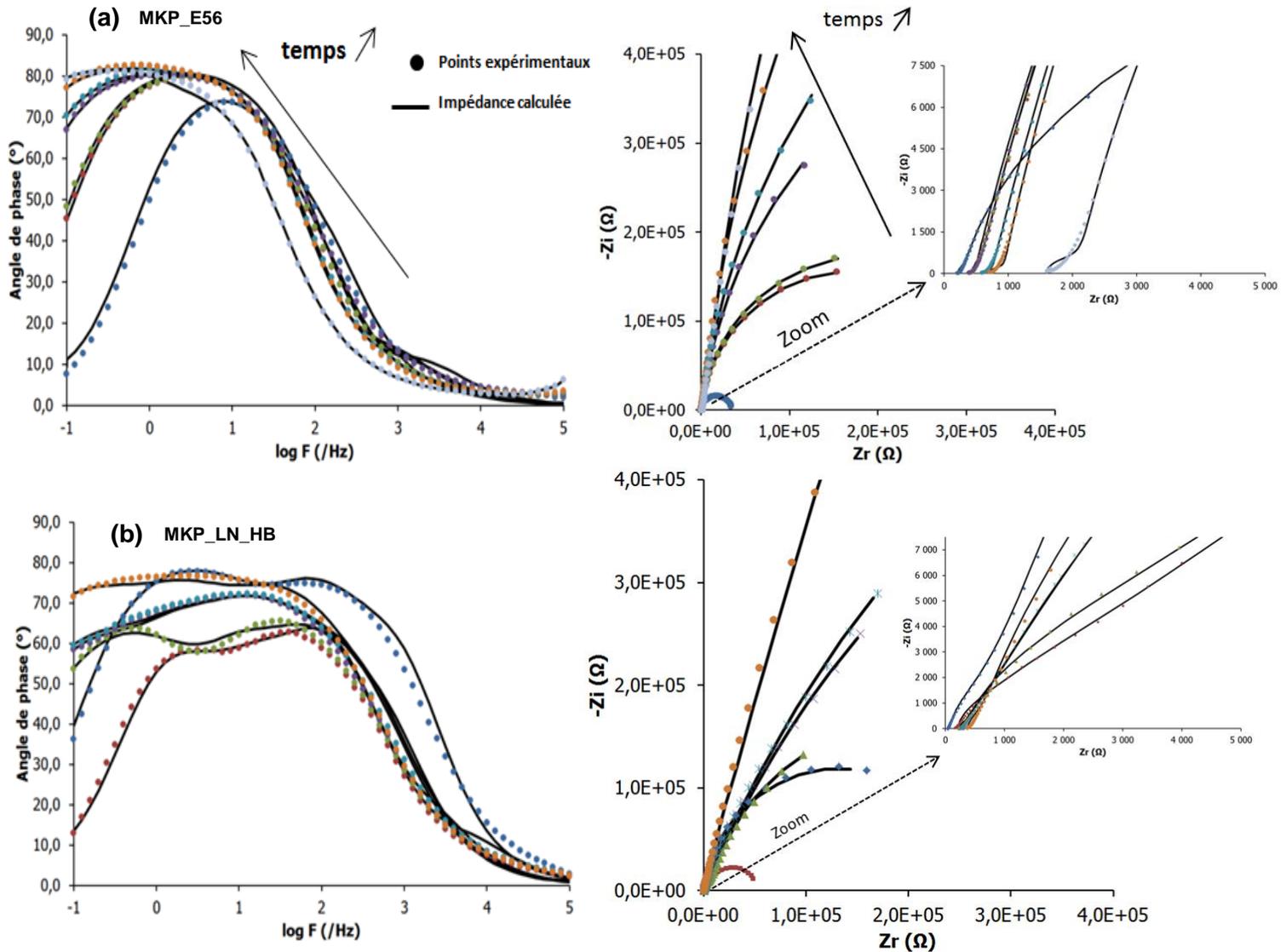


Figure 106 : Impédances expérimentales (points) et calculées (lignes) des diagrammes enregistrés sur l'électrode de travail en aluminium au potentiel d'équilibre (OCP) au cours du temps dans deux mortiers phospho-magnésiens à différentes échéances. (a) système MKP\_E56 à 7 h30, 24 heures, 48 heures, 7 jours, 14 jours, 28 jours, 87 jours. (b) système MKP\_LN\_HB (MKP +  $\text{LiNO}_3$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) à 24 heures, 48 heures, 7 jours, 14 jours, 28 jours, 94 jours.

Dans le cas des systèmes CEM I (Figure 105) et MKP\_E56 (Figure 106-a), l'expression de l'impédance électrochimique déterminée pour décrire la corrosion de l'aluminium au sein d'une matrice cimentaire permet une modélisation en adéquation avec les résultats expérimentaux. Les impédances calculées sont proches des impédances expérimentales et les diagrammes de Nyquist et de Bode peuvent être correctement modélisés.

Dans le cas du système MKP\_LN\_HB la modélisation est un peu plus complexe. En effet, le diagramme de Bode en phase montre qu'une nouvelle constante de temps, attribuée au matériau cimentaire, apparaît aux moyennes fréquences (Figure 106-b). Cela peut

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

s'expliquer par la contribution d'une autre composante non considérée jusqu'ici, la formation d'une couche passive à la surface du métal. La formation d'une telle couche est connue dans la littérature :

- En absence de  $\text{LiNO}_3$ , une couche du type  $\text{AlO}(\text{OH})$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [210, 211] précipite à la surface de l'aluminium.
- En présence de  $\text{LiNO}_3$ , un sel aluminat de lithium hydraté ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) a été mis en évidence par diffraction des rayons X par l'équipe de l'IPNO après avoir immergé des plaques d'aluminium dans des solutions aqueuses à pH 7 et 13 (annexes E.4.1 et E.4.2). Cette étude confirme l'existence de ce sel déjà observé dans les ciments Portland en présence de  $\text{LiNO}_3$  et d'aluminium métallique [127].

Ainsi, la couche formée à la surface de l'aluminium dans le mortier MKP\_LN\_HB semble avoir des propriétés électriques modifiées, ce qui conduit à une réponse différente en spectroscopie d'impédance. La Figure 107 comparant les diagrammes de Bode en phase pour les différentes formulations de mortier phospho-magnésien (MKP\_E56, MKP\_LN, MKP\_HB et MKP\_LN\_HB) montre bien que le système MKP\_LN\_HB est particulier.

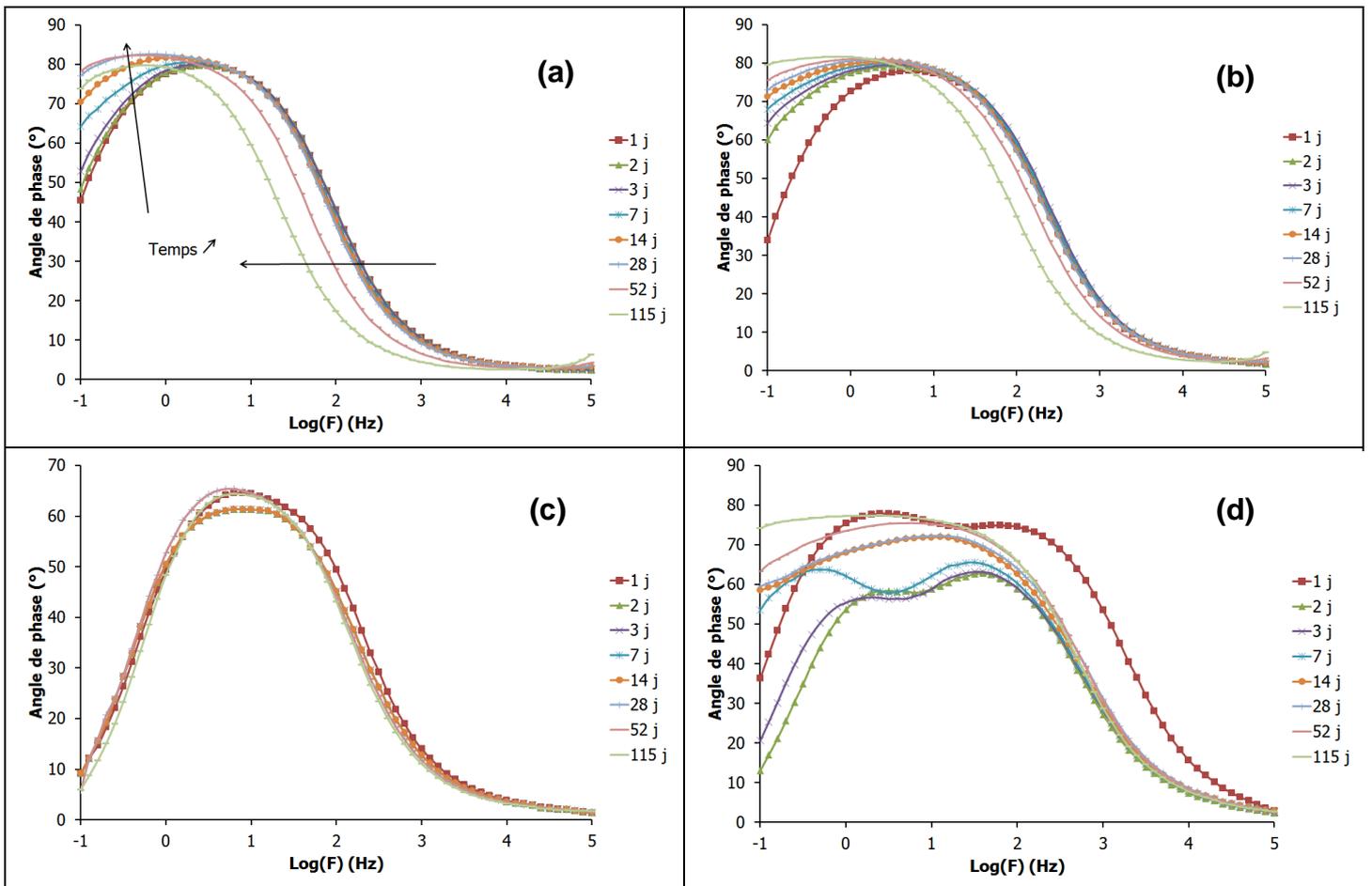
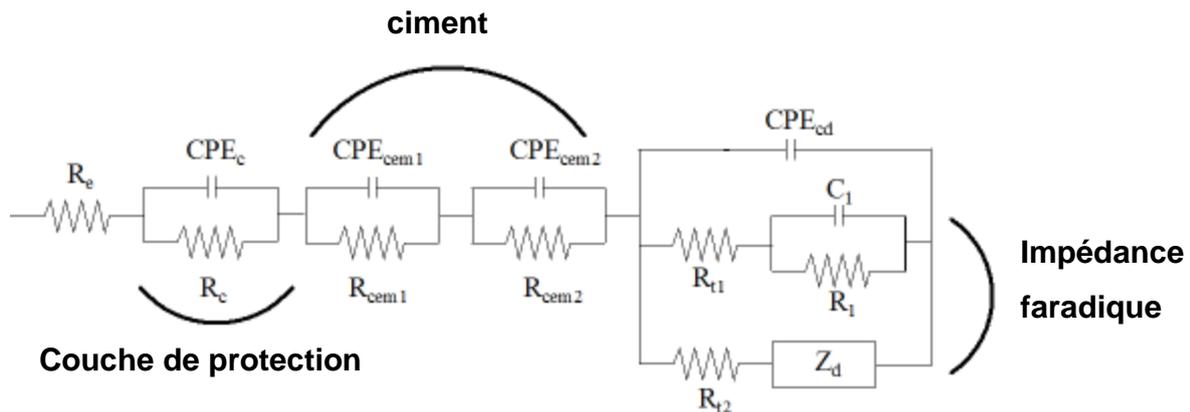


Figure 107 : Diagrammes de phase en fonction du temps obtenus au potentiel d'équilibre (OCP) et mesurés sur l'électrode d'aluminium immergée dans des mortiers à base de ciment phospho-magnésien. Système MKP\_E56 (a). Système MKP\_LN (b). Système MKP\_HB (c). Système MKP\_LN\_HB (d).

## *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

Par conséquent, un circuit supplémentaire  $R_c//CPE_c$  est ajouté en série à la résistance de l'électrolyte pour modéliser la couche passive se formant à la surface de l'aluminium dans le cas du mortier MKP\_LN\_HB. En effet, ce type de circuit est souvent utilisé dans la littérature pour modéliser la contribution d'une couche passive se formant à la surface du métal [209, 212, 213]. Le circuit électrique équivalent de l'impédance électrochimique est donc présenté Figure 108 pour ce système. Ce nouveau circuit permet une bonne modélisation des diagrammes d'impédance du mortier MKP\_LN\_HB (Figure 106-b).



**Figure 108 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance électrochimique du système {métal + ciment} pour le système MKP\_LN\_HB [178].**

Dans les autres systèmes MKP\_E56, MKP\_LN et MKP\_HB, ce circuit ne semble pas nécessaire, les caractéristiques électriques de la couche se confondant avec celles du matériau cimentaire. Les contributions ne peuvent donc pas être séparées

### 3.4.2. Constantes cinétiques caractéristiques du processus de corrosion

Afin d'évaluer les étapes contrôlant la réaction de corrosion, trois constantes cinétiques ayant la même unité ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sont définies pour caractériser chaque étape :

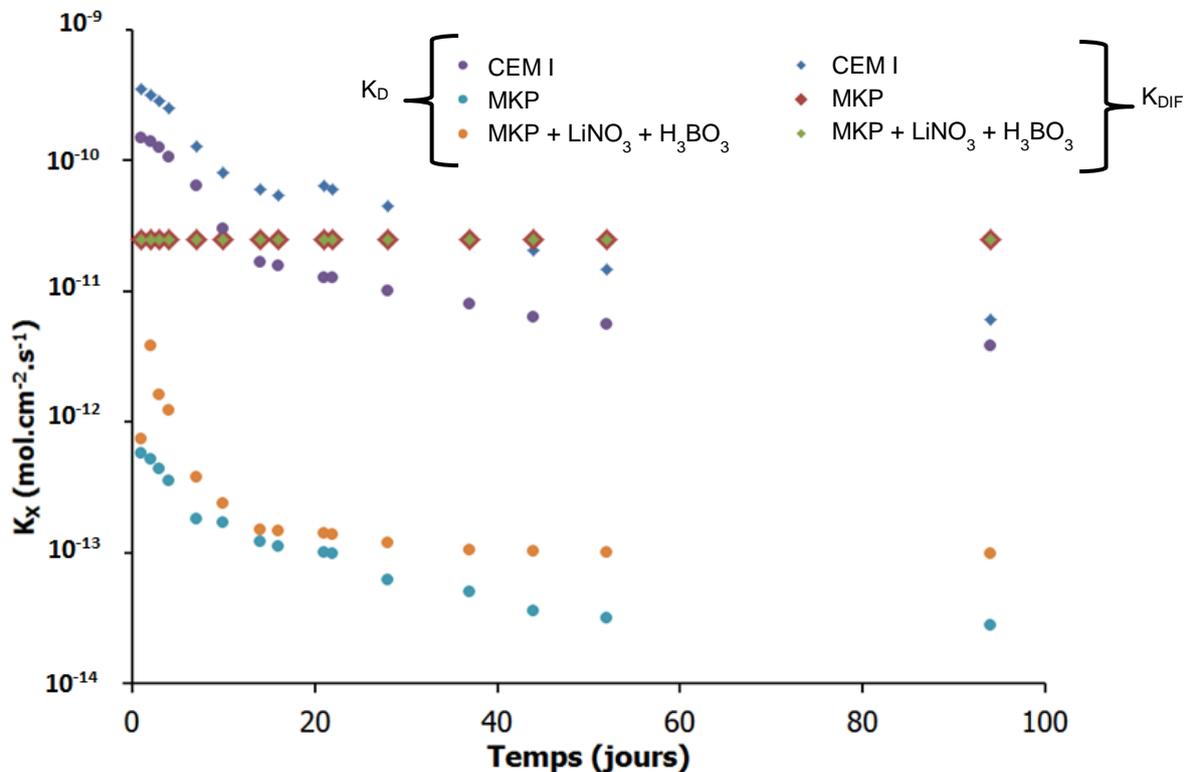
$$\text{Transfert de charge : } K_{TC} = k_{a1}\Gamma \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\text{Diffusion : } K_{DIF} = C_s \frac{D_{H_2O}}{\delta} \quad (\text{Eq. 27})$$

$$\text{Désorption : } K_D = K_1\Gamma \quad (\text{Eq. 28})$$

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

La Figure 109 présente respectivement l'évolution des constantes  $K_{DIF}$  et  $K_D$  au cours du temps pour les trois matériaux cimentaires étudiés (CEM I, MKP\_E56, MKP\_LN\_HB). Le calcul de la constante  $K_{TC}$  n'apporte pas d'information majeure, les données ne sont pas montrées. L'évolution de cette constante suit l'évolution du potentiel d'équilibre (OCP), elle augmente au cours du temps.



**Figure 109 : Evolution des constantes cinétiques  $K_{DIF}$  et  $K_D$  déterminées par la modélisation des spectres d'impédance dans les trois matrices cimentaires (CEM I, MKP\_E56, MKP\_LN\_HB).**

Dans le mortier Portland, la diffusion semble être une étape limitante tout au long de l'étude. Le Tableau F.5.1 (annexe F.5.1) montre que le ratio  $D \cdot C_s$  diminue au cours du temps. Cela peut être expliqué par une diminution de la quantité d'eau libre au sein du matériau ou une diminution du coefficient de diffusion suite à un affinement et une segmentation de la porosité. Même si la solubilité de la couche d'alumine hydratée est importante à pH élevé (pH de la solution interstitielle du mortier Portland  $\sim 13.2$ ), un processus d'adsorption/désorption est tout de même observé à la surface de l'aluminium.  $K_{DIF}$  et  $K_D$  sont du même ordre de grandeur. Le processus de corrosion serait donc à la fois contrôlé par la diffusion de l'eau au sein du matériau et la désorption de l'aluminium.

Au contraire, dans le mortier phospho-magnésien, la diffusion ne semble pas jouer un rôle important (coefficients constants sur l'étude). L'impédance dépend seulement de l'étape de désorption. Les valeurs de  $K_D$  obtenues dans le mortier phospho-magnésien sont 100 fois

## *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

inférieures à celles calculées dans le mortier Portland. Ces valeurs sont en accord avec le fait que la solubilité de l'aluminium Al(III) est beaucoup plus faible à pH 7 qu'à pH 13 [4].

### 3.4.3. Contribution du ciment et de la couche à la surface de l'aluminium

En présence de  $\text{LiNO}_3$  et de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , la constante de temps supplémentaire observée et modélisée par un circuit  $R_{cp}/CPE_{cp}$  permet de déterminer la contribution électrique de la couche protectrice d'aluminate de lithium se formant à la surface de l'aluminium. L'influence de cette couche est visible dans le tableau F.5.3 (annexe F.5.3) : la résistance augmente avec le temps d'immersion. L'épaisseur de la couche formée augmente donc au cours du temps. Il n'est malheureusement pas possible de séparer l'impédance électrique de la couche protectrice de celle du mortier. Par ailleurs, la somme de toutes les résistances ( $R_e + R_{cem1} + R_c + R_{cem2}$ ) déterminées par les modélisations et caractérisant les contributions de la couche protectrice et du ciment ne représente que 10% de l'impédance électrochimique.

En résumé, nous retiendrons qu'un mécanisme en quatre étapes est suggéré pour la corrosion de l'aluminium dans les matrices cimentaires : deux étapes de transfert de charge correspondant à la réduction de l'eau et à l'oxydation de l'aluminium, une étape de désorption de l'aluminium et une étape de diffusion de l'eau. Ce mécanisme est décrit par plusieurs équations cinétiques à partir desquels l'impédance faradique, puis l'impédance électrochimique du système peuvent être déterminées et modélisées sous la forme d'un circuit électrique équivalent (CEE). L'emploi de ce modèle pour simuler les courbes expérimentales d'impédance permet de déterminer l'ensemble des constantes cinétiques et d'observer les étapes susceptibles de limiter la corrosion dans les matrices cimentaires.

- Dans le cas du mortier Portland, la corrosion est limitée par l'étape de diffusion de l'eau au sein du matériau et par l'étape de désorption de l'aluminium.

- Dans le mortier phospho-magnésien, la corrosion est limitée essentiellement par l'étape de désorption. La corrosion étant au moins 100 fois plus faible que dans le mortier Portland, la diminution de l'eau libre dans le matériau et l'affinement de la porosité au cours du temps n'ont pas beaucoup d'influence sur la corrosion de l'aluminium dans le ciment phospho-magnésien.

Enfin, le processus de corrosion décrit par l'impédance faradique représente 90% de l'impédance électrochimique du système.

### 3.5. Calcul de la vitesse de corrosion et validation du modèle par comparaison avec les mesures de dégagement de dihydrogène mesuré par chromatographie en phase gazeuse

Suite à la modélisation des diagrammes d'impédance, un ensemble de données cinétiques décrivant le système est obtenu. Le courant de corrosion peut alors être calculé (Eq. 29), ainsi que le volume de dihydrogène associé qui renseigne sur la vitesse de corrosion (Eq. 32).

#### 3.5.1. Calcul de la vitesse de corrosion

La corrosion se produit à l'électrode. L'oxydation de l'aluminium contrôle l'ensemble du processus de corrosion à travers son étape de désorption, la production d'hydrogène est donc étroitement liée à la cinétique de dissolution de l'aluminium.

A l'OCP, le courant  $I_f$  est égal à 0, le courant de corrosion peut être déterminé selon l'équation (Eq. 29) :

$$I_{f1} = -3 I_{f2} = I_{corr} = 3FS k_{a1} \Gamma(1 - \theta) \quad (\text{Eq. 29})$$

La quantité d'aluminium oxydé et le volume de dihydrogène produit sont alors déduits de la loi de Coulomb (réaction de corrosion (24), (Eq. 30 et Eq. 31)) :

$$Q = n N_{Al} F = I_{corr} t \quad [\text{ici, } n = 3 \text{ électrons/mole d'Al}] \quad (\text{Eq. 30})$$

$$\text{et } N_{H_2} = \frac{3}{2} N_{Al} \quad [\text{cf. réaction de corrosion (X3)}] \quad (\text{Eq. 31})$$

Dans ces équations  $N_{Al}$  (mol) et  $N_{H_2}$  (mol) correspondent respectivement au nombre de moles d'aluminium oxydées et de dihydrogène produit,  $F$  est la constante de Faraday ( $F = 96485.33 \text{ C.mol}^{-1}$ ) et  $Q$  la quantité de charge électrique (C).

La vitesse de corrosion peut ainsi être exprimée par le volume de dihydrogène dégagé ( $L_{H_2} \cdot m^2 \cdot s^{-1}$ ) au cours de la corrosion de l'aluminium (Eq. 32) à un instant  $t$ .

$$v_{corr} = v_{H_2} = \frac{3}{2} \left( \frac{I_{corr}}{3FS} \right) V_m \quad (\text{Eq. 32})$$

$V_m$  ( $m^3$ ) est le volume molaire d'un gaz, dans le cas des gaz parfait ( $V_m = 0.02445 \text{ m}^3$  à 298 K) et  $S$  est la surface d'aluminium considérée, c'est-à-dire immergée dans le matériau cimentaire.

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

### 3.5.2. Calcul des vitesses de corrosion de l'aluminium dans les systèmes CEM I, MKP\_E56 et MKP\_LN\_HB

#### 3.5.2.1. Evolution du courant de corrosion avec le temps

La Figure 110 présente l'évolution du courant de corrosion avec le temps pour les trois matrices cimentaires étudiées (CEM I, MKP\_E56, MKP\_LN\_HB).

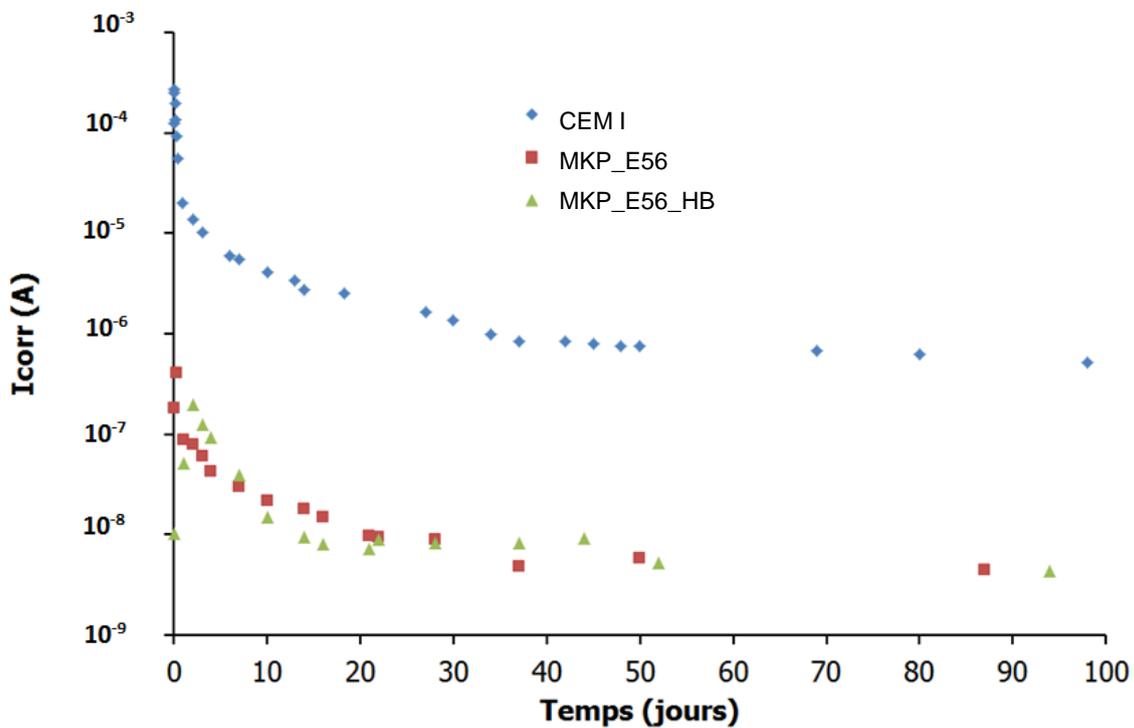


Figure 110 : **Variation du courant de corrosion en fonction du temps dans les trois matrices cimentaires (CEM I, MKP\_E56, MKP\_LN\_HB).**

Le courant de corrosion est 100 fois plus important dans le mortier Portland (CEM I) que dans le mortier phospho-magnésien avec ou sans ajout de  $H_3BO_3$  ni de  $LiNO_3$ . Cela est en accord avec le fait qu'une corrosion beaucoup plus importante est observée dans le mortier Portland et que les valeurs de la constante de désorption de l'aluminium  $K_D$  sont 100 fois inférieures dans le mortier phospho-magnésien que dans le mortier Portland.

Les courants calculés dans les mortiers MKP\_E56 et MKP\_LN\_HB sont du même ordre de grandeur tout au long de l'étude. La corrosion de l'aluminium dans les deux systèmes est fortement limitée. Le calcul du courant seul ne permet de les différencier.

#### 3.5.2.2. Calcul des volumes de dihydrogène associés

L'équation 32 permet le calcul du volume de dihydrogène libéré pour un instant (t). La Figure 111 montre son évolution au cours du temps dans le mortier MKP\_E56 (sans additif).

## Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

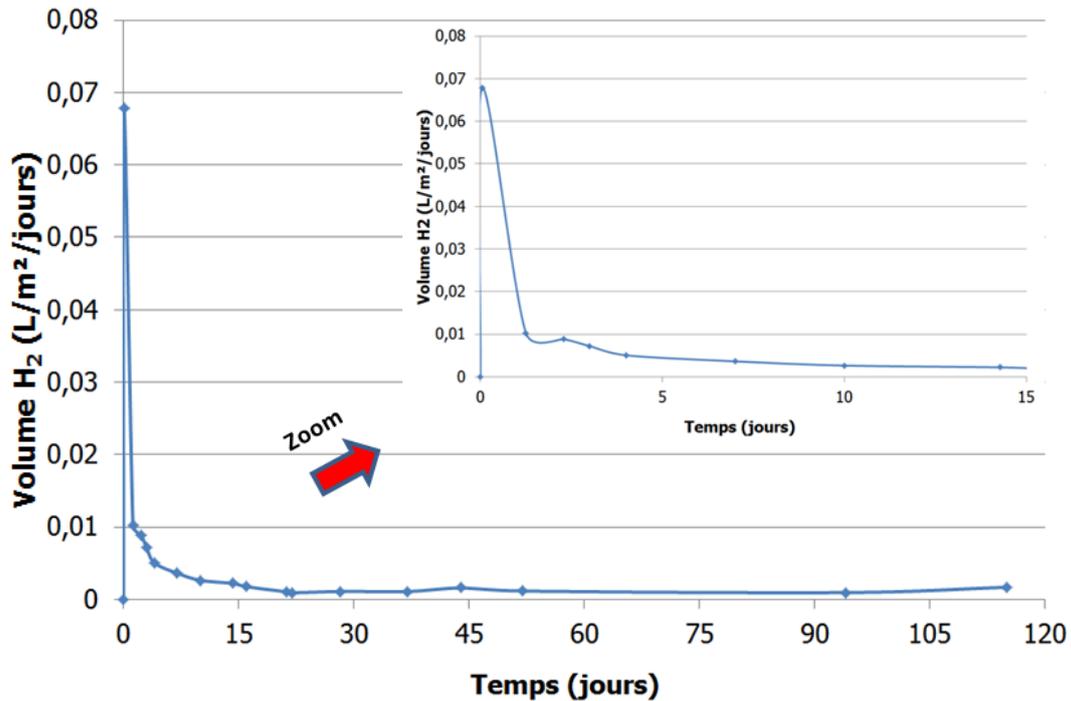


Figure 111 : Evolution du volume de dihydrogène libéré aux différentes échéances de l'étude déterminé par calcul (mortier MKP\_E56).

Le calcul de l'aire sous la courbe par la méthode des trapèzes ou par intégration numérique permet de déterminer le volume de dihydrogène cumulé sur les périodes de l'étude et de comparer les volumes pour les différents mortiers calculés à ceux mesurés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Si les volumes calculés à partir des spectres d'impédance et mesurés par CPG coïncident, le mécanisme réactionnel et l'impédance électrochimique proposés pour la corrosion de l'aluminium dans les matrices cimentaires pourront être validés.

### 3.5.3. Comparaison des volumes de dihydrogène calculés et mesurés au cours du temps

La Figure 112 (Figure 112-a, Figure 112-b et Figure 112-c) présente la comparaison des volumes de dihydrogène calculés à partir de la modélisation des spectres d'impédances (SIE) aux volumes mesurés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien

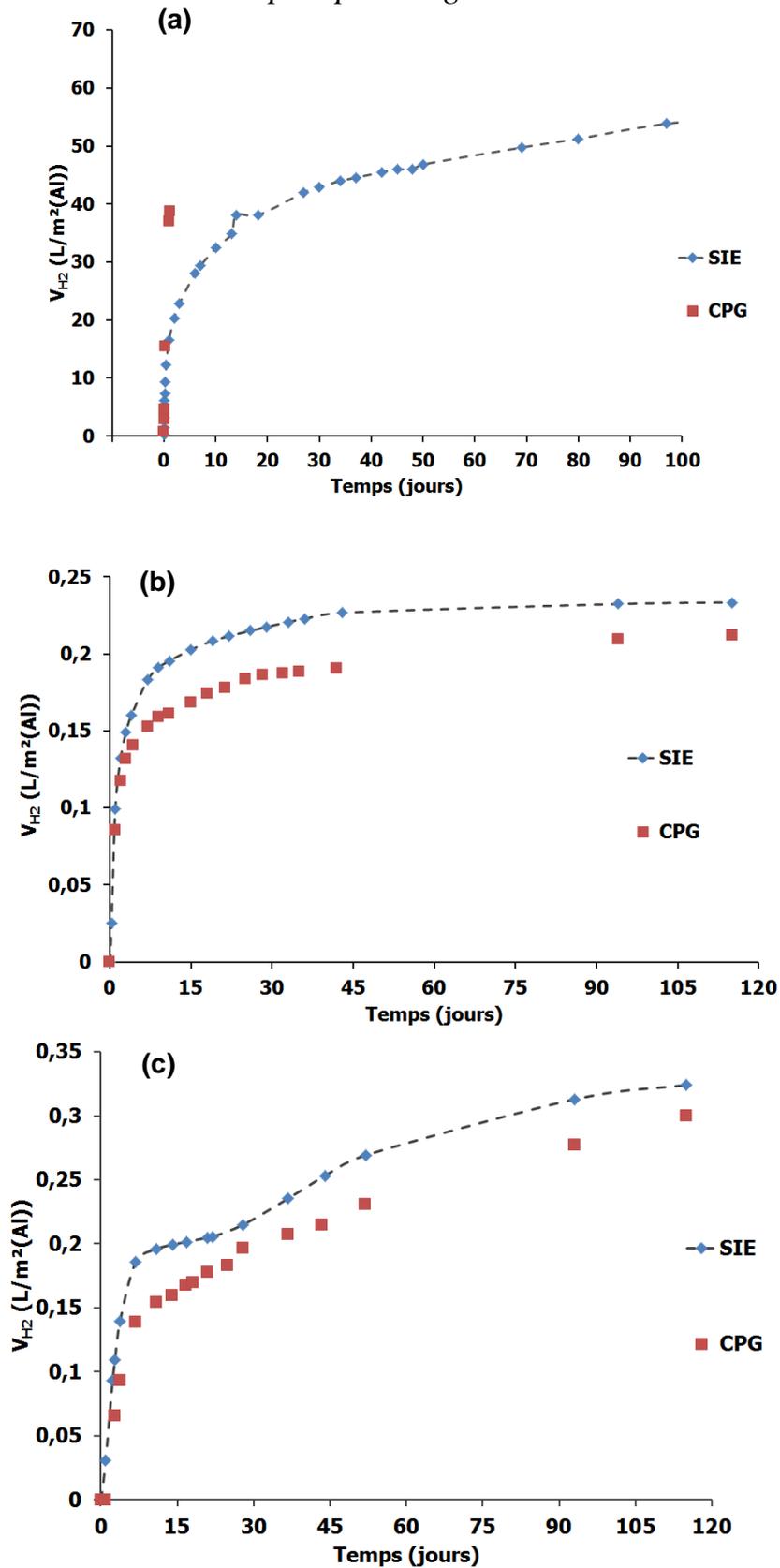


Figure 112 : Comparaison du volume d'hydrogène calculé (SIE) au volume mesuré (CPG) sur trois mortiers : (a) ciment Portland (CEM I), (b) ciment phospho-magnésien (MKP\_E56), (c) ciment phospho-magnésien avec H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et LiNO<sub>3</sub> (MKP\_LN\_HB).

#### *Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

Dans l'ensemble, la Figure 112 montre l'adéquation entre les résultats expérimentaux (CPG) et les résultats modélisés (SIE). Dans tous les systèmes (CEM I, MKP\_E56, MKP\_LN\_HB), les volumes de dihydrogène mesurés sont du même ordre de grandeur que les volumes calculés. Le fait que les mesures par CPG sont un peu inférieures aux valeurs calculées pourrait être expliqué par le fait que le dihydrogène présent dans la porosité n'est pas comptabilisé. Seul le dihydrogène présent dans le ciel du réacteur est mesuré par CPG. Le modèle proposé par spectroscopie d'impédance électrochimique apparaît donc bien adapté pour caractériser la corrosion de l'aluminium dans les matrices cimentaires.

Comme attendu dans le cas du mortier CEM I, le dégagement de dihydrogène est important. Les mesures par chromatographie en phase gazeuse ont dû être stoppées après 1 jour, car la teneur en dihydrogène excédait 4% dans le ciel du réacteur.

Dans le cas des mortiers phospho-magnésiens, le système sans additif (MKP\_E56) semble produire moins de dihydrogène que celui avec additifs (MKP\_LN\_HB). Cela s'explique par la présence d'acide borique favorisant la corrosion de l'aluminium. Ces résultats sont en accord avec les mesures d'OCP réalisées (Figure 97) et montrent que le suivi du module de l'impédance à 0.1 Hz n'est pas suffisant pour caractériser la corrosion (Figure 102).

En résumé, nous retiendrons que le mécanisme proposé pour la corrosion de l'aluminium dans les matrices cimentaires permet de modéliser les courbes obtenues dans toutes les matrices et à tous les temps. Les impédances calculées à partir du circuit électrique équivalent et de l'expression analytique de l'impédance faradique sont en bon accord avec les mesurées expérimentales (SIE). Un jeu de paramètres cinétiques rendant compte des phénomènes physiques se produisant à l'interface matériau/matrice peut ainsi être déterminé. Ces paramètres cinétiques sont utilisés pour calculer le courant de corrosion puis les volumes de dihydrogène équivalents qui sont très proches de ceux mesurés (par CPG). La spectroscopie d'impédance peut donc être utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion de l'aluminium et estimer les volumes de dihydrogène produit. Par ailleurs, l'évolution au cours du temps des constantes cinétiques obtenues permet de mieux comprendre le processus de corrosion et les étapes susceptibles de le limiter.

L'évolution des volumes de dihydrogène produits au cours du temps confirme que le mortier phospho-magnésien présente une bonne compatibilité chimique avec l'aluminium métallique, une corrosion faible étant observée. Dans le cas de l'ajout d'acide borique, nécessaire à la formulation pour maintenir l'ouvrabilité et retarder la prise, la corrosion de l'aluminium dans la matrice cimentaire est accrue. Son effet peut être atténué par l'ajout de nitrate de lithium qui joue le rôle d'un inhibiteur de corrosion. Le système résultant de l'ajout des deux additifs (MKP\_LN\_HB) reste toutefois plus corrosif vis-à-vis de l'aluminium que le système sans additif (MKP\_E56).

## **4. Bilan de l'étude**

Il est d'usage de conditionner les déchets radioactifs de faible ou moyenne activité dans des ciments silico-calciques de type Portland (CEM I) ou composé (CEM III, CEM V). Dans le cas du conditionnement de déchets contenant de l'aluminium métallique, la basicité (pH ~ 13) de ce type de ciment favorise la corrosion de l'aluminium et la production de dihydrogène associée est susceptible de fragiliser le colis [4]. Depuis quinze ans, une nouvelle matrice cimentaire fait l'objet d'études pour le conditionnement de déchets : il s'agit du mortier à base de ciment phospho-magnésien dont le pH de la solution interstitielle est proche de 7 [17-20, 120, 123, 214]. Des études récentes suggèrent que le ciment phospho-magnésien est un bon candidat pour l'encapsulation de l'aluminium métallique [3, 21].

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de notre étude :

- Le mortier phospho-magnésien présente une bonne compatibilité chimique avec l'aluminium métallique du fait du pH de sa solution interstitielle proche de la neutralité que le mortier à base de ciment Portland. Le dégagement de dihydrogène mesuré et calculé est 100 fois moins important que dans un mortier à base de ciment Portland.
- La corrosion de l'aluminium est tout de même dépendante de la formulation du mortier à base de ciment phospho-magnésien. Un rapport eau/ciment trop éloigné de la demande chimique en eau du ciment ( $e/c = 0.51$ ) est susceptible de favoriser la corrosion de l'aluminium. C'est notamment le cas lorsque l'eau est introduite en excès ( $e/c = 1$ ). La présence d'additifs joue aussi un rôle :
  - L'acide borique ( $H_3BO_3$ ) nécessaire au maintien de l'ouvrabilité du matériau à l'état frais et à l'obtention d'un temps de prise supérieur à 4 h favorise la corrosion de l'aluminium. La formation de complexes de borate d'aluminium en solution augmentant la solubilité de l'aluminium est envisageable pour expliquer ce résultat [181-184].
  - Le nitrate de lithium ( $LiNO_3$ ) agit comme un inhibiteur de corrosion dans les matrices à base de ciment Portland [127] et phospho-magnésien. Une couche protectrice d'aluminate de lithium ( $LiAl_2(OH)_7 \cdot xH_2O$ ) se forme à la surface de l'aluminium.
  - L'ajout des deux additifs (MKP\_LN\_HB) permet de garder un matériau ouvrable sur une durée supérieure à 11 h tout en limitant la corrosion. Le dégagement de dihydrogène supplémentaire par rapport au système sans additif (MKP\_E56) reste faible.
- Un mécanisme en quatre étapes permet de décrire la corrosion de l'aluminium dans les mortiers : deux étapes de transfert de charge relatives à l'oxydation de l'aluminium et au dégagement de dihydrogène, une étape de diffusion de l'eau au sein du matériau et une étape de désorption de l'aluminium (la diffusion et la désorption limitant le processus de corrosion). Un modèle est établi sous la forme d'un circuit équivalent électrique.

*Chapitre IV – Réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien*

- La spectroscopie d'impédance peut être utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion de l'aluminium et estimer les volumes de dihydrogène produits à partir de modélisation des spectres. En effet, les volumes de dihydrogène calculés (SIE) sont très proches de ceux mesurés (CPG). La légère différence peut être expliquée par le fait que le dihydrogène doit diffuser dans la porosité du matériau avant de s'en échapper.



# Conclusion générale

---

Selon la littérature, les ciments phospho-magnésiens pourraient être de bons candidats pour le conditionnement de déchets contenant de l'aluminium métallique. En effet, la solution interstitielle des matériaux hydratés possède un pH proche de 7, ce qui devrait permettre une passivation rapide du métal. Cependant, les processus physico-chimiques susceptibles d'influencer la réactivité de l'aluminium dans la matrice cimentaire restent mal connus. Ce travail a donc été consacré à l'étude de l'hydratation du ciment phospho-magnésien ainsi qu'à son influence sur la corrosion de l'aluminium et la production de dihydrogène qui lui est associée.

Les pâtes de ciment et mortiers sélectionnés ont été élaborés à partir d'oxyde de magnésium (MgO), de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), d'additions minérales (cendres volantes et sable) et d'adjuvants permettant de retarder la prise (acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) et d'inhiber la corrosion de l'aluminium (nitrate de lithium  $\text{LiNO}_3$ ). Le rapport molaire Mg/P a été fixé à 1 tout au long de l'étude, mais différents rapports massiques eau/ciment ( $e/c$ ) ont été investigués. Il a ainsi été possible d'obtenir des liants de réactivité variable contenant majoritairement de la K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en fin d'hydratation.

Une démarche analytique consistant à étudier des systèmes de complexité croissante a été mise en place pour parvenir à une meilleure compréhension du système final matrice cimentaire/aluminium. Deux points ont plus particulièrement été abordés :

- l'hydratation du ciment phospho-magnésien :
  - en suspension cimentaire ( $e/c = 10$  et  $e/c = 100$ ) ou en pâte ( $e/c = 1$  et  $e/c = 0.56$ ),
  - en présence ou en absence d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), de nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) et de cendres volantes,
- la réactivité chimique de l'aluminium dans un mortier phospho-magnésien :
  - en fonction du rapport eau/ciment,
  - en présence ou en absence d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) et/ou de nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ).

Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec une matrice de référence à base de ciment Portland. Une double approche, associant expérimentation et modélisation, a été adoptée. L'hydratation du ciment phospho-magnésien a été étudiée à l'aide d'un ensemble de techniques complémentaires (microcalorimétrie, conductimétrie, rhéométrie dynamique). Les solides formés ont été identifiés par diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  et du  $^{31}\text{P}$  tandis que la solution interstitielle a pu être extraite par pressage et analysée par chromatographie ionique et ICP-AES. La spectroscopie d'impédance électrochimique s'est révélée comme une méthode de choix pour l'étude de la corrosion de l'aluminium. La modélisation des spectres obtenus a permis

## Conclusion générale

de déterminer l'évolution de la vitesse de corrosion de l'aluminium au cours de l'hydratation du ciment et la production de dihydrogène associée. Les résultats de calcul ont pu être confrontés aux mesures par chromatographie en phase gazeuse du dihydrogène produit par des plaques d'aluminium enrobées dans un mortier phospho-magnésien. Il a ainsi été possible de répondre aux différentes questions soulevées au début de ce mémoire (cf. chapitre I).

### ❶ Quelle est la séquence d'hydratation d'un ciment phospho-magnésien ? Celle-ci dépend-elle du rapport liquide/solide ?

L'hydratation du ciment phospho-magnésien a été étudiée par de nombreux auteurs [32, 55, 58, 59, 95, 128]. Une revue de la littérature a permis de dégager deux résultats apparemment contradictoires, mais obtenus dans des conditions différentes :

- pour des rapports molaires Mg/P compris entre 4 et 12 et des rapports e/c égaux à 10 et 1, la précipitation de la K-struvite est précédée par celle de deux intermédiaires : la phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  [55, 59],
- pour un rapport Mg/P égal à 1 et un rapport e/c égal à 10, la précipitation de la K-struvite fait suite à celle d'un seul hydrate, la newberyite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) observée pour des pH compris entre 5 et 8 [58].

L'étude expérimentale que nous avons menée a permis de compléter ces résultats. Pour des rapports e/c compris entre 0.56 et 100 et un rapport Mg/P de 1, deux hydrates précipitent transitoirement : la phosphorösslerite ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) observée pour des pH compris entre 5 et 6.8, et la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  observée pour des pH compris entre 6.5 et 8.5. La K-struvite est quant à elle détectée par RMN du  $^{31}\text{P}$  en très faible quantité dès le début de l'hydratation (pH = 5) puis devient l'hydrate majoritaire lorsque le pH est supérieur à 6.5.

L'observation de newberyite dans les pâtes de ciment phospho-magnésien constitue un artefact lié à la préparation des échantillons en vue de leur analyse. Les pâtes de ciment subissent en effet un arrêt d'hydratation par la méthode du déplacement de solvant, puis la fraction solide est séchée à température ambiante sous faible hygrométrie pendant quelques jours avant d'être analysée par diffraction des rayons X ou spectroscopie. Cette étape de séchage conduit à la transformation de la phosphorösslerite en newberyite. Nous avons pu vérifier que la phosphorösslerite se déshydrate rapidement en newberyite à température ambiante et à la lumière.

Le rapport liquide/solide a une influence sur la nature des hydrates formés lors de l'hydratation du ciment phospho-magnésien. La précipitation de la phosphorösslerite, de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  et de la K-struvite a pu être observée dans tous les systèmes étudiés. En milieu très dilué (e/c = 100), des quantités notables de cattiite ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ) se forment en fin de réaction, en plus de la K-struvite, lorsque le pH est supérieur à 8.5. En

## Conclusion générale

pâte ( $e/c = 1$ ), des hydrates phosphatés supplémentaires non identifiés sont susceptibles de précipiter transitoirement en faible quantité lors de la prise du ciment.

Enfin, l'ajout de cendres volantes ne modifie pas les grandes étapes de l'hydratation du ciment phospho-magnésien. Les cendres volantes sont cependant partiellement réactives et conduisent à la formation d'hydrates supplémentaires. Les hydrates formés dépendent encore une fois du rapport liquide/solide :

- en suspension ( $e/c = 10$ ), la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est observée transitoirement au cours de l'hydratation,
- en pâte ( $e/c = 0.56$ ), d'autres hydrates difficilement identifiables car présents en faible quantité peuvent précipiter en fin de réaction ( $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (lizardite),  $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$  (jaffeite)...).

### ● Comment l'acide borique retarde-t-il l'hydratation ? Ce mécanisme dépend-il du rapport liquide/solide ?

De nombreuses études montrent que l'acide borique agit comme un retardateur de prise du ciment phospho-magnésien et que le retard engendré augmente avec la concentration d'acide borique [89, 108, 109]. Cependant, le mécanisme d'inhibition n'est pas clairement établi. Plusieurs hypothèses sont considérées :

- formation d'une couche « colmatante » à la surface de l'oxyde de magnésium qui ralentit la dissolution de ce dernier, la couche pouvant être constituée d'un composé amorphe [39] ou de lünebergite ( $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [116, 155],
- adsorption de l'acide borique sur les sites de dissolution de l'oxyde de magnésium, ralentissant la dissolution de ce dernier [110],
- complexation du magnésium en solution sous la forme  $[\text{MgB}(\text{OH})_4]^+$  [29].

Les essais réalisés avec différents rapports eau/ciment ( $e/c = 100$ ,  $e/c = 10$  et  $e/c = 1$ ) ont permis de préciser les processus mis en jeu.

Tout d'abord, la phosphorösslerite ( $e/c = 1$ ,  $e/c = 10$ ,  $e/c = 100$ ), la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $e/c = 1$ ,  $e/c = 10$ ,  $e/c = 100$ ), la K-struvite ( $e/c = 1$ ,  $e/c = 10$ ,  $e/c = 100$ ) et la cattite ( $e/c = 100$ ) restent observées en présence d'acide borique.

Cependant, en suspension très diluée ( $e/c = 100$ ), l'augmentation de la concentration en acide borique (de 0 à 41.7 mmol/L) modifie la répartition des hydrates formés : la précipitation de la cattite au détriment de la K-struvite est favorisée en fin de réaction. Dans le cas extrême d'une concentration en acide borique de 417 mmol/L, la phosphorösslerite formée initialement est convertie en lünebergite et aucun hydrate ne contenant des ions potassium ne se forme.

## Conclusion générale

L'acide borique retarde l'hydratation des suspensions cimentaires ( $e/c = 10$ ,  $e/c = 100$ ) comme celle des pâtes de ciment ( $e/c = 1$ ). Dans les deux cas, l'acide borique ne semble pas influencer sur la dissolution des réactifs ( $MgO$ ,  $KH_2PO_4$ ), mais plutôt sur la précipitation des hydrates. En effet, les vitesses de dissolution initiale des réactifs sont inchangées en présence d'acide borique. Les hypothèses suggérant un ralentissement de la dissolution de l'oxyde de magnésium par suite de l'adsorption de l'acide borique [110] ou de la formation d'une couche « colmatante » [39, 116, 155] peuvent être écartées. Par ailleurs, lors de l'étude de la solution interstitielle de pâtes de ciment phospho-magnésien, les concentrations mesurées en phosphore, potassium, bore et magnésium et les calculs thermodynamiques effectués montrent que la complexation du magnésium sous la forme d'un complexe  $[MgB(OH)_4]^+$  reste marginale. La stabilisation du magnésium en solution sous la forme du complexe  $[MgB(OH)_4]^+$  [29] ne peut donc jouer qu'un rôle très secondaire dans le retard à l'hydratation.

L'acide borique retarde la précipitation des hydrates. Plusieurs processus peuvent être distingués selon le rapport eau/ciment.

- Dans le cas de la suspension cimentaire ( $e/c = 100$  et  $e/c = 10$ ), la précipitation des hydrates contenant du potassium est retardée. En effet, les ions potassium, et dans une moindre mesure les ions  $Mg^{2+}$ , restent en solution pour compenser les charges négatives apportées par les ions borate ( $B(OH)_4^-$ ) et polyborate ( $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_5O_6(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ) formés lorsque le pH de la solution interstitielle augmente. Pour des concentrations allant de 4.17 mmol/L à 41.7 mmol/L, le bore reste en solution ; pour une concentration de 417 mmol/L, une partie du bore est consommée pour former de la lünebergite.
  
- Dans le cas de la pâte de ciment ( $e/c = 1$ ), deux processus sont susceptibles d'expliquer le retard de l'hydratation :
  - la stabilisation des cations (en particulier du magnésium) en solution qui contribue à compenser les charges négatives résultant de la formation d'ions polyborate à partir de pH 6 ;
  - la précipitation initiale de composés boratés amorphes ou mal cristallisés consommant une partie du bore et du phosphore en solution. En effet, les analyses par RMN (1D :  $^{11}B$ , 2D :  $^{11}B$  et  $^{31}P$ ) montrent la précipitation d'un ou plusieurs hydrates contenant des atomes de bore très proches spatialement (2<sup>ème</sup> sphère de coordination) d'atomes de phosphore. La précipitation de lünebergite  $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$  déjà mentionnée dans la littérature ne peut être totalement écartée [116, 155], mais, si cette phase se forme, elle est très mal cristallisée et accompagnée d'autres hydrates boratés. Les solides boratés formés initialement sont ensuite partiellement déstabilisés lorsque le pH devient supérieur à 6.5. La libération des ions en solution et la précipitation massive des hydrates qui s'ensuit conduit à la prise du matériau.

## Conclusion générale

Ces deux processus semblent avoir une influence sur l'évolution du pH de la solution interstitielle : ce dernier augmente plus lentement en présence d'acide borique.

### ③ Comment les paramètres de formulation du mortier phospho-magnésien influent-ils sur la corrosion de l'aluminium métallique ?

Notre étude s'est inscrite dans le prolongement des travaux menés au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du CEA [6]. Elle s'est donc appuyée sur la formulation du mortier phospho-magnésien mis au point par ce laboratoire pour le blocage de déchets contenant de l'aluminium métallique (Tableau 14) [3]. Une étude expérimentale de la réactivité de l'aluminium dans ce mortier a été menée. Les paramètres de formulation ont également été modifiés afin de déterminer leur influence sur la corrosion de l'aluminium. Enfin, la réactivité de l'aluminium dans un mortier à base de ciment Portland, liant silico-calcaïque habituellement utilisé pour le conditionnement de déchets, a également été étudiée à titre de comparaison.

A la suite de cette étude, il peut être conclu que le ciment phospho-magnésien est un meilleur candidat que le ciment Portland pour le conditionnement de l'aluminium métallique. Des dégagements de dihydrogène 100 fois plus faibles sont mesurés et calculés dans le mortier phospho-magnésien.

Cependant, les paramètres de formulation jouent un rôle important sur la corrosion de l'aluminium dans le mortier de phospho-magnésien.

- Un rapport eau/ciment éloigné de la demande chimique en eau du ciment ( $e/c = 0.51$ ) n'est pas favorable au conditionnement de l'aluminium métallique.
  - Un excès d'eau ( $e/c = 1$ ) entraîne une corrosion importante de l'aluminium. Les cendres volantes libèrent des alcalins, augmentant le pH de la solution interstitielle qui devient alors basique ( $pH \approx 12.5$ ).
  - Un manque d'eau ( $e/c = 0.45$ ) diminue la corrosion de l'aluminium. Cependant, la faible porosité du matériau cimentaire ne permet pas une bonne diffusion de la petite quantité de dihydrogène produite, si bien qu'un gonflement et une fissuration du matériau sont observés.
  
- L'ajout d'acide borique nécessaire au maintien de l'ouvrabilité de la pâte de ciment au jeune âge favorise la corrosion de l'aluminium métallique à la concentration testée. Un complexe de borate d'aluminium pourrait se former en solution et augmenter la solubilité de l'aluminium présent dans la couche protectrice (gibbsite :  $Al(OH)_3$  et boehmite :  $AlO(OH)$ ) [181-184].

## Conclusion générale

- L'ajout de nitrate de lithium agit comme un inhibiteur de corrosion et permet d'atténuer l'effet corrosif de l'acide borique. Un aluminat de lithium hydraté ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) pourrait précipiter à la surface de l'aluminium et protéger le métal.

### ④ Que se passe-t-il à l'interface métal/matrice ?

La réactivité de l'aluminium dans les mortiers phospho-magnésiens a été étudiée par suivi du potentiel d'équilibre et par spectroscopie d'impédance. Cette technique a permis une analyse qualitative et quantitative de la corrosion de l'aluminium dans la matrice cimentaire.

Dans un premier temps, les observations expérimentales réalisées sur les spectres d'impédance obtenus ont permis l'écriture d'un mécanisme réactionnel en quatre étapes pour décrire la corrosion de l'aluminium dans les mortiers :

- 2 étapes de transfert de charge :
  - l'oxydation de l'aluminium,
  - la réduction de l'eau,
- une étape de désorption de l'aluminium,
- une étape de diffusion de l'eau.

Dans un second temps, un modèle a été établi sous la forme d'un circuit électrique équivalent, l'impédance électrochimique de ce modèle étant directement dépendante des constantes cinétiques intervenant dans le mécanisme réactionnel. Ce modèle a été utilisé pour quantifier la corrosion de l'aluminium dans les mortiers. L'analyse des valeurs prises par les constantes a également permis d'identifier les étapes limitantes.

- Dans le cas du mortier à base de ciment Portland, la corrosion est initialement très importante. Elle est cependant rapidement limitée par la cinétique de désorption de l'aluminium et la diffusion de l'eau au sein de la matrice cimentaire jusqu'à la surface de l'électrode.
- Dans le cas du ciment phospho-magnésien, la corrosion est 100 fois plus faible et seule la désorption de l'aluminium limite sa corrosion.
- Dans tous les cas, une couche passive se forme à la surface de l'aluminium et les propriétés électriques de cette couche dépendent de la nature des ions présents dans le milieu (ex :  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).
- L'impédance électrochimique du système métal/mortier est définie comme la somme de deux impédances :
  - l'impédance liée à la contribution du ciment et de la couche passive,
  - l'impédance faradique caractérisant la corrosion de l'aluminium.

La contribution de cette dernière est majoritaire car elle représente environ 90% de l'impédance électrochimique.

# Perspectives

---

A l'issue de cette thèse, des questions restent en suspens concernant certaines des phases minérales formées, le déroulement de l'hydratation du ciment phospho-magnésien, la réactivité de l'aluminium métallique dans le mortier phospho-magnésien et les propriétés de ce dernier à long terme en fonction des conditions de stockage.

## ❶ Hydrates rencontrés au cours de l'hydratation du ciment phospho-magnésien

Dans cette étude, les principaux hydrates susceptibles de précipiter au cours de l'hydratation du ciment phospho-magnésien ont été identifiés pour différents rapports eau/ciment. La synthèse de phases pures ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a notamment été nécessaire pour mener à bien cette identification.

Plusieurs études complémentaires pourraient être menées :

- les conditions de synthèse devront être optimisées pour améliorer la pureté des composés obtenus et faciliter la détermination de leur composition, structure et produit de solubilité,
- la synthèse et la caractérisation d'autres hydrates phosphatés mentionnés dans cette étude s'avèrerait également intéressante ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en particulier).

## ❷ Déroulement de l'hydratation du ciment phospho-magnésien

### 1) *Simulation thermodynamique de l'hydratation*

La connaissance des produits de solubilité des différents hydrates phosphatés (cf. point ❶) pourra permettre de réaliser une simulation thermodynamique du déroulement de l'hydratation à l'aide d'un code de spéciation géochimique. Il sera ainsi possible de préciser si la séquence de précipitation phosphorösslerite  $\rightarrow$   $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  K-struvite est régie par la thermodynamique, la nature de la phase la plus stable changeant en fonction du pH du milieu réactionnel, ou au contraire résulte de considérations cinétiques. Souvent les deux interviennent.

### 2) *Retard engendré par l'acide borique*

La précipitation initiale de composés boratés et phosphatés amorphes ou mal cristallisés pourrait contribuer au retard à l'hydratation du ciment phospho-magnésien engendré par l'acide borique. Pour mieux caractériser ces composés, une étude plus systématique des

systèmes  $\{\text{MgO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}\}$  et  $\{\text{MgO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}\}$  pourrait être entreprise. Par ailleurs, la spéciation du magnésium en solution en présence d'acide borique est à étudier en fonction du pH. Enfin, il serait intéressant de trouver un substitut à l'acide borique et au borax communément utilisés pour retarder les ciments phospho-magnésiens, ces deux sels étant classés comme cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR).

### 3) *Influence du nitrate de lithium sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien*

Dans ce travail, l'influence du nitrate de lithium sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien n'a pu être étudiée de façon approfondie. Quelques essais préliminaires ont cependant montré que, lorsqu'il est ajouté seul, le nitrate de lithium n'a pas d'influence significative sur la cinétique d'hydratation du ciment phospho-magnésien. En revanche, dans le cas d'une addition conjointe avec l'acide borique, il exacerbe fortement l'effet retardateur de ce dernier. Cette synergie entre le nitrate de lithium et l'acide borique reste à expliquer.

### ③ **Propriétés des mortiers à base de ciment phospho-magnésien**

Comme le mentionne la littérature, les paramètres de formulation ont une forte influence sur les propriétés du matériau cimentaire obtenu. Il serait intéressant d'étudier plus précisément l'influence de ces paramètres (caractéristiques physiques du MgO, rapport molaire Mg/P, rapport eau/ciment, nature et dosage des additions minérales, teneur en acide borique et nitrate de lithium) sur la durabilité des mortiers phospho-magnésiens et le maintien de leurs performances dans le temps en fonction des conditions de stockage (air, sac, eau, température). L'évolution des résistances mécaniques, de la porosité, des variations dimensionnelles, de la minéralogie, et de la composition de la solution interstitielle et des propriétés de transport serait en particulier à déterminer.

### ④ **Réactivité de l'aluminium dans les matériaux à base de ciment phospho-magnésien**

Ce travail a montré les potentialités du mortier phospho-magnésien pour le conditionnement de l'aluminium métallique. Cependant, le choix des paramètres de formulation est important pour limiter au maximum la corrosion de l'aluminium au sein de la matrice cimentaire. Il a notamment été montré que la corrosion de l'aluminium est accrue par l'augmentation du rapport e/c et l'ajout d'acide borique, mais est au contraire inhibée par le nitrate de lithium. Plusieurs études complémentaires peuvent être envisagées.

- Optimisation de la formulation du mortier à base de ciment phospho-magnésien : l'optimum des dosages en  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est à déterminer dans le but de limiter la corrosion de l'aluminium tout en conservant une ouvrabilité à l'état frais et un temps de prise acceptables du mortier.

## Perspectives

- Détermination de la composition, de l'épaisseur et de la durabilité de la couche se formant à l'interface matrice / métal en l'absence puis en présence d'acide borique et de nitrate de lithium : pour ce faire, plusieurs techniques de caractérisation de surface pourraient être mises en œuvre, comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (Tof-SIMS). Ces techniques pourraient notamment permettre de caractériser davantage la couche formée à la surface de l'aluminium en présence de lithium.
- Etude de l'influence des conditions de stockage de l'enrobé sur la corrosion de l'aluminium : la resaturation de la matrice cimentaire par l'eau ne peut être exclue au cours de son stockage. L'impact d'une telle resaturation sur la corrosion de l'aluminium est à déterminer en considérant différentes compositions de solution (eau de site, solution alcaline ayant au préalable percolé au travers d'ouvrages en béton). Par ailleurs, l'influence de la température reste à instruire.
- Etude de la corrosion galvanique de l'aluminium : dans les déchets à conditionner, l'aluminium peut éventuellement être présent avec d'autres métaux (acier...) ou matériaux (graphite...). Il conviendrait d'évaluer le risque de corrosion galvanique si ces composés sont conditionnés en mélange dans un mortier phospho-magnésien.

### ⑤ Potentialités du ciment phospho-magnésien pour le conditionnement d'autres déchets

Le ciment phospho-magnésien pourrait constituer une alternative intéressante au ciment Portland pour le conditionnement de déchets instables en milieu basique. Citons par exemple des métaux comme l'uranium ou le béryllium qui possèdent une zone de passivation pour des pH proches de la neutralité, ou des solutions contaminées riches en ions ammonium ( $pK_a$   $[NH_4^+/NH_3]= 9.25$  à  $25^\circ C$  [215]). Le ciment phospho-magnésien possède par ailleurs une forte demande chimique en eau, ce qui pourrait constituer un atout pour le conditionnement de déchets irradiants. Le volume de solution interstitielle présente dans la porosité du matériau est faible en fin d'hydratation, de sorte que la production de dihydrogène résultant de la radiolyse de cette solution devrait rester limitée. Enfin, les minéraux phosphatés pouvant présenter une très faible solubilité, il est possible d'envisager le confinement de certains radionucléides labiles dans une matrice à base de ciment Portland. Il a ainsi été montré récemment que le césium peut se substituer au potassium dans la structure de la K-struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$ ) [19].



## **Annexe A – Techniques de caractérisation**

### **A.1 : Analyse de la fraction aqueuse**

#### **A.1.1 Analyse chimique par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES)**

Les compositions chimiques des solutions étudiées sont analysées par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES) sur un appareil Vista Pro Varian, où les gammes d'étalonnage ont pris en compte l'effet de matrice. De plus, un échantillon de concentration connue est analysé après une série de 10 échantillons analysés, afin de s'assurer de l'absence de dérive lors d'une longue série de mesures.

Les solutions sont diluées avant analyse pour amener les concentrations mesurées dans la gamme d'étalonnage (Tableau A.1.1). Une solution d'acide nitrique à 2% en volume est utilisée pour les dilutions. Les éléments analysés sont : le phosphore, le magnésium, le bore, le potassium et le lithium. L'erreur analytique est de  $\pm 5\%$ .

**Tableau A.1.1 : Gamme d'étalonnage des éléments analysés lors des mesures par ICP-AES prenant en compte les effets de matrice.**

Eléments analysés	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Etalon 5
<b>Mg (mg/L)</b>	0	2.5	5	7.5	10
<b>K (mg/L)</b>	0	15	30	45	60
<b>P (mg/L)</b>	0	10	20	30	40
<b>B (mg/L)</b>	0	2.5	5	7.5	10

#### **A.1.2 Analyse chimique par chromatographie ionique**

Le dosage des cations ( $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) et des anions ( $PO_4^{3-}$ ) a aussi été réalisé par chromatographie ionique au moyen d'un appareil Methrom 930 Compact IC Flex muni d'une colonne Metrosep C supp 1 pour le dosage des cations et d'une colonne Metrosep A supp 5 pour le dosage des anions.

##### Dosage des cations :

L'analyse dure 30 min. La colonne est thermostatée à 40°C. Le débit utilisé est de 1 mL/min et les éluants utilisés sont  $NaHCO_3$  (1 mmol/L) et  $Na_2CO_3$  (3.2 mmol/L).

Dosage des anions :

L'analyse dure 40 min. La colonne est thermostatée à 30°C. Le débit utilisé est de 0.7 mL/min et l'éluant utilisé est HNO<sub>3</sub> (5 mM/L).

Les solutions sont diluées pendant l'analyse pour amener les concentrations mesurées dans la gamme d'étalonnage allant de 0 mg/L à 20 mg/L (1 mg/L, 2 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L).

## **A.2 : Analyse du solide**

### **A.2.1 Analyse du solide par diffraction des rayons X (DRX) et quantification par affinement Rietveld**

Les diffractogrammes sont acquis à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD doté d'une anticathode au cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) sur des échantillons préalablement broyés. L'acquisition est réalisée sur une plage allant de  $2\theta = 5^\circ$  à  $2\theta = 70^\circ$  avec des pas de  $0,017^\circ$  et un temps de mesure équivalent à 0.625 s par pas. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Eva 12.0 (SOCABIM). Avant d'être exploités, ils font l'objet de trois prétraitements :

- la soustraction de la contribution de la raie K<sub>α2</sub> du cuivre ;
- la soustraction du fond continu ;
- un très léger lissage (smooth factor = 0,05).

Afin de corriger un éventuel décalage en  $2\theta$  du diffractomètre, 10 % massique de silicium sont ajoutés aux poudres en tant qu'étalon interne. Les diffractogrammes obtenus sont alors toujours recalés en  $2\theta$  par rapport aux raies du silicium avant d'être analysés et comparés.

Toutes les données recueillies sont affinées par la méthode Rietveld en utilisant la suite de logiciels de Fullprof\_suite [216]. Un diffractogramme du silicium a également été collecté dans des conditions similaires, puis utilisé pour extraire la fonction instrumentale. Pendant l'affinement Rietveld de chaque diffractogramme de poudre, le profil standard et les paramètres structuraux sont autorisés à varier (à l'exception des positions atomiques). De plus, un modèle de taille anisotrope est appliqué à chaque phase pour simuler l'effet de la microstructure.

### **A.2.2 Analyse du solide par thermogravimétrie (ATG)**

Les thermogrammes sont acquis sur un appareil Netzsch STA 409 en mode ATG/DSC sous balayage d'azote avec utilisation de creusets en alumine. Le programme de température comporte trois segments : une isotherme de 5 min à 30°C, une montée à 10 K/min entre 30 et 1000°C, et une isotherme de 5 min à 1000°C.

Les thermogrammes sont réalisés sur des échantillons préalablement broyés, de façon à ce que la taille des grains soit inférieure à 100 µm. La prise d'échantillon est de  $50 \pm 2$  mg.

### **A.2.3 Analyse du solide par résonance magnétique nucléaire (RMN)**

#### Pour le phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) :

Les spectres RMN sont enregistrés à une fréquence de Larmor de 162 MHz sur un spectromètre Bruker Avance I 400 MHz (champ magnétique de 9,4 Tesla). Le signal a été enregistré suite à une impulsion de 2 µs avec un angle d'impulsion  $\pi/4$  et un temps de recyclage (D1) optimisé de 300 ou 600 secondes selon l'échantillon. Durant l'acquisition, un découplage proton a été effectué en utilisant un champ radiofréquence de 70kHz afin de simplifier les spectres en éliminant les interactions dipolaires hydrogène/hydrogène. Le nombre d'acquisitions effectué pour chaque spectre est de 8.

Au cours de l'expérience, les échantillons sont placés dans un rotor de 4 mm de diamètre en zircone. La fréquence de rotation (l'angle magique a été fixée à 12.5 kHz. La référence utilisée est une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%.

#### Pour le bore ( $^{11}\text{B}$ ) :

Les spectres RMN sont enregistrés à une fréquence de Larmor de 256.7 MHz sur un spectromètre Bruker Avance III 800 MHz (champ magnétique de 18,8 Tesla). Le signal a été enregistré suite à une impulsion de 1 µs avec un angle d'impulsion  $\pi/10$  et un temps de recyclage (D1) optimisé de 5 secondes. Le nombre d'acquisitions effectué pour chaque spectre est de 128.

Au cours de l'expérience, les échantillons sont placés dans un rotor de 3.2 mm de diamètre en zircone. La fréquence de rotation (à l'angle magique a été fixée à 20 kHz. La référence utilisée est  $\text{NaBH}_4$ .

Les spectres obtenus ont ensuite été déconvolués en utilisant le logiciel DMFIT écrit par D. Massiot [217].

Pour la RMN 2D  $^{11}\text{B}$  -  $^{31}\text{P}$  :

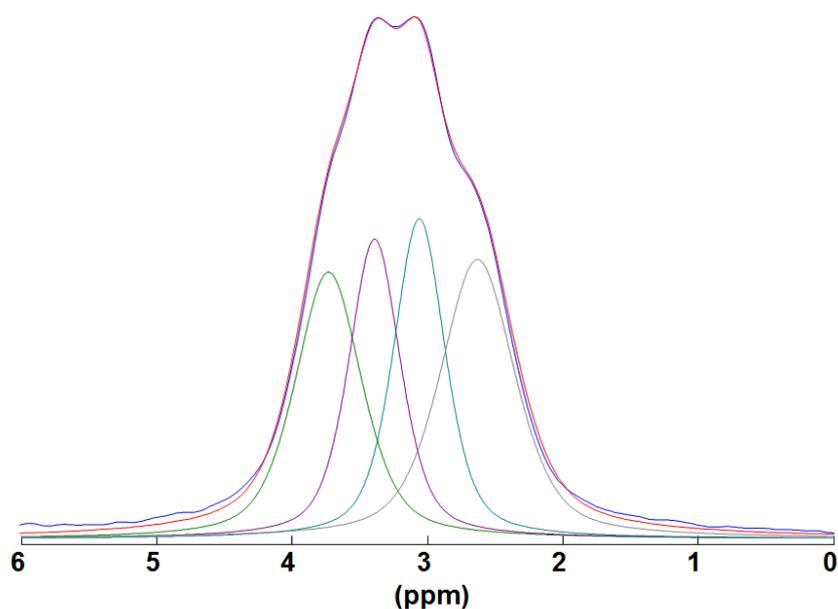
Les analyses RMN des noyaux  $^{11}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$  ont été réalisées à 256.8 et 324.1 MHz sur un spectromètre Bruker 18.8 T équipé d'une sonde de mesure 3.2-mm permettant une vitesse de rotation de 20 kHz. Les spectres RMN-MAS du noyau  $^{11}\text{B}$  ont été enregistrés avec 128-4096 accumulations, un temps de recyclage de 2 s et une longueur de pulse de 1  $\mu\text{s}$  (correspondant à un angle de pulse de  $10^\circ$ ). Les analyses RMN du noyau  $^{31}\text{P}$  ont été effectuées avec 8 accumulations, un temps de recyclage de 120 s et une longueur de pulse de 4  $\mu\text{s}$  (correspondant à un angle de pulse de  $90^\circ$ ). Les cartes de corrélation dipolaire  $^{31}\text{P}/^{11}\text{B}$  ont été éditées à 18.8 T en utilisant la séquence de pulse  $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})\text{D-HMQC}$  [218, 219] avec une sonde de mesure prototype 3.2-mm  $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ . Les 1236 x 24 points ont été enregistrés avec 160 accumulations, un temps de recyclage de 2 s, des longueurs de pulse de 10 et 4  $\mu\text{s}$  (correspondant à des angles de pulse de  $90^\circ$  sur les canaux  $^{11}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$ ) et un temps de recouplage de 2 ms obtenu par la séquence de pulse SR421 [220]. Comme montré récemment [221] les proximités spatiales B/P mises en évidence par le temps de recouplage court utilisé ici peuvent être discutées en termes de connectivité chimique.

## Annexe B – Déconvolution des spectres RMN

La déconvolution des spectres RMN peut permettre d'identifier différents environnements cristallographique pour les noyaux étudiés. Dans cette étude, deux noyaux sont étudiés :  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ .

### B.1 : Le noyau $^{31}\text{P}$

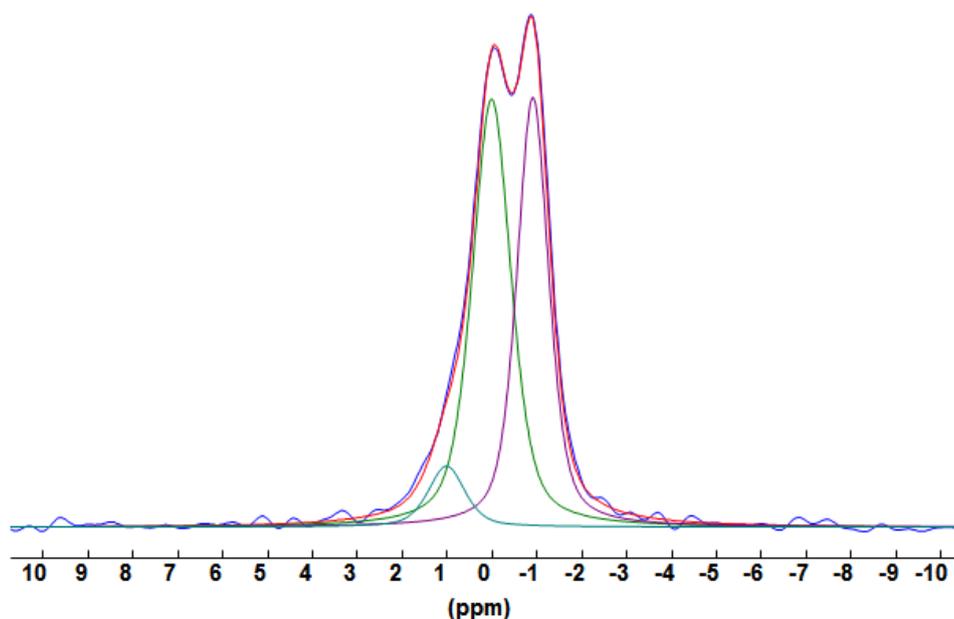
#### B.1.1 Déconvolution du spectre ( $^{31}\text{P}$ ) RMN de la phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$



**Figure B.1.1 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  pour la phase synthétisée :  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Le protocole de synthèse est donné dans le Tableau 19 et le spectre RMN sur la Figure 29.**

**Tableau B.1.1 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la déconvolution de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .**

Pics	$\delta$ (ppm)	Largeur ( $^{1/2}$ h)	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	3.73	0.58	450	0.5	53540
2	3.39	0.45	505	0.5	47099
3	3.06	0.45	540	0.5	50387
4	2.63	0.65	470	0.5	62490

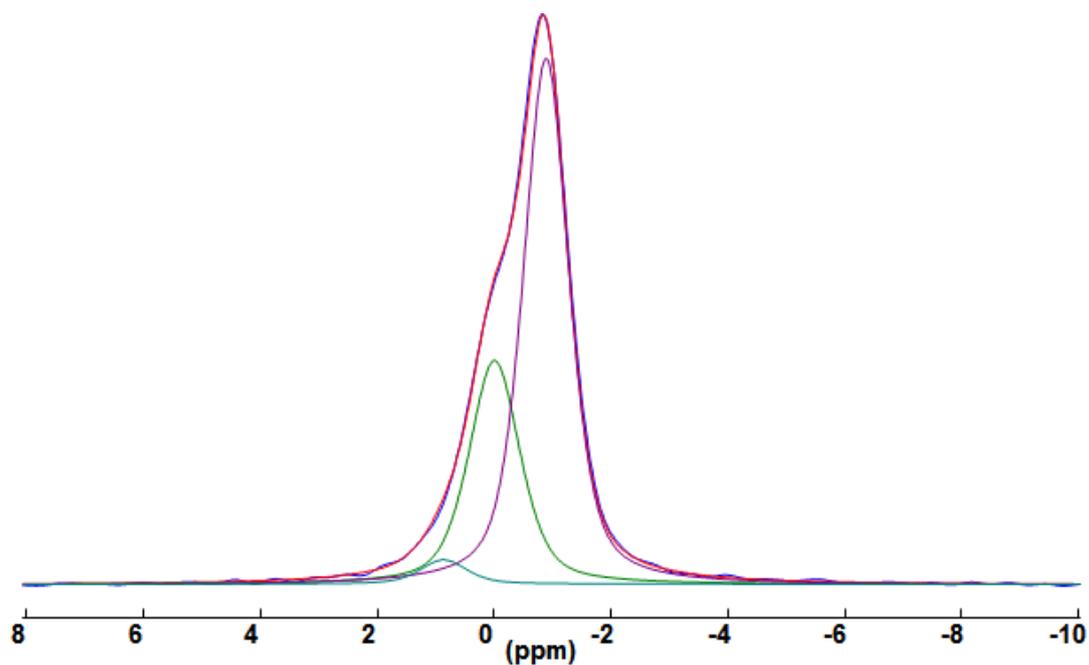
**B.2 : Le noyau  $^{11}\text{B}$** **B.2.1 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 35 min  
[B(OH)<sub>3</sub>] = 417 mmol/L**

**Figure B.2.1 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte #15 à l'échéance de 35 min ( $e/c = 1$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .**

**Tableau B.2.1 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 35 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	0.02	1.00	335	0.5	111167
2	-0.91	0.88	354	0.5	103600
3	1.00	1.00	50	0.5	16589

**B.2.2 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 1 h 10 min  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**

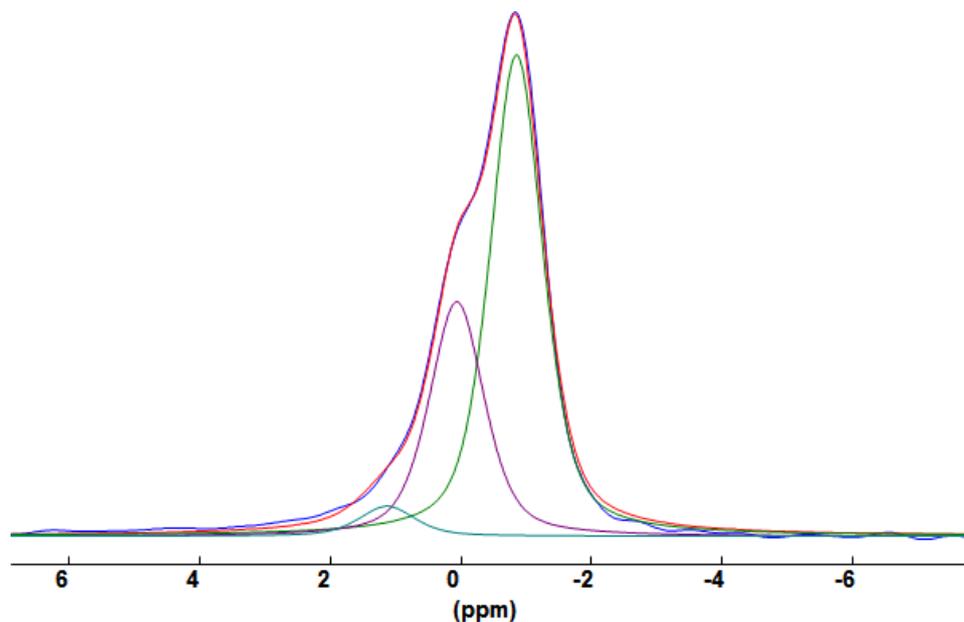


**Figure B.2.2 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 1 h 10 min ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ).**

**Tableau B.2.2 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 1 h 10 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	0.00	1.03	444	0.5	151728
2	-0.87	0.92	1044	0.5	319330
3	1.00	1.00	41.7	0.5	13845

**B.2.3 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 2 h 45 min  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**

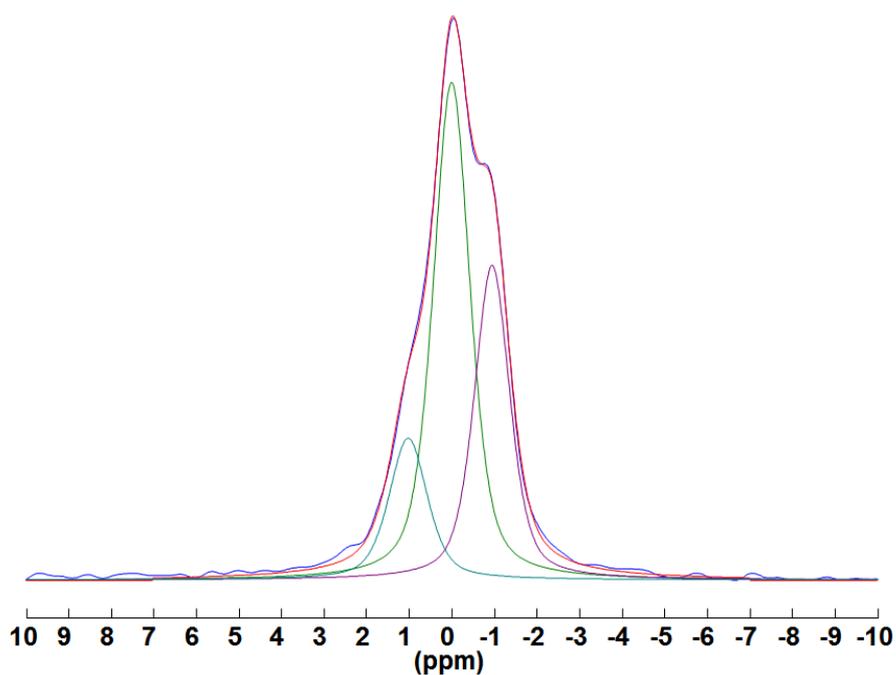


**Figure B.2.3 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 2 h 45 min ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .**

**Tableau B.2.3 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 2 h 45 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	0.03	1.01	471	0.5	151904
2	-0.86	0.96	968	0.5	308571
3	1.02	1.01	65.9	0.5	22081

**B.2.4 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 5 h  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**

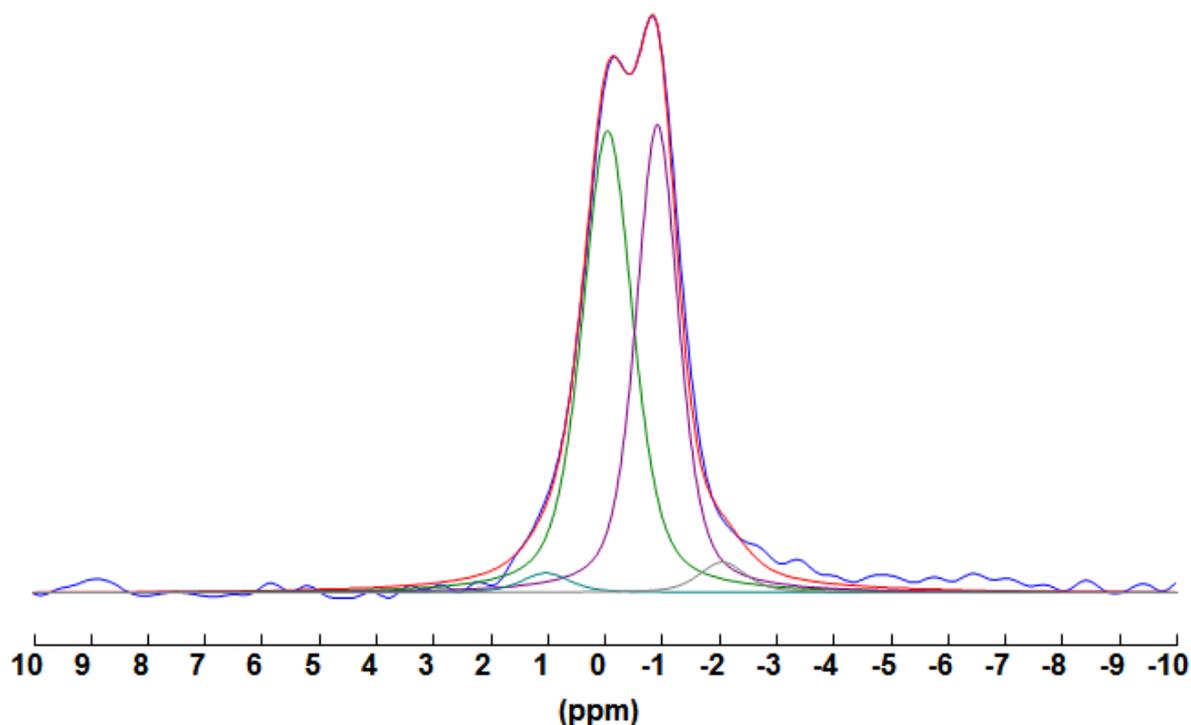


**Figure B.2.4 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 5 h ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ).**

**Tableau B.2.4 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 5 h et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	0.02	1.04	655	0.5	225877
2	-0.91	0.94	395	0.5	123337
3	1.03	1.06	190	0.5	67075

**B.2.5 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 7 h  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**

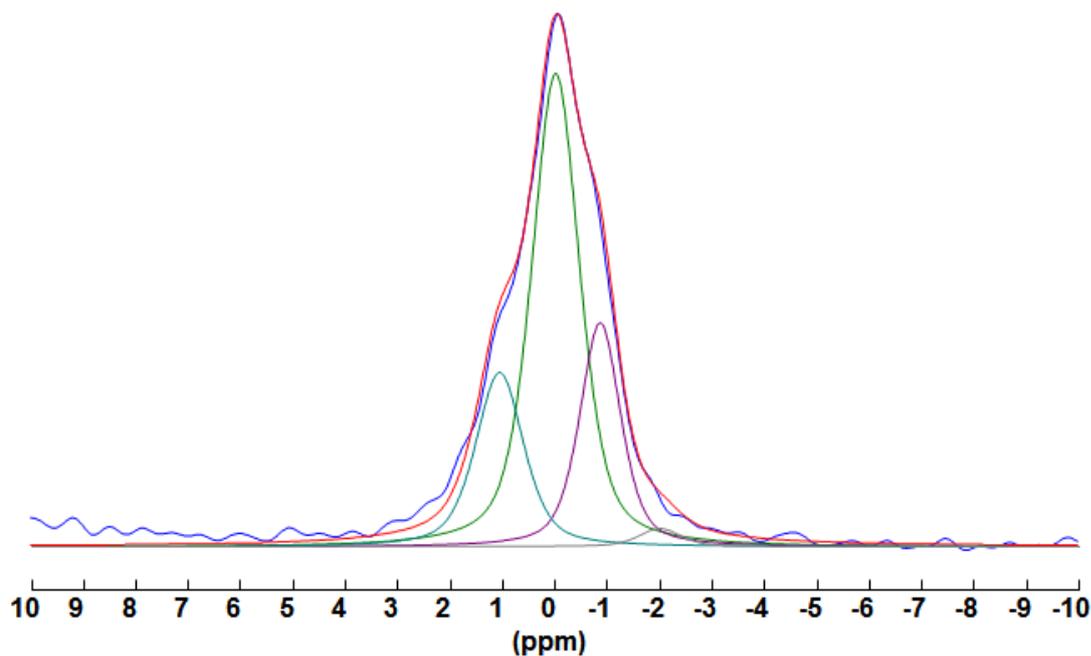


**Figure B.2.5 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 7 h (e/c = 1, Mg/P = 1,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .**

**Tableau B.2.5 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 7 h et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	-0.04	1.05	275	0.5	95727
2	-0.91	0.88	279	0.5	81651
3	1.04	1.04	11.9	0.5	4003
4	-2.05	0.97	18.9	0.5	6069

**B.2.6 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 9 h 40 min  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**

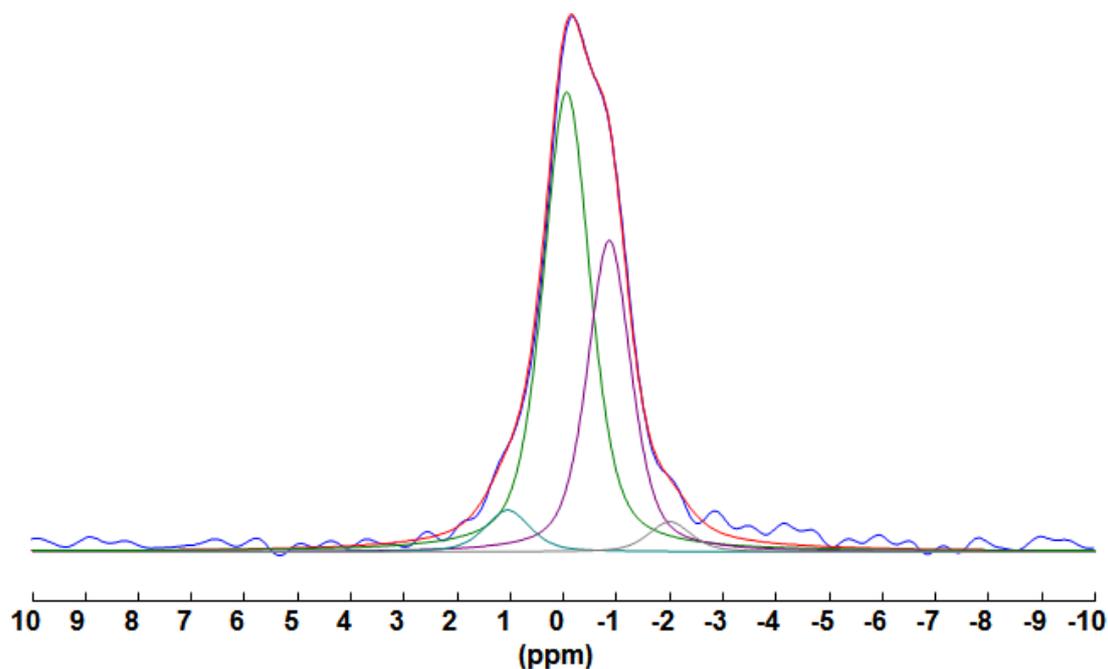


**Figure B.2.6 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 9 h 40 min (e/c = 1, Mg/P = 1,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .**

**Tableau B.2.6 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 9 h 40 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	-0.01	1.06	353	0.5	124025
2	-0.86	0.92	167	0.5	51035
3	1.06	1.08	125	0.5	44744
4	-2.00	0.95	13.9	0.5	4370
Bore [III]	100	4	100	0.5	129850

**B.2.7 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 13 h 50 min  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**

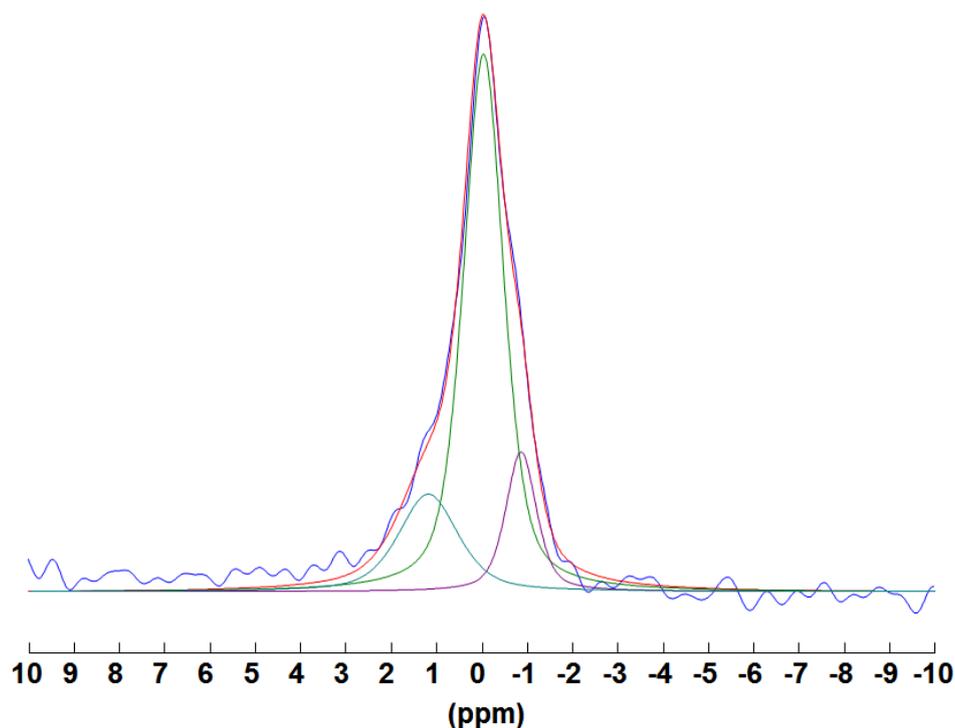


**Figure B.2.7 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 13 h 50 min ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .**

**Tableau B.2.7 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 13 h 50 min et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	-0.06	1.05	245	0.5	85284
2	-0.86	0.97	166	0.5	53456
3	1.05	1.00	22.5	0.5	7458
4	-2.00	0.95	15.9	0.5	5000
Bore [III]	15.5	4.50	35	0.5	50830

**B.2.8 Déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 à l'échéance de 24 h  
 $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$**



**Figure B.2.8 : Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{11}\text{B}$  pour la pâte# 15 à l'échéance de 24 h ( $e/c = 1$ ,  $\text{Mg/P} = 1$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ .**

**Tableau B.2.8 : Paramètres intervenant dans la déconvolution du spectre ( $^{11}\text{B}$ ) RMN de la pâte #15 ( $[\text{B}(\text{OH})_3] = 417 \text{ mmol/L}$ ) à l'échéance de 24 h et le calcul des aires associées aux composantes observées.**

Pic	$\delta$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Amplitude	Gauss/Lorent	Aire (u.a)
1	-0.03	1.05	192	0.5	225877
2	-0.87	0.9	50	0.5	123337
3	1.06	1.20	41.1	0.5	67075
Bore [III]	15.5	3.50	30	0.5	34245

## Annexe C – Espèces ajoutés dans la base de données CHES

Dans le cadre de cette étude des minéraux phosphatés et des espèces boratées en solution sont ajoutés dans la base de données CHES.

### C.1 : Minéraux phosphatés

**Tableau C.1.1 : Minéraux phosphatés ajoutés à la base de données CHES.**

Espèces	Réaction de formation	Log K (T=25°C, P = 1 bar)	Réf.
MgKPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	$K^+ + Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 6 H_2O \rightarrow MgKPO_4.6H_2O + H^+$	10.762	[222]
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .22H <sub>2</sub> O	$3 Mg^{2+} + 2 HPO_4^{2-} + 22 H_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2.22H_2O + 2 H^+$	-1.596	[223]
MgHPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 3 H_2O \leftrightarrow MgHPO_4.3H_2O$	5.82	[73]
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	$3 Mg^{2+} + 2 HPO_4^{2-} + 8 H_2O \leftrightarrow Mg_3(PO_4)_2.8H_2O + 2 H^+$	0.524	[32]
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$3 Mg^{2+} + 2 HPO_4^{2-} \leftrightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 2 H^+$	-1.396	[32]

### C.2 : Espèces boratées en solution

**Tableau C.2.1 : Espèces en solution contenant du bore ajoutés à la base de données CHES.**

Espèces	Réaction de formation	Log K (T=25°C, P = 1 bar)	Réf.
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$B(OH)_{3(aq)} + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+$	-9.24	[224-228]
B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$3 B(OH)_{3(aq)} \rightarrow B_3O_3(OH)_4^- + H^+ + 2 H_2O$	-7.21	[2, 229]
B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$5 B(OH)_{3(aq)} \rightarrow B_5O_6(OH)_4^- + H^+ + 5 H_2O$	-7.01	[227, 228]
B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4 B(OH)_{3(aq)} \rightarrow B_4O_5(OH)_4^{2-} + 2 H^+ + 3 H_2O$	-15.89	[168, 227, 230, 231]
MgB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$Mg^{2+} + B(OH)_{3+} + H_2O \rightarrow MgB(OH)_4^+ + H^+$	-7.35	[169, 170, 223, 232]

## Annexe D – Caractérisations complémentaires du chapitre III

### D.1 : Diffractogrammes (DRX)

#### D.1.1 Diffractogrammes du système #6 ( $[B(OH)_3] = 4.17 \text{ mmol/L}$ )

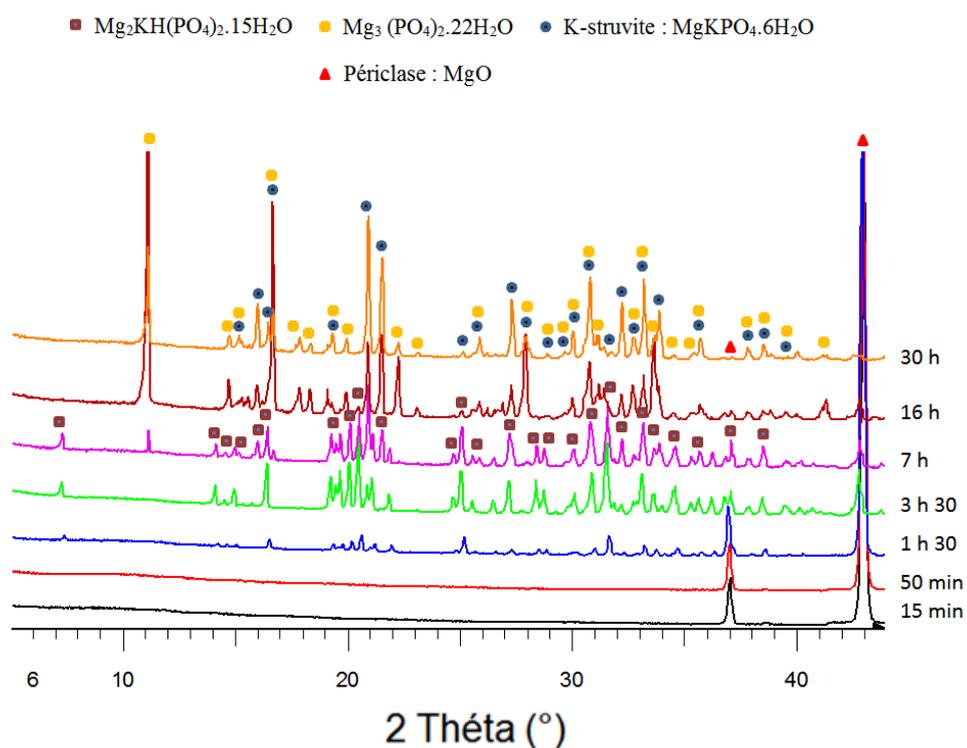


Figure D.1.1 : Diffractogrammes de la fraction solide du système #6 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 4.17 \text{ mmol/L}$ ), de 15 min à 30 h.

D.1.2 Diffractogrammes du système #9 ( $[B(OH)_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ )

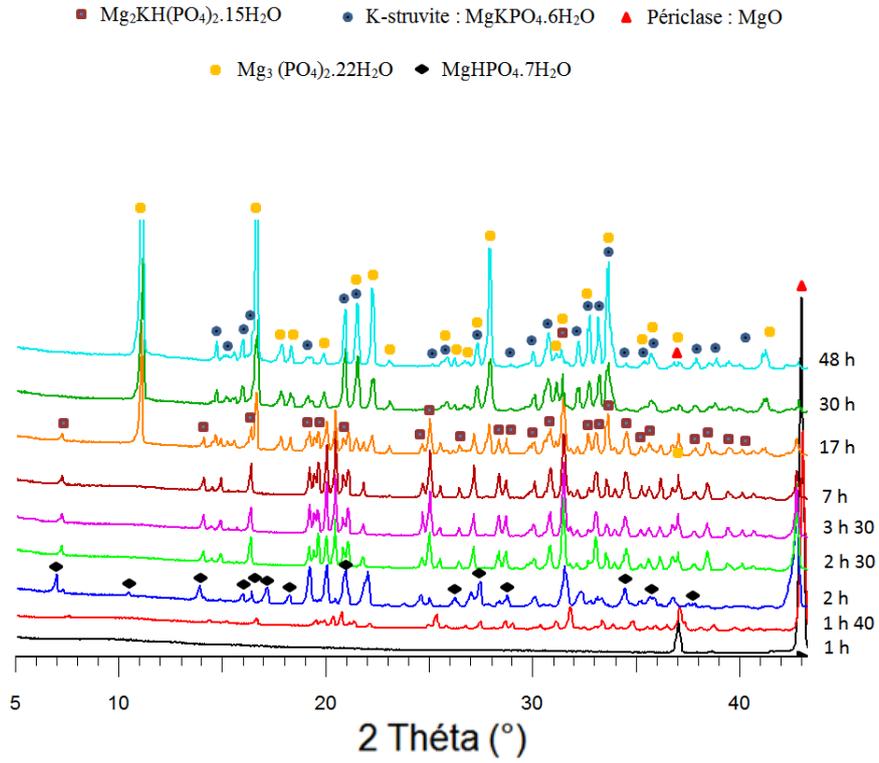


Figure D.1.2 : Diffractogrammes de la fraction solide du système #9 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 41.7 \text{ mmol/L}$ ), de 1 h à 48 h.

D .1.3 Diffractogrammes du système #11 ( $[B(OH)_3] = 4.17 \text{ mmol/L}$ )

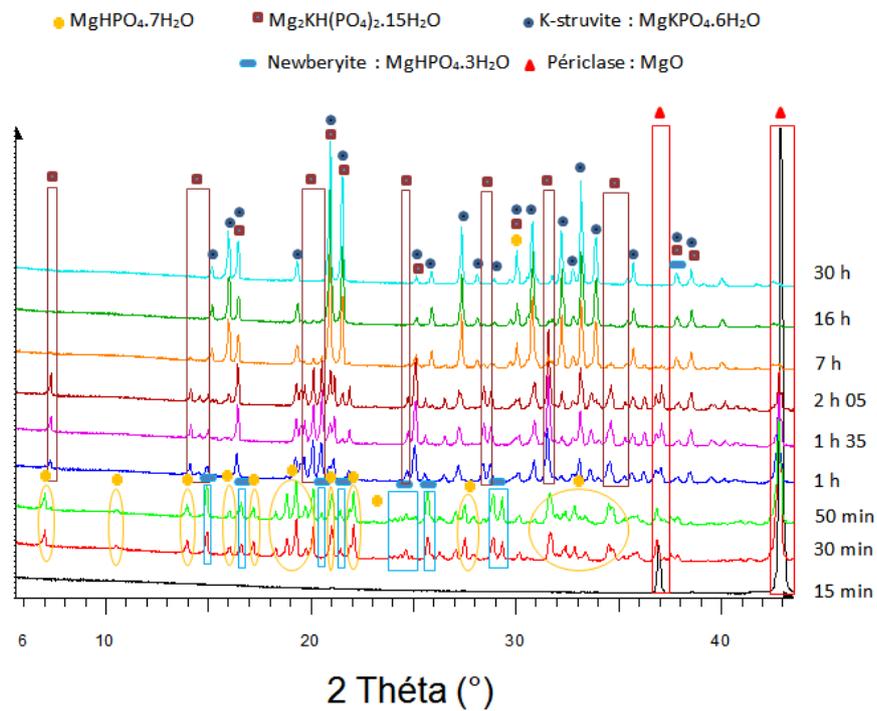


Figure D.1.3 : Diffractogrammes de la fraction solide du système #11 à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 4.17 \text{ mmol/L}$ ), de 15 min à 30 h.

## D.2 : Thermogrammes (ATG)

D.2.1 Pertes de masse (%) pour le système #5 ( $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L) et le système #9 ( $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L)

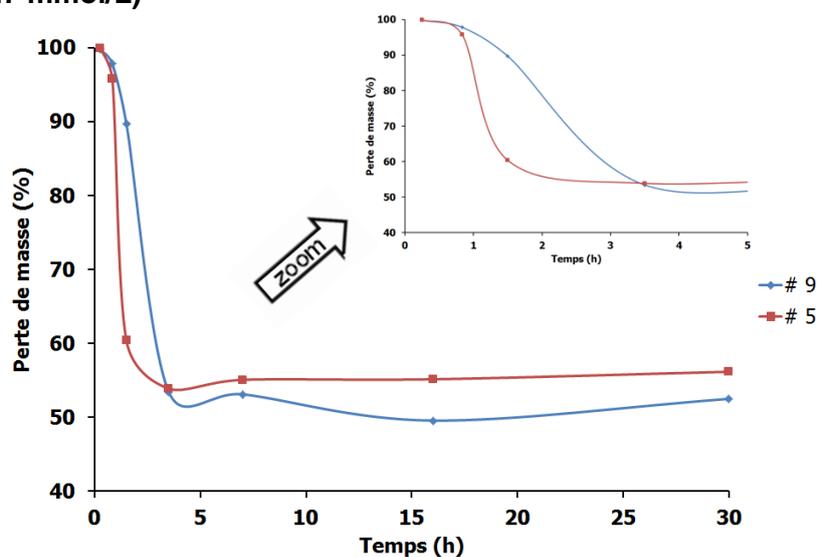
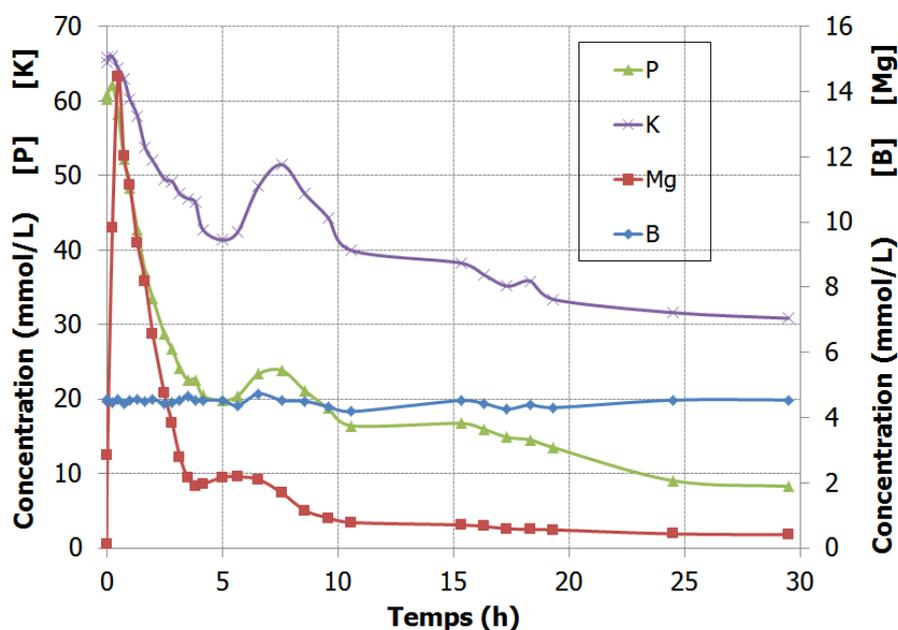


Figure D.2.1 : Comparaison de l'évolution de la perte de masse (%) en fonction du temps pour le système #5 ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 0$  mmol/L) et le système #9 ( $e/c = 100$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 41.7$  mmol/L).

### D.3 : Analyse chimique

#### D.3.1 Analyse chimique par ICP-AES de la suspension cimentaire (système #11)



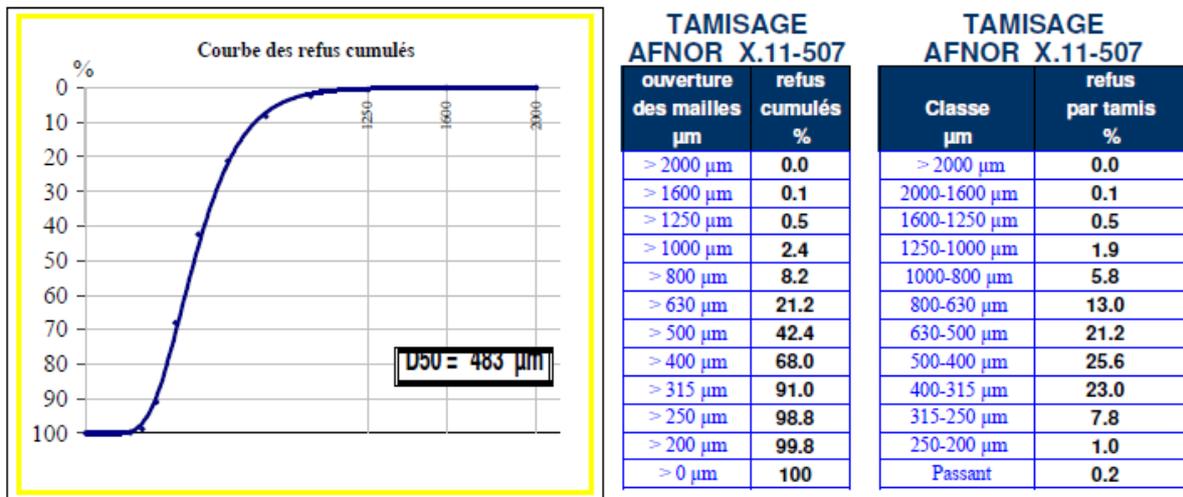
**D.3.1 : Evolution des concentrations en magnésium, phosphore, bore et potassium dans la solution à différentes échéances de l'hydratation ( $e/c = 10$ ,  $Mg/P = 1$ ,  $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L suspension #11), de 0 min à 30h.**

Dans le cas de la suspension #11 ( $e/c = 10$ ,  $[B(OH)_3] = 4.17$  mmol/L), les mêmes observations que pour les systèmes plus dilués ( $e/c = 100$ ) sont faites. Les ions borate restent en solution et la concentration en ions potassium est légèrement plus élevée que celle de la suspension #1 en fin d'hydratation (chapitre II, Figure 38, page 144). Cependant, comme dans le cas de la suspension #1, en fin d'hydratation seule la K-struvite est observée en diffraction des rayons X. Le système n'est donc pas assez dilué pour une précipitation importante de cattiite. La phosphorösslerite et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  sont clairement identifiés en diffraction des rayons X au début de l'hydratation (Figure D.1.3 de l'annexe).

## Annexe E – Caractérisations complémentaires du chapitre IV

### E.1 : Granulométrie

#### E.1.1 Distribution granulaire du sable utilisé (SIBELCO MIOS, 0.1-1.2)



**Figure E.1.1 : Granularité du sable SIBELCO MIOS utilisé pour la préparation de mortier (% en masse),  $d_{50} = 483 \mu\text{m}$ .**

## **E.2 : Mesure du pH de la solution interstitielle des mortiers**

### **E.2.1 Protocole d'extraction de la solution interstitielle**

La solution porale des ciments est récupérée en appliquant une forte pression sur le matériau durci. Une cellule d'extraction en acier inoxydable est utilisée (Figure E.2.1). Elle consiste en un compartiment cylindrique dans lequel on vient placer l'échantillon préalablement concassé en fragments de 2-3 cm (environ 250 g). Ce compartiment repose sur une pièce percée de trois trous dans lesquels on place des tubes fins, qui permettent de récolter la solution porale. La solution porale est récupérée par le dessous de la cellule dans un pot en polyéthylène. Pour pratiquer une extraction, la cellule est positionnée dans une presse (3R RP 3000 QC<sub>2</sub>), et la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un piston étanche à la dimension du compartiment cylindrique.

La pression appliquée est de 200 MPa et elle est maintenue pendant 3 min, avec une montée en charge de 2,4 kN/s. Cette pression a été choisie de manière à récolter suffisamment de solution porale pour pouvoir faire les analyses chimiques.



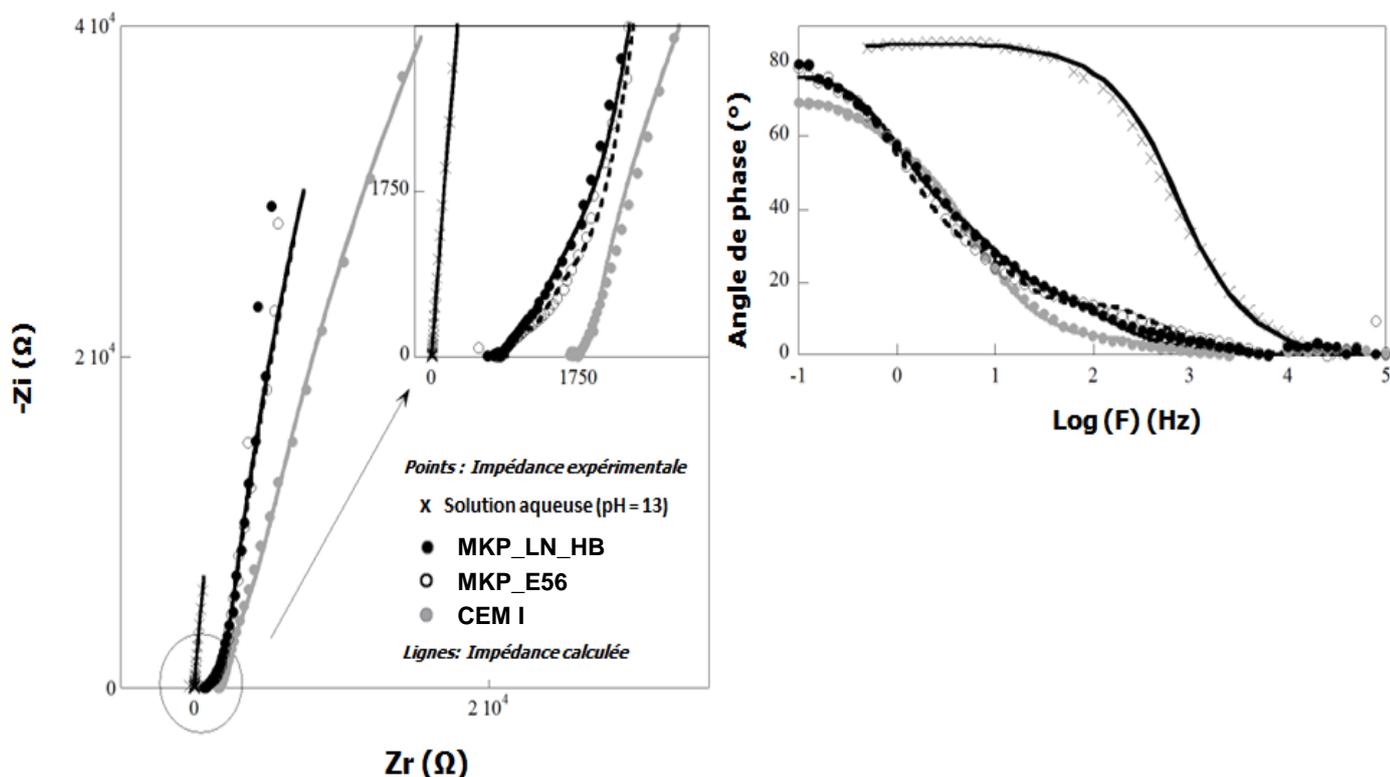
**Figure E.2.1 : Presse et module d'extraction utilisés pour l'extraction de la solution interstitielle des mortiers.**

### **E.2.2 Mesure du pH**

Une électrode de pH (METTLER TOLEDO, InLab® Electrodes combinées de pH avec liquide) préalablement étalonnée entre 4.1 et 9.18 est utilisée pour les solutions interstitielles extraites.

## E.3 : Caractérisation de la matrice cimentaire par spectroscopie d'impédance

### E.3.1 Contribution de la matrice cimentaire sur les diagrammes d'impédance



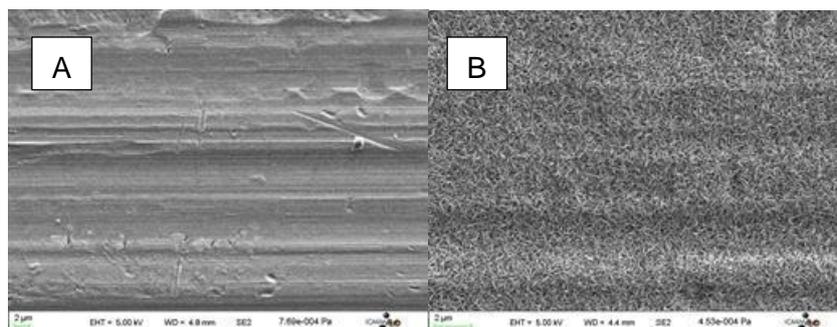
**Figure E.3.1 : Diagrammes d'impédance obtenus sur l'électrode de platine au potentiel d'équilibre (OCP) dans une solution aqueuse à pH 13, dans un mortier à base de ciment Portland (CEM I) âgé de 35 jours, dans des mortiers à base de ciments phospho-magnésiens (MKP\_E56 et MKP\_LN\_HB) âgé de 35 jours. Points : résultats expérimentaux. Lignes : impédances calculées [179] (IPNO).**

La forme des diagrammes est caractéristique de la réponse d'une électrode de travail inerte avec un comportement capacitif puisque l'impédance faradique tend vers l'infini. Par comparaison avec le diagramme enregistré dans une solution aqueuse à pH 13, une impédance supplémentaire correspondant à une boucle capacitive est observée dans les matrices cimentaires dans le domaine des hautes fréquences. Cette impédance est attribuée à la porosité du ciment. Il est à noter que la contribution du ciment à l'impédance totale est faible par rapport à la contribution de l'impédance faradique. L'addition du nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) et de l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ne semble pas avoir d'effet sur le diagramme enregistré sur l'électrode de platine.

## E.4 : Caractérisation de la surface de l'aluminium

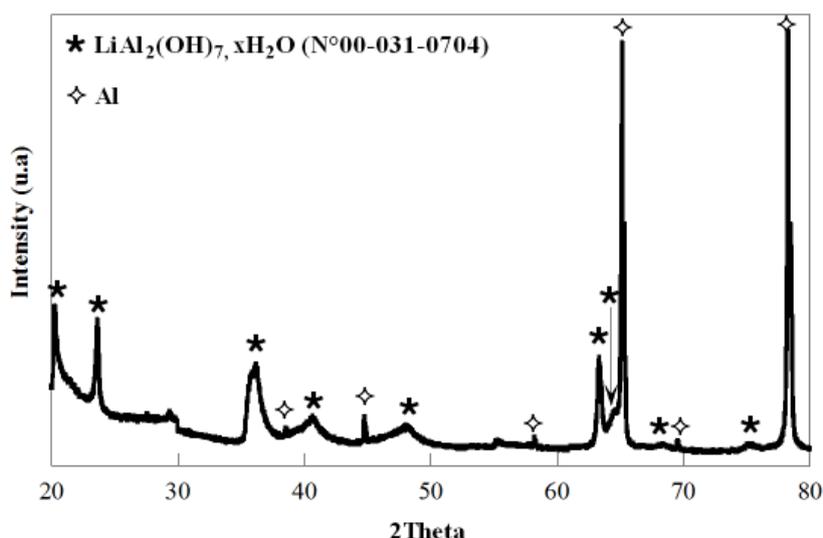
### E.4.1 Observation de la surface au microscope électronique à balayage (MEB)

Des morceaux d'aluminium sont introduits dans des solutions aqueuses à pH 7 avec ou sans nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ). La couche d'alumine hydratée se formant à la surface de l'aluminium est trop fine pour être observée au microscope électronique à balayage (Figure E.4.1, photo A). Après 22 jours d'immersion dans une solution contenant du  $\text{LiNO}_3$ , une couche solide ayant une structure de chou-fleur est observée (Figure E.4.1, photo B).



**Figure E.4.1 : Observation de la surface de l'aluminium par microscopie électronique à balayage (MEB) après 1 jour d'immersion (A) dans une solution aqueuse à pH 7 sans  $\text{LiNO}_3$  ; après 22 jours d'immersion (B) dans une solution aqueuse à pH 7 avec  $\text{LiNO}_3$  (0.16 M) (IPNO).**

### E.4.2 Caractérisation de la couche observée par diffraction des rayons



**Figure E.4.2 : Diffractogramme de la surface de l'aluminium après immersion dans une solution aqueuse contenant 0.16 M de  $\text{LiNO}_3$  à pH 7 pendant 33 jours (IPNO).**

## Annexe F – Calculs complémentaires du chapitre IV

### F.1 : Elément à Phase Constante

#### F.1.1 Partie réelle et imaginaire

Il est défini par l'équation 12 :

$$Z_{cd} = \frac{1}{(j\omega C_{cd})^\beta} \quad (\text{Eq. 12})$$

Soit en utilisant la forme exponentielle :

$$Z_{cd} = \frac{1}{(\omega C_{cd})^\beta e^{(i\frac{\pi}{2}\beta)}} = \frac{1}{(\omega C_{cd})^\beta} e^{(-i\frac{\pi}{2}\beta)} \quad (\text{Eq. 33})$$

$$\Leftrightarrow Z_{cd} = \frac{1}{(\omega C_{cd})^\beta} (\cos(-\frac{\pi}{2}\beta) + j \sin(-\frac{\pi}{2}\beta)) \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\Leftrightarrow Z_{cd} = (\omega C_{cd})^{-\beta} (\cos(-\frac{\pi}{2}\beta) + j \sin(-\frac{\pi}{2}\beta)) (\omega C_{cd})^{-\beta} \quad (\text{Eq. 35})$$

Ainsi la partie réelle de l'Elément à phase constante est défini par :

$$\text{Re}(Z_{cd}) = (\omega C_{cd})^{-\beta} (\cos(-\frac{\pi}{2}\beta)) \quad (\text{Eq. 36})$$

et la partie imaginaire de l'Elément à phase constante est défini par :

$$\text{Im}(Z_{cd}) = (\omega C_{cd})^{-\beta} (\sin(-\frac{\pi}{2}\beta)) \quad (\text{Eq. 37})$$

## F.2 : L'impédance faradique

### F.2.1 Etablissement de son expression analytique

#### Linéarisation des équations cinétiques

- L'équation 13 devient :

$$\Delta I_{f1} = \Delta E \left( \frac{\partial I_{f1}}{\partial E} \right)_{\theta} + \Delta \theta \left( \frac{\partial I_{f1}}{\partial \theta} \right)_E \quad (\text{Eq. 38})$$

$$\Delta I_{f1} = nFS \Gamma (k_{a1} b_{a1} (1 - \theta)) \Delta E - nFS \Gamma k_{a1} \Delta \theta \quad (\text{Eq. 39})$$

$$\text{avec } b_{a1} = \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \quad (\text{Eq. 40})$$

- L'équation 14 devient :

$$\Delta I_{f2} = \Delta E \left( \frac{\partial I_{f2}}{\partial E} \right)_{C_{el}} + \Delta C_{el} \left( \frac{\partial I_{f2}}{\partial C_{el}} \right)_E \quad (\text{Eq. 41})$$

$$\Delta I_{f2} = -nFS (k_{b2} b_{b2} C_{el}) \Delta E - nFS k_{b2} \Delta C_{el} \quad (\text{Eq. 42})$$

$$\text{avec } b_{b2} = \frac{(-\alpha)nF}{RT} \quad (\text{Eq. 43})$$

- L'équation 20 devient :

$$\frac{\partial \Delta C_{H2O}(x)}{\partial t} = D_{H2O} \frac{\partial^2 \Delta C_{H2O}(x)}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 44})$$

- L'équation 21 devient :

$$\frac{d\Delta \theta}{dt} = \frac{\Delta I_{f1}}{nFS \Gamma} - K_1 \Delta \theta \quad (\text{Eq. 45})$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\Delta \theta}{dt} + K_1 \Delta \theta = \frac{\Delta I_{f1}}{nFS \Gamma} \quad (\text{Eq. 46})$$

Utilisation de la transformée de Laplace

- L'équation 39 (initialement 13) devient :

$$\overline{\Delta I_{f1}} = nFS \Gamma(k_{a1} b_{a1} (1 - \theta)) \overline{\Delta E} - nFS \Gamma k_{a1} \overline{\Delta \theta} \quad (\text{Eq. 47})$$

- L'équation 42 (initialement 14) devient :

$$\overline{\Delta I_{f2}} = -nFS (k_{b2} b_{b2} C_{el}) \overline{\Delta E} - nFS k_{b2} \overline{\Delta C_{el}} \quad (\text{Eq. 48})$$

- L'équation 44 (initialement 20) devient :

$$j\omega \overline{\Delta C_{H20}}(x) = D_{H20} \frac{\partial^2 \overline{\Delta C_{H20}}(x)}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 49})$$

$$\Leftrightarrow \frac{j\omega \overline{\Delta C_{H20}}(x)}{D_{H20}} = \frac{\partial^2 \overline{\Delta C_{H20}}(x)}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 50})$$

En résolvant l'équation différentielle du type  $(\frac{j\omega}{D_{H20}})y = y''$  dont la solution est :

$$\overline{\Delta C_{H20}}(x) = A e^{x(\frac{j\omega}{D_{H20}})^{1/2}} + B e^{-x(\frac{j\omega}{D_{H20}})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 51})$$

Il est possible de montrer que (annexe F.3.1) :

$$\overline{\Delta C_{el}} = Tr \frac{\overline{\Delta I_{f2}}}{nFS} \quad (\text{Eq. 52})$$

$$\text{avec } Tr = \frac{th(\delta(\frac{j\omega}{D_{H20}})^{1/2})}{(j\omega D_{H20})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 53})$$

- L'équation 46 (initialement 21) devient :

$$j\omega \overline{\Delta \theta} + K_1 \overline{\Delta \theta} = \frac{\overline{\Delta I_{f1}}}{nFS \Gamma} \quad (\text{Eq. 54})$$

$$\Leftrightarrow \overline{\Delta \theta} = \frac{\overline{\Delta I_{f1}}}{nFS \Gamma(j\omega + K_1)} \quad (\text{Eq. 55})$$

Etablissement de l'impédance faradique

D'après l'équation 17, la variation du courant faradique est égale à :

$$\overline{\Delta I_f} = \overline{\Delta I_{f1}} + 3\overline{\Delta I_{f2}} \quad (\text{Eq. 56})$$

Soit :

$$\overline{\Delta I_f} = 3FS\Gamma(k_{a1}b_{a1}(1-\theta))\overline{\Delta E} - 3FS\Gamma k_{a1}\overline{\Delta \theta} - 3FS(k_{b2}b_{b2}C_{el})\overline{\Delta E} - 3FS k_{b2}\overline{\Delta C_{el}} \quad (\text{Eq. 57})$$

En utilisant les équations 52 et 55 et en remplaçant  $\overline{\Delta I_{f1}}$  et  $\overline{\Delta I_{f2}}$  par leurs expressions respectives (Eq. 47 et Eq. 48), il peut être déduit après simplification (annexe F.3.2) :

$$\overline{\Delta C_{el}} = \frac{-Tr b_{b2} k_{b2} C_{el} \overline{\Delta E}}{1 + Tr k_{b2}} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$\overline{\Delta \theta} = \frac{b_{a1} k_{a1} (1 - \theta) \overline{\Delta E}}{j\omega + k_{a1} + K_1} \quad (\text{Eq. 59})$$

Ainsi, la variation du courant faradique a pour expression (Eq. 60) :

$$\overline{\Delta I_f} = 3FS\Gamma(k_{a1}b_{a1}(1-\theta))\overline{\Delta E} - 3FS\Gamma k_{a1} \left( \frac{b_{a1} k_{a1} (1 - \theta) \overline{\Delta E}}{j\omega + k_{a1} + K_1} \right) - 3FS(k_{b2}b_{b2}C_{el})\overline{\Delta E} - 3FS k_{b2} \left( \frac{-Tr b_{b2} k_{b2} C_{el} \overline{\Delta E}}{1 + Tr k_{b2}} \right) \quad (\text{Eq. 60})$$

En divisant par  $\overline{\Delta E}$ , il est obtenu (Eq. 61) :

$$\frac{1}{Z_f} = 3FS\Gamma(k_{a1}b_{a1}(1-\theta)) - \frac{3FS\Gamma k_{a1} b_{a1} k_{a1} (1 - \theta)}{j\omega + k_{a1} + K_1} - 3FS(k_{b2}b_{b2}C_{el}) + \frac{3FS k_{b2} Tr b_{b2} k_{b2} C_{el}}{1 + Tr k_{b2}} \quad (\text{Eq. 61})$$

L'expression de l'impédance faradique est alors (Eq. 62) :

$$Z_f = \frac{1}{3FS\Gamma(k_{a1}b_{a1}(1-\theta)) - \frac{3FS\Gamma k_{a1} b_{a1} k_{a1} (1 - \theta)}{j\omega + k_{a1} + K_1} - 3FS(k_{b2}b_{b2}C_{el}) + \frac{3FS k_{b2} Tr b_{b2} k_{b2} C_{el}}{1 + Tr k_{b2}}} \quad (\text{Eq. 62})$$

## Annexes

En multipliant le numérateur et le dénominateur par  $(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})$  et après simplification :

$$Z_f = \frac{(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{3FS\Gamma(k_{a1}b_{a1}(1-\theta))((k_{a1} + j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) - k_{a1}(1 + Tr k_{b2})) - 3FS(k_{b2}b_{b2}C_{el})(k_{a1} + j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2} - Tr k_{b2})}$$

(Eq. 63)

Soit :

$$Z_f = \frac{(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{3FS\Gamma(k_{a1}b_{a1}(1-\theta))(j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) - 3FS(k_{b2}b_{b2}C_{el})(k_{a1} + j\omega + K_1)}$$

(Eq. 64)

L'impédance faradique peut donc est exprimée en fonction des deux résistances de transfert de charge  $R_{i1}$  (oxydation de l'aluminium) et  $R_{i2}$  (réduction de l'eau) (Eq. 22).

$$Z_f = \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta I_f} = \frac{(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{\left(\frac{1}{R_{i1}}\right)(j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + \left(\frac{1}{R_{i2}}\right)(j\omega + K_1 + k_{a1})}$$

(Eq. 22)

$$R_{i1} = \frac{1}{3FSb_{a1}k_{a1}\Gamma(1-\theta)} \text{ et } R_{i2} = \frac{1}{-3FSb_{b2}k_{b2}C_{el}}$$

(Eq. 65)

## F.2.2 Décomposition en éléments électriques simples

En multipliant au numérateur et au dénominateur l'équation 22 par  $R_{t1}R_{t2}$  et en exprimant l'inverse de l'impédance faradique, il peut être écrit :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{R_{t2}(1 - Tr k_{b2})(j\omega + K_1) + R_{t1}(j\omega + K_1 + k_{a1})}{R_{t1}R_{t2}(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 - Tr k_{b2})} \quad (\text{Eq. 66})$$

Soit :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{R_{t2}(1 - Tr k_{b2})(j\omega + K_1)}{R_{t1}R_{t2}(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 - Tr k_{b2})} + \frac{R_{t1}(j\omega + K_1 + k_{a1})}{R_{t1}R_{t2}(j\omega + K_1 + k_{a1})(1 - Tr k_{b2})} \quad (\text{Eq. 67})$$

Après simplification :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{(j\omega + K_1)}{R_{t1}(j\omega + K_1 + k_{a1})} + \frac{1}{R_{t2}(1 - Tr k_{b2})} \quad (\text{Eq. 68})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_{t1}\left(1 + \frac{k_{a1}}{j\omega + K_1}\right)} + \frac{1}{R_{t2}(1 - Tr k_{b2})} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (\text{Eq. 69})$$

L'impédance faradique correspond alors à deux circuits branchés en dérivation d'impédance respective  $Z_1$  et  $Z_2$ .

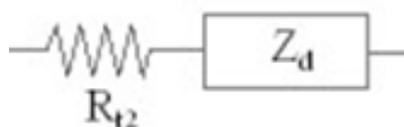
### Détermination de $Z_2$ :

$$Z_2 = R_{t2} + Z_2' = R_{t2} - R_{t2}Tr k_{b2} = R_{t2} + Z_d(\omega) \quad (\text{Eq. 70})$$

$$\left[ -R_{t2}Tr k_{b2} = -R_{t2} \frac{th\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H2O}}\right)^{1/2}\right)}{(j\omega D_{H2O})^{1/2}} k_{b2} = Z_d(\omega) \right] \quad (\text{Eq. 71})$$

$Z_d(\omega)$  est appelée l'impédance de Warburg, elle est permet de modéliser un processus de diffusion. Elle est donc en série avec la résistance de transfert de charge  $R_{t2}$  relative à la réduction de l'eau.

La Figure F.2.1.1 présente le circuit équivalent de l'impédance  $Z_2$ .



**Figure F.2.1 1 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance  $Z_2$  intervenant dans l'impédance faradique.**

Détermination de  $Z_1$ :

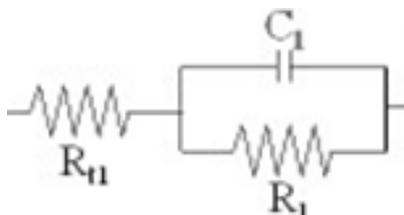
$$Z_1 = R_{t1} \left( 1 + \frac{k_{a1}}{j\omega + K_1} \right) = R_{t1} + Z_1' \quad (\text{Eq. 72})$$

$$\text{avec } \frac{1}{Z_1'} = \frac{j\omega + K_1}{k_{a1} R_{t1}} = \frac{K_1}{k_{a1} R_{t1}} + \frac{j\omega}{k_{a1} R_{t1}} = \frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \quad (\text{Eq. 73})$$

$$\left[ R_1 = \frac{k_{a1} R_{t1}}{K_1} \quad C_1 = \frac{1}{k_{a1} R_{t1}} \right] \quad (\text{Eq. 74})$$

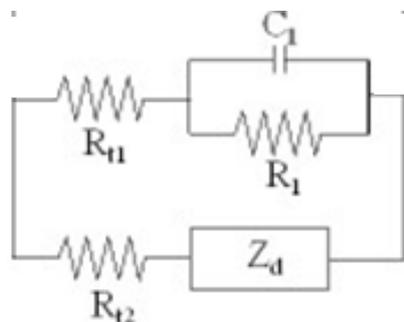
La résistance de transfert de charge relative à l'oxydation de l'aluminium  $R_{t1}$  est en série avec un circuit comprenant une résistance  $R_1$  et une capacité  $C_1$  en dérivation.

La Figure F.2.1.2 présente le circuit équivalent de l'impédance  $Z_1$ .



**Figure F.2.1 2 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance  $Z_1$  intervenant dans l'impédance faradique.**

Représentation de l'impédance faradique sous la forme d'un circuit électrique équivalent :



**Figure F.2.1 3 : Schéma du circuit électrique équivalent modélisant l'impédance faradique.**

### F.3 : Calculs complémentaires pour l'impédance faradique

#### F.3.1 Démonstration des équations X49 et X50

Montrer que :

$$\overline{\Delta C_{el}} = Tr \frac{\overline{\Delta I_{f2}}}{nFS} \quad (\text{Eq. 52})$$

$$\text{avec } Tr = \frac{th(\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2})}{(j\omega D_{H2O})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 53})$$

La solution de l'équation différentielle 50 du type  $(\frac{j\omega}{D_{H2O}})y = y''$  est :

$$\overline{\Delta C_{H20}}(x) = A e^{x(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} + B e^{-x(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 51})$$

- La constante  $B$  peut-être exprimée en fonction de la constante  $A$  :

$$\text{Pour } x = \delta \rightarrow \overline{\Delta C_{H20}}(\delta) = 0 = A e^{\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} + B e^{-\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 75})$$

$$\text{Ainsi } B = -A e^{2\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} \rightarrow \overline{\Delta C_{H20}}(x) = A e^{x(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} - A e^{2\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} e^{-x(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 76})$$

- La constante  $A$  peut-être déterminée en dérivant  $\overline{\Delta C_{H20}}(x)$  :

$$\text{Sachant que : } D_{H2O} \frac{\partial \overline{\Delta C_{el}}}{\partial x} = -\frac{\overline{\Delta I_{f2}}}{nFS} \quad (\text{Eq. 77})$$

D'après la linéarisation et la transformée de Laplace de la première loi de Fick (Eq. 19) et l'expression du courant faradique relatif à la réduction de l'eau (Eq. 14).

$$\frac{\partial \overline{\Delta C_{H20}}(x)}{\partial x} = (\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2} A e^{x(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} + (\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2} A e^{2\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} e^{-x(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} \quad (\text{Eq. 78})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \overline{\Delta C_{H20}}(x)}{\partial x} = A (\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2} e^{\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} (e^{(x-\delta)(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} + e^{-(x-\delta)(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}}) \quad (\text{Eq. 79})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \overline{\Delta C_{H20}}(x)}{\partial x} = 2A (\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2} e^{\delta(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}} ch((x-\delta)(\frac{j\omega}{D_{H2O}})^{1/2}) \quad (\text{Eq. 80})$$

$$\text{Ainsi } A = \frac{-\overline{\Delta I_{f2}}}{2nFS D_{H20} \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2} e^{\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}} \text{ch}\left((x-\delta)\left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}\right)} \quad (\text{Eq. 81})$$

- L'expression de  $\overline{\Delta C_{el}} = \overline{\Delta C_{H20}}(x=0)$  peut être déterminée.

$$\begin{aligned} \overline{\Delta C_{el}} = & - \frac{\overline{\Delta I_{f2}}}{2nFS D_{H20} \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2} e^{\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}} \text{ch}\left((x-\delta)\left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}\right)} \\ & + \frac{\overline{\Delta I_{f2}} e^{2\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}}}{2nFS D_{H20} \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2} e^{\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}} \text{ch}\left((x-\delta)\left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}\right)} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 82})$$

$$\Leftrightarrow \overline{\Delta C_{el}} = \frac{-\overline{\Delta I_{f2}}}{2nFS D_{H20} \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}} \left( \frac{e^{-\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}} - e^{\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}}}{\text{ch}\left((-\delta)\left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}\right)} \right) \quad (\text{Eq. 83})$$

Les équations 52 et 53 sont vérifiées :

$$\overline{\Delta C_{el}} = \frac{\overline{\Delta I_{f2}}}{nFS} \frac{\text{th}\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D_{H20}}\right)^{1/2}\right)}{\left(j\omega D_{H20}\right)^{1/2}} \quad (\text{Eq. 84})$$

### F.3.2 Démonstration des équations 58 et 59

Montrer que :

$$\overline{\Delta C_{el}} = \frac{-Tr b_{b2} k_{b2} C_{el} \overline{\Delta E}}{1 + Tr k_{b2}} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$\overline{\Delta \theta} = \frac{b_{a1} k_{a1} (1 - \theta) \overline{\Delta E}}{j\omega + k_{a1} + K_1} \quad (\text{Eq. 59})$$

Il est préalablement établi :

$$\overline{\Delta C_{el}} = Tr \frac{\overline{\Delta I_{f2}}}{nFS} \quad (\text{Eq. 52})$$

$$\overline{\Delta \theta} = \frac{\overline{\Delta I_{f1}}}{nFS \Gamma(j\omega + K_1)} \quad (\text{Eq. 55})$$

Les expressions de  $\overline{\Delta I_{f1}}$  et  $\overline{\Delta I_{f2}}$  sont connus :

$$\overline{\Delta I_{f1}} = nFS \Gamma(k_{a1} b_{a1} (1 - \theta)) \overline{\Delta E} - nFS \Gamma k_{a1} \overline{\Delta \theta} \quad (\text{Eq. 47})$$

$$\overline{\Delta I_{f2}} = -nFS (k_{b2} b_{b2} C_{el}) \overline{\Delta E} - nFS k_{b2} \overline{\Delta C_{el}} \quad (\text{Eq. 48})$$

Il est possible d'écrire :

$$\overline{\Delta C_{el}} = -Tr \frac{nFS (k_{b2} b_{b2} C_{el}) \overline{\Delta E} + nFS k_{b2} \overline{\Delta C_{el}}}{nFS} \quad (\text{Eq. 85})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\overline{\Delta C_{el}}}{Tr} + k_{b2} \overline{\Delta C_{el}} = -(k_{b2} b_{b2} C_{el}) \overline{\Delta E} \quad (\text{Eq. 86})$$

$$\Leftrightarrow \left( \frac{1}{Tr} + k_{b2} \right) \overline{\Delta C_{el}} = -(k_{b2} b_{b2} C_{el}) \overline{\Delta E} \quad (\text{Eq. 87})$$

$$\Leftrightarrow (1 + Tr k_{b2}) \overline{\Delta C_{el}} = -(Tr k_{b2} b_{b2} C_{el}) \overline{\Delta E} \quad (\text{Eq. 88})$$

L'équation 58 est vérifiée :

$$\overline{\Delta C_{el}} = \frac{-Tr b_{b2} k_{b2} C_{el} \overline{\Delta E}}{1 + Tr k_{b2}} \quad (\text{Eq. 58})$$

De la même manière, il peut être écrit :

$$\overline{\Delta\theta} = \frac{nFS \Gamma(k_{a1} b_{a1} (1-\theta)) \overline{\Delta E} - nFS \Gamma k_{a1} \overline{\Delta\theta}}{nFS \Gamma(j\omega + K_1)} \quad (\text{Eq. 89})$$

$$\Leftrightarrow \overline{\Delta\theta}(j\omega + K_1) + k_{a1} \overline{\Delta\theta} = k_{a1} b_{a1} (1-\theta) \overline{\Delta E} \quad (\text{Eq. 90})$$

L'équation 59 est vérifiée :

$$\overline{\Delta\theta} = \frac{b_{a1} k_{a1} (1-\theta) \overline{\Delta E}}{j\omega + k_{a1} + K_1} \quad (\text{Eq. 59})$$

## F.4 : l'impédance électrochimique du système

### F.4.1 Expression de l'impédance électrochimique du système

Montrer que :

$$Z = R_e + Z_{porosité} + \frac{R_{t1} R_{t2} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{R_{t2} (j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + R_{t1} ((j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + R_{t2} (1 + Tr k_{b2})) (j\omega C_{cd})^{\beta_{cd}})} \quad (\text{Eq. 24})$$

La capacité de double couche définie par l'équation 12 est branchée en dérivation avec l'impédance faradique.

$$\frac{1}{Z_{cd}} + \frac{1}{Z_f} = (j\omega C_{cd})^{\beta_{cd}} + \frac{R_{t2} (j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + R_{t1} (j\omega + K_1 + k_{a1})}{R_{t1} R_{t2} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})} \quad (\text{Eq. 91})$$

Il peut être écrit :

$$\frac{1}{Z'} = \frac{1}{Z_{cd}} + \frac{1}{Z_f} = \frac{R_{t2} (j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + R_{t1} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + R_{t2} (1 + Tr k_{b2})) (j\omega C_{cd})^{\beta_{cd}}}{R_{t1} R_{t2} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})} \quad (\text{Eq. 92})$$

$$\Leftrightarrow Z' = \frac{R_{t1} R_{t2} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + Tr k_{b2})}{R_{t2} (j\omega + K_1)(1 + Tr k_{b2}) + R_{t1} (j\omega + K_1 + k_{a1})(1 + R_{t2} (1 + Tr k_{b2})) (j\omega C_{cd})^{\beta_{cd}}} \quad (\text{Eq. 93})$$

L'impédance électrochimique est donc définie par une association d'impédance en série vérifiant l'équation X21 comme représentée sur la Figure 102.

$$Z = R_e + Z_{porosité} + Z' \quad (\text{Eq. 94})$$

### F.4.2 Expression de l'impédance $Z_{porosité}$

Montrer que :

$$Z_{porosité} = \frac{R_{cem1}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} + \frac{R_{cem2}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} - \frac{R_{cem1}^2 (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} - \frac{R_{cem2}^2 (j C_{cem2} \omega)^{\beta_{cem2}}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} \quad (\text{Eq. 25})$$

Le circuit équivalent utilisé est représenté sur la Figure 96, il est constitué de deux circuits  $R_{cem1} // CPE_{cem1}$  et  $R_{cem2} // CPE_{cem2}$  ( $Z_{porosité}$ ) en série.

Soit  $Z_{cem1}$  et  $Z_{cem2}$  les impédances respectives des circuits  $R_{cem1} // CPE_{cem1}$  et  $R_{cem2} // CPE_{cem2}$  définies telles que :

$$Z_{porosité} = Z_{cem1} + Z_{cem2} \quad (\text{Eq. 95})$$

Ainsi, on a :

$$\frac{1}{Z_{cem1}} = \frac{1}{R_{cem1}} + (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}} \quad (\text{Eq. 96})$$

$$\Leftrightarrow Z_{cem1} = \frac{R_{cem1}}{1 + R_{cem1} (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}}} \quad (\text{Eq. 97})$$

$$\Leftrightarrow Z_{cem1} = \frac{R_{cem1} (1 - R_{cem1} (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}})}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} \quad (\text{Eq. 98})$$

$$\Leftrightarrow Z_{cem1} = \frac{R_{cem1}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} - \frac{R_{cem1}^2 (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} \quad (\text{Eq. 99})$$

De la même manière, on montre que :

$$Z_{cem2} = \frac{R_{cem2}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} - \frac{R_{cem2}^2 (j C_{cem2} \omega)^{\beta_{cem2}}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} \quad (\text{Eq. 100})$$

L'équation 25 est alors vérifiée :

$$Z_{porosité} = \frac{R_{cem1}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} + \frac{R_{cem2}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} - \frac{R_{cem1}^2 (j C_{cem1} \omega)^{\beta_{cem1}}}{1 + R_{cem1}^2 (C_{cem1} \omega)^{2\beta_{cem1}}} - \frac{R_{cem2}^2 (j C_{cem2} \omega)^{\beta_{cem2}}}{1 + R_{cem2}^2 (C_{cem2} \omega)^{2\beta_{cem2}}} \quad (\text{Eq. 25})$$

## F.5 : Paramètres utilisés pour la modélisation des spectres d'impédance

### F.5.1 Modélisation des spectres d'impédance du mortier à base de ciment Portland (CEM I)

**Tableau F.5.1 : Ensemble des paramètres (électriques et cinétiques) utilisé pour modéliser les diagrammes expérimentaux de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le mortier CEM I [178].**

Al//OPC		23 h	10 j	30 j	50 j	101 j	203 j
OCP (V)		-1.756	-1.586	-1.334	-1.31	-1.291	-1.257
$R_e$ ( $\Omega$ )		469	1829	3250	4500	6200	7000
$CPE_{cem1}$	$C_{cem1}$	-	-	$4.5e^{-6}$	$6.5e^{-6}$	$2e^{-6}$	$2e^{-6}$
	$p_{cem1}$	-	-	1	1	1	1
$R_{cem1}$ ( $\Omega$ )		-	-	380	580	550	580
$CPE_{cem2}$	$C_{cem2}$	$9e^{-6}$	$7e^{-6}$	$3e^{-5}$	$2.8e^{-5}$	$1.3e^{-5}$	$1.4e^{-5}$
	$p_{cem2}$	0.98	0.98	1	1	1	1
$R_{cem2}$ ( $\Omega$ )		32	550	1700	2200	2300	2200
$CPE_{cd}$	$C_{cd}$	$1e^{-5}$	$1.2e^{-5}$	$4.3e^{-5}$	$3e^{-5}$	$1.75e^{-5}$	$1.6e^{-5}$
	$p_{cd}$	1	1	1	1	1	1
$K_1$ ( $s^{-1}$ )		0.0739	0.015	0.005	0.0028	0.0019	0.00185
$D^*C_s$ ( $mol.s^{-1}.cm^{-1}$ )		$2.2e^{-12}$	$5.2e^{-13}$	$1.65e^{-13}$	$5.45e^{-14}$	$2.5e^{-14}$	$2.385e^{-14}$
$\delta$ (cm)		<b>0.0063</b>	<b>0.0065</b>	<b>0.0038</b>	<b>0.0037</b>	<b>0.00410</b>	<b>0.00410</b>

Avec  $E^{\circ}_1 = -2.4V$ ,  $E^{\circ}_2 = -1V$ ,  $k^{\circ}_1 = 8e^{-5} s^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 0.80-0.85$ ,  $\alpha_2 = 0.70-0.77$ ,  $S = 0.47 cm^2$ ,  $T = 298 K$ .

**F.5.2 Modélisation des spectres d'impédance du mortier à base de ciment phospho-magnésien (MKP\_E56)**

**Tableau F.5.2 : Ensemble des paramètres (électriques et cinétiques) utilisé pour modéliser les diagrammes expérimentaux de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le mortier MKP\_E56.**

Al/MKP		7 h 30	24 h	48 h	7 j	14 j	28 j	87 j
OCP (V)		-1.492	-1.339	-1.332	-1.283	-1.044	-0.933	-0.787
R <sub>e</sub> (Ω)		209	394	398,4	370	590	702.5	1600
CPE <sub>cem1</sub>	C <sub>cem1</sub>	5.0e <sup>-6</sup>	1.1e <sup>-6</sup>	1.1e <sup>-6</sup>	5.0e <sup>-7</sup>	5e <sup>-7</sup>	5e <sup>-7</sup>	5e <sup>-7</sup>
	p <sub>cem1</sub>	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
R <sub>cem1</sub> (Ω)		5	35	35	100	150	220	450
CPE <sub>cem2</sub>	C <sub>cem2</sub>	8e <sup>-6</sup>	8.7e <sup>-6</sup>	8.7e <sup>-6</sup>	7.1e <sup>-5</sup>	5.6e <sup>-5</sup>	2.5e <sup>-5</sup>	7.5e <sup>-6</sup>
	p <sub>cem2</sub>	0.9	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
R <sub>cem2</sub> (Ω)		100	120	120	820	950	1400	3500
CPE <sub>cd</sub>	C <sub>cd</sub>	3.9e <sup>-6</sup>	2.3e <sup>-6</sup>	2.3e <sup>-6</sup>	1.9e <sup>-6</sup>	1.5e <sup>-6</sup>	1.6e <sup>-6</sup>	1.1e <sup>-6</sup>
	p <sub>cd</sub>	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93
K <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )		<b>1.4e<sup>-3</sup></b>	<b>2.9e<sup>-4</sup></b>	<b>2.6e<sup>-4</sup></b>	<b>9.1 e<sup>-5</sup></b>	<b>6.1 e<sup>-5</sup></b>	<b>3.1 e<sup>-5</sup></b>	<b>1.4 e<sup>-5</sup></b>
D*C <sub>s</sub> (mol.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )		2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>
δ (cm)		3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>

Avec E<sub>1</sub><sup>o</sup> = -1.95V, E<sub>2</sub><sup>o</sup> = -0.4V, k<sub>1</sub><sup>o</sup> = 9.5e<sup>-10</sup> s<sup>-1</sup>, α<sub>1</sub> = 0.62-0.65, α<sub>2</sub> = 0.26-0.29, S = 0.52 cm<sup>2</sup>, T = 298 K.

**F.5.3 Modélisation des spectres d'impédance du mortier à base de ciment phospho-magnésien (MKP\_LN\_HB)**

**Tableau F.5.3 : Ensemble des paramètres (électriques et cinétiques) utilisé pour modéliser les diagrammes expérimentaux de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le mortier MKP\_LN\_HB.**

Al//MKP-LiNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		24 h	48 h	7 j	14 j	28 j	94 j
OCP (V)		-1.326	-1.398	-1.349	-1.203	-1.016	-0.9023
R <sub>e</sub> (Ω)		42.5	166.1	232	267	275.5	370
CPE <sub>em</sub> 1	Ccem <sub>1</sub>	8.1e <sup>-6</sup>	1e <sup>-6</sup>	3.0e <sup>-7</sup>	5.3 e <sup>-6</sup>	5.3e <sup>-6</sup>	5.3e <sup>-6</sup>
	p <sub>cem1</sub>	0.96	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
R <sub>cem1</sub> (Ω)		40	50	60	150	150	200
CPE <sub>ce</sub> m2	Ccem <sub>2</sub>	7.7e <sup>-6</sup>	3.8e <sup>-6</sup>	3e <sup>-6</sup>	9.8e <sup>-6</sup>	9.8e <sup>-6</sup>	3.8e <sup>-6</sup>
	p <sub>cem2</sub>	0.92	0.93	0.92	0.92	0.92	0.92
R <sub>cem2</sub> (Ω)		620	770	950	2300	2300	2500
CPE <sub>c</sub>	Cc	3.1e <sup>-4</sup>	1.5e <sup>-5</sup>	6.1e <sup>-6</sup>	1.0e <sup>-5</sup>	1e <sup>-5</sup>	1e <sup>-5</sup>
	p <sub>c</sub>	0.96	0.98	0.98	0.96	0.96	0.96
R <sub>c</sub> (Ω)		500	900	4000	14000	20000	35000
CPE <sub>cd</sub>	C <sub>cd</sub>	2.15e <sup>-6</sup>	1.75e <sup>-6</sup>	6.65e <sup>-7</sup>	2.17e <sup>-7</sup>	2.31e <sup>-7</sup>	3.65e <sup>-7</sup>
	p <sub>cd</sub>	0.93	0.90	0.83	0.81	0.81	0.87
<b>K<sub>1</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>		<b>3.7e<sup>-4</sup></b>	<b>1.9e<sup>-3</sup></b>	<b>1.9e<sup>-4</sup></b>	<b>7.5e<sup>-5</sup></b>	<b>6e<sup>-5</sup></b>	<b>4.9e<sup>-5</sup></b>
D*C <sub>s</sub> (mol.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )		2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>	2.5e <sup>-11</sup>
δ (cm)		3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>	3.9e <sup>-5</sup>

Avec E<sub>1</sub><sup>o</sup> = -1.95V, E<sub>2</sub><sup>o</sup> = -0.4V, k<sub>1</sub><sup>o</sup> = 9.5e<sup>-10</sup> s<sup>-1</sup>, α<sub>1</sub> = 0.62-0.65, α<sub>2</sub> = 0.26-0.29, S = 0.52 cm<sup>2</sup>, T = 298 K.



# Bibliographie

---

1. Champenois, J.-B., M. Dhoury, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, B. Revel, P. Le Bescop, and D. Damidot, *Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement*. Cement and Concrete Research, 2015. **70**: p. 83 - 93.
2. Champenois, J.B., *Etude de l'hydratation de ciments sulfo-alumineux par des solutions de borate de sodium : de la spéciation du bore au retard à l'hydratation*. PhD thesis [in French], Montpellier II University, France, 2012: p. 248.
3. Cau Dit Coumes, C., D. Lambertin, H. Lahalle, P. Antonucci, C. Cannes, and S. Delpech, *Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal*. Journal of Nuclear Materials, 2014. **453**(1–3): p. 31 - 40.
4. Pourbaix, M., *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*. Gauthier-Villars&Cie, 1963.
5. (Andra), A.n.p.l.g.d.d.r., *Spécification d'acceptation des colis de déchets radioactifs au CSFMA (INB N°149)*. avril 2013: p. 1 - 16.
6. Wagh, A.S., D. Singh, S.Y. Jeong, and R.V. Strain, *Ceramicrete stabilization of low-level mixed wastes - a complete story*. 1997. Medium: ED; Size: 9 p.
7. Odler, I., *Special Inorganic cements*. Modern concrete technology series, Taylor&Francis, London 2000: p. 216 - 224.
8. Prosen, E.M., *Refractory materials for use in making dental casting*. Brevet n° 2 152 152 (Etats-Unis), 1939.
9. Prosen, E.M., *Refractory material suitable for use in casting dental investments*. Brevet n° 2 209 404 (Etats-Unis), 1941.
10. Earnshaw, R., *Investments for casting cobalt-chromium alloys, Part I*. British Dental Journal, 1960. **108**: p. 389 - 396.
11. Earnshaw, R., *Investments for casting cobalt-chromium alloys, Part II*. British Dental Journal, 1960. **108**: p. 429 - 440.
12. Elevery, C.E., *Improvements relating mouldable compositions*. Brevet n° 593 172 (Angleterre), 1945 - 1947.
13. Yang, Q., B. Zhu, and X. Wu, *Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete*. Materials and Structures, 2000. **33**(228): p. 229 - 234

## Bibliographie

14. Yang, Q., B. Zhu, S. Zhang, and X. Wu, *Properties and applications of magnesia–phosphate cement mortar for rapid repair of concrete*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(11): p. 1807 - 1813.
15. Yang, Q., S. Zhang, and X. Wu, *Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(1): p. 165 - 168.
16. Qiao, F., C.K. Chau, and Z. Li, *Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material*. Construction and Building Materials, 2010. **24**(5): p. 695 - 700.
17. Wagh, A.S., D. Singh, and S.Y. Jeong, *Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*. Environmental protection Agency's Workshop on Mercury Products, Processes, Waste, and the Environment: Eliminating, Reducing and Managing Risks, 2000.
18. Wagh, A.S., S.Y. Jeong, and D. Singh, *Stabilization of contaminated soil and wastewater with chemically bonded phosphate ceramics*. Waste Management '97, 1997. **28**(23).
19. Wagh, A.S., S.Y. Sayenko, V.A. Shkuropatenko, R.V. Tarasov, M.P. Dykiy, Y.O. Svitlychniy, V.D. Virych, and E.A. Ulybkina, *Experimental study on cesium immobilization in struvite structures*. Journal of Hazardous Materials, 2016. **302**: p. 241 - 249.
20. Covill, A., N.C. Hyatt, J. Hill, and N.C. Collier, *Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste*. Advances in Applied Ceramics, 2011. **110**(3): p. 151 - 156.
21. Langton, C. and D. Stefanko, *magnesium mono potassium phosphate grout for P-reactor vessel in-situ decommissioning*. Savannah River National Laboratory Report, SRNL-STI-2010-00333 Revision 0, 2010: p. 60.
22. Rostami, N., *Development of novel magnesium phosphate bone cement*. The University of Toledo, thesis, 2014.
23. Tamimi, F., et al., *Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions*. Acta biomaterialia, 2011. **7**(6): p. 2678 - 2685.
24. Wu, F., J. Su, J. Wei, H. Guo, and C. Liu, *Injectable bioactive calcium-magnesium phosphate cement for bone regeneration*. Biomedical Materials, 2008. **3**(4): p. 044105.
25. Wu, F., F. Wei, H. Guo, F.P. Chen, H. Hong, and C. Liu, *Self-setting bioactive calcium–magnesium phosphate cement with high strength and degradability for bone regeneration*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(6): p. 1873 - 1884.

## Bibliographie

26. Waselau, M., V.F. Samii, S.E. Weisbrode, A.S. Litsky, and A.L. Bertone, *Effects of a magnesium adhesive cement on bone stability and healing following a metatarsal osteotomy in horses*. American Journal of Veterinary Research, 2007. **68**(4): p. 370 - 378.
27. Mestres, G. and M.P. Ginebra, *Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties*. Acta Biomaterialia, 2011. **7**(4): p. 1853 - 1861.
28. Aramendia, M.A., V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, and F.J. Urbano, *Synthesis and characterization of various MgO and related systems*. Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**(12): p. 1943 - 1949.
29. Soudée, E., *Liants phospho-magnésiens : mécanisme de prise et durabilité*. Travaux Universitaires - Thèse de doctorat, 1999.
30. Holt, S.A., C.F. Jones, G.S. Watson, A. Crossley, C. Johnston, C.J. Sofield, and S. Myhra, *Surface modification of MgO substrates from aqueous exposure: an atomic force microscopy study*. Thin Solid Films, 1997. **292**(1-2): p. 96 - 102.
31. Soudée, E. and J. Péra, *Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(2): p. 315 - 321.
32. Wagh, A.S., *Chemically bonded phosphate ceramics: "Twenty-First Century Materials with Diverse Applications"*. Book (Elsevier. Ltd.), 2004: p. 97 - 103.
33. Wagh, A.S. and S.Y. Jeong, *Chemically bonded phosphate ceramics: I, a dissolution model of formation*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(11): p. 1838 - 1844.
34. Eubank, W.R., *Calcination studies of magnesium oxides*. Journal of the American Ceramic Society, 1951. **34**(8): p. 225 - 229.
35. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, 1976.
36. Zurz, A., I. Odler, and B. Dettki, *Investigations on phosphate cements hardening at room temperature*. Materials Research Society Symposia Proceeding, 1991. **179**: p. 69 - 82.
37. Singh, D., A.S. Wagh, L. Perry, and S.Y. Jeong, *Pumpable/injectable phosphate-bonded Ceramics*. 2001: p. US Patent n° 6 204 214.
38. Weill, E. and J. Bradik, *Magnesium phosphate cement systems*. US Patent n° 4 756 762, 1988.
39. Sarkar, A.K., *Investigation of reaction/bonding mechanisms in regular and retarded magnesium ammonium phosphate cement systems*. American Ceramic Society; Ceramic transactions, 1994. **40**: p. 281 - 288.

## Bibliographie

40. Seehra, S.S., S. Gupta, and S. Kumar, *Magnesium phosphate cement. One alternative for emergency repair of concrete pavements*. Third NCB international seminar on cement and building materials, 1991. **3**: p. 43 - 58.
41. Neiman, R. and A.C. Sarma, *Setting and thermal-reactions of phosphate investments*. Journal of Dental Research, 1980. **59**(9): p. 1478 - 1485.
42. Abdelrazig, B.E.I., J.H. Sharp, and B. El-Jazairi, *The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement*. Cement and Concrete Research, 1988. **18**(3): p. 415 - 425.
43. Qiao, F., *Reaction mechanisms of magnesia potassium phosphate cement and its application*. Thesis, The Honkong University of Science and Technology, 2010.
44. Seehra, S.S., S. Gupta, and S. Kumar, *Rapid Setting Magnesium Phosphate Cement for Quick Repair of Concrete Pavements - Characterization and Durability Aspects - Discussion*. Cement and Concrete Research, 1993. **23**(2): p. 254 - 266.
45. Sugama, T. and L.E. Kukacka, *Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions*. Cement and Concrete Research, 1983. **13**(4): p. 499 - 506.
46. Abdelrazig, B.E.I., J.H. Sharp, and B. El-Jazairi, *The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement*. Cement and Concrete Research, 1989. **19**(2): p. 247 - 258.
47. Wagh, A.S. and D. Singh, *Method for stabilizing low-level mixed wastes at room temperature*. Us Patent n° 5 645 518, 1997.
48. Singh, D., A.S. Wagh, and S.Y. Jeong, *Method for producing chemically bonded phosphate ceramics and for stabilizing contaminants encapsulated therein utilizing reducing agents*. US Patent n° 6 133 498, 2000.
49. Wagh, A.S., D. Singh, and S.Y. Jeong, *Method of waste stabilization via chemically bonded phosphate ceramics, structural materials incorporating potassium phosphate ceramics*. International Patent WO 97/34848, 1997.
50. Singh, D. and A.S. Wagh, *Phosphate bonded structural products from high volume wastes*. US Patent n° 5 846 894, 1998.
51. Singh, D., A.S. Wagh, and P.K. D., *Polymer coating for immobilizing soluble ions in a phosphate ceramic product*. US Patent n° 6 153 809, 2000.
52. Wagh, A.S., D.M. Maloney, and G.H. Thompson, *Ceramicrete stabilization of U- and Pu- bearing materials*. International Patent WO 2004/075207 2004.
53. Ding, Z., X.D. Wang, B.Q. Dong, Z.J. Li, and F. Xing, *Early age property study of phosphate cement by electrical conductivity measurement*, in *Testing and Evaluation*

## Bibliographie

- of Inorganic Materials III*, Y.W. Bao, D.Y. Jiang, and J.H. Gong, Editors. 2013, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 409 - 414.
54. Ding, Z., B.Q. Dong, F. Xing, N.X. Han, and Z.J. Li, *Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement*. *Ceramics International*, 2012. **38**(8): p. 6281 - 6288.
  55. Chau, C.K., F. Qiao, and Z. Li, *Potentiometric study of the formation of magnesium potassium phosphate hexahydrate*. *Journal of Materials in Civil Engineering*, May 2012. **24**(5): p. 586 - 591.
  56. Qiao, F., C.K. Chau, and Z. Li, *Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement*. *Materials and Structures*, 2012. **45**(3): p. 447 - 456.
  57. Wagh, A.S., D. Singh, and S.Y. Jeong, *Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste*. *Encyclopedia of environmental technology*, CRC Press., 2008.
  58. Le Rouzic, M., *Conditions de formation de la K-struvite dans les ciments phosphomagnésiens*. Prix Jeunes Chercheurs « René Houpert », 2013.
  59. Zhen, S., X. Dong, G. Appiah-Sefah, M. Pan, and D. Zhou, *Analysis of changes in hydration products during solidification/stabilization process of heavy metals in the presence of magnesium potassium phosphate cement*. *Journal of Applied Science and Engineering*, 2014. **17**(4): p. 413 - 421.
  60. Wagh, A.S., S.Y. Jeong, and D. Singh, *Stabilization of contaminated soil and wastewater with chemically bonded phosphate ceramics*. 1997. Medium: ED; Size: 9 pages.
  61. Jeong, S.Y. and A.S. Wagh, *Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics and cements*. *Materials Technology* 2002.
  62. Wagh, A.S. and S.Y. Jeong, *Chemically bonded phosphate ceramics III : reduction mechanism and its application to iron phosphate ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003. **86**: p. 1850 - 1855.
  63. Ferraris, G., H. Fuess, and W. Joswig, *Neutron diffraction study of  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  (struvite) and survey of water molecules donating short hydrogen bonds*. *Acta Crystallographica*, 1986. **B42**: p. 253 - 258.
  64. Abbona, F. and R. Boistelle, *Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ )*. *Journal of Crystal Growth*, 1979. **46**: p. 339 - 354.
  65. Abbona, F., M. Calleri, and G. Ivaldi, *Synthetic struvite,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ : correct polarity and surface features of some complementary forms*. *Acta Crystallographica*, 1984. **B40**: p. 223 - 227.

## Bibliographie

66. Whitaker, A. and J.W. Jeffery, *The crystal structure of struvite,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$* . Acta Crystallographica, 1970. **B26**: p. 1429 - 1440.
67. Borgerding, J., *Phosphate deposits in digestion systems*. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1972. **44**: p. 813 - 819.
68. Ohlinger, K.N., T.M. Young, and E.D. Schroeder, *Postdigestion struvite precipitation using a fluidised bed reactor*. Journal of Environmental Engineering, 2000. **126**: p. 361 - 368.
69. Huheey, J.E., E.A. Keiter, R.L. Keiter, and H. Collins, *Inorganic chemistry: principle of structure and reactivity*. 4th Ed., Harper-Collins, New York 1993.
70. Graeser, S., W. Postl, H.-S. Bojar, P. Berlepsch, T. Armbruster, T. Raber, K. Ettinger, and F. Walter, *Struvite-(K),  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ , the potassium equivalent of struvite – a new mineral*. European Journal of Mineralogy, May 2008. **20**: p. 629 - 633.
71. Mathew, M. and E.D. Schroeder, *Crystal structure of struvite analogue,  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$* . Acta Crystallographica, 1979. **B35**: p. 11 - 13.
72. Zhang, S., H.-S. Shi, S.-W. Huang, and P. Zhang, *Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, January 2013. **111**(1): p. 35 - 40.
73. Taylor, A.W., A.W. Frazier, and E.L. Gurney, *Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates*. Transactions of the Faraday Society, 1963. **59**(487): p. 1580 - 1584.
74. Singh, D., V. Mandalika, S.J. Parulekar, and A.S. Wagh, *Magnesium potassium phosphate ceramic for  $^{99}Tc$  immobilization*. Journal of Nuclear Materials, 2006. **378**: p. 272 - 282.
75. Macivor, R.W.E., *On australian batguano anf some minerals occurin therein*. Chemical News, 1887. **55**(1433): p. 215 - 216.
76. Soudée, E., *Liants phosphomagnésiens - mécanisme de prise et durabilité*. Travaux Universitaires - Thèse de doctorat, 1999: p. 52.
77. Boistelle, R. and F. Abbona, *Morphology, habit and growth of newberyite crystals ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ )*. Journal of Crystal Growth, 1981. **54**: p. 275 - 295.
78. Abbona, F., H.E. Lundager Madsen, and R. Boistelle, *Crystallisation of two magnesium phosphates, struvite and newberyite : Effect of pH and concentration*. Journal of Crystal Growth, 1982. **57**: p. 6 - 14.
79. Türker, M. and I. Celen, *Chemical equilibrium model of struvite precipitation from anaerobic digester effluents*. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 2010. **34**: p. 39 - 48.

## Bibliographie

80. Palache, C., H. Berman, and C. Frondel, *Phosphates, arsenates and vanadates*. Dana's system of mineralogy 7th edition, Newyork : J. Wiley and sons, INC, 1951. **2**: p. 654 - 1016.
81. Whitaker, A., *The crystal structure of rosslerite  $MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$* . Zeitschrift für Kristallographie, 1973. **137**: p. 194 - 219.
82. Anthony, J., R. Bideaux, K. Bladh, and M. Nichols, *Arsenates, Phosphates, Vanadates*. Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, 2000. **4**.
83. Postl, W., F. Walter, K. Ettinger, and H.-P. Bojar, *Erster Nachweis des Kalium-Analogons  $MgK(PO_4) \cdot 6H_2O$  von Struvit, und der kristallinen Phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  aus dem ehemaligen Bleibergbau Roßblei, Eschachalm, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich*. Joanea Mineralogie, 2000. **1**: p. 45 - 52.
84. Takagi, S., M. Mathew, and W.E. Brown, *Water - rich hydrates. The structure of dimagnesium potassium hydrogenbis (arsenate) 15 - hydrate and dimagnesium potassium hydrogenbis (phosphate) 15 - hydrate*. Acta Crystallographica, 1982. **B38**: p. 44 - 50.
85. Hirota, K., N. Okabayashi, K. Toyoda, and O. Yamaguchi, *Characterization and sintering of reactive MgO*. Materials Research Bulletin, 1992. **27**(3): p. 319 - 326.
86. Ardizzone, S., C.L. Bianchi, and B. Vercelli, *Structural and morphological features of MgO powders. The key role of the preparative starting compound*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(8): p. 2218 - 2223.
87. Birchal, V.S.S., S.D.F. Rocha, and V.S.T. Ciminelli, *The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration*. Minerals Engineering, 2000. **13**(14 - 15): p. 1629 - 1633.
88. Soudée, E. and J. Péra, *Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(1): p. 153 - 157.
89. Yang, Q. and X. Wu, *Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(3): p. 389 - 396.
90. Carvalho, M.A. and A.M. Segadães, *The hydration of magnesium phosphate cements: effect of powder characteristics on the reaction kinetics*. Materials Science Forum, 2008: p. 591 - 593: 833 - 838.
91. Chau, C.K., F. Qiao, and Z. Li, *Microstructure of magnesium potassium phosphate cement*. Construction and Building Materials 2011. **25**: p. 2911 - 2917.
92. Hou, D., H. Yan, J. Zhang, P. Wang, and Z. Li, *Experimental and computational investigation of magnesium phosphate cement mortar*. Construction and Building Materials, 2016. **112**: p. 331 - 342.

## Bibliographie

93. Duarte, A.K. and P.R.G. Brandao, *Ceramic encapsulation of refractory and mineral residues based on potassium and magnesium phosphate*. Minerals Engineering, 2008. **21**(4): p. 302 - 309.
94. Wang, A.J., Z.L. Yuan, J. Zhang, L.T. Liu, J.M. Li, and Z. Liu, *Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics*. Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications, 2013. **33**(8): p. 5058 - 5063.
95. Ding, Z., B. Dong, F. Xing, N. Han, and Z. Li, *Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement*. Ceramics International, 2012. **38**(8): p. 6281 - 6288.
96. Ma, H., B. Xu, J. Liu, H. Pei, and Z. Li, *Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste*. Materials & Design, 2014. **64**(0): p. 497 - 502.
97. Sarkar, A.K., *Phosphate cement-based fast setting binders*. Ceramic Bulletin, 1990. **69**(2): p. 234 - 238.
98. Buchanan, J.R., C.R. Mote, and R.B. Robinson, *Struvite control by chemical treatment*. Transactions of the ASAE, 1994. **37**(4): p. 1301 - 1308.
99. Boute, O., J. Ambroise, and J. Pera, *Etude de formulations à base de liants phosphomagnésiens*. Lyon (FR) : INSA - URGC matériaux, juin 1994: p. 30p. Rapport d'étude n°8553.
100. Wilson, A.D., *The chemistry of dental cements*. Chemical Society Review, 1978. **7**: p. 265 - 296.
101. Deepa, M., K. Rajendra BABU, V.K. Vaidyan, and Y.M. Fazil Marickar, *Morphological and X ray characterization studies of gel-growth newberyite*. Journal of Materials Science Letters, 1992. **11**: p. 535 - 537.
102. Johnson, R.G., *The solubility of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at 38°C with considerations pertaining to the urine and the formation of urinary calculi*. The Journal of Urology, 1959. **81**(5): p. 681 - 690.
103. Gleeson, M.J. and D.P. Griffith, *Struvite calculi*. British Journal of Urology, 1993. **71**: p. 503 - 511.
104. Downey, A., J.C. Nickel, L. Clapham, and R.J. McLean, *In vitro inhibition of struvite crystal growth by acetohydroxamic acid*. British Journal of Urology, 1992. **70**: p. 355 - 359.
105. Yang, J. and C. Qian, *Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and potassium phosphate cement pastes*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2010. **25**(4): p. 613 - 618.

## Bibliographie

106. Zurza, A., I. Odlera, and B. Dettkia, *Investigations on phosphate cements hardening at room temperature*. Materials Research Society Symposia Proceeding, 1991. **179**: p. 69 - 82.
107. Popovics, S. and N. Rajendran, *Early age properties of magnesium phosphate-based cements under various temperature conditions*. Concrete and Concrete Construction 1987(1110): p. 34 - 35.
108. Formosa, J., J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, and Niubõ, *Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid in chemically bonded phosphate ceramics formulation*. Ceramics International, 2012. **38**: p. 2483 - 2493.
109. Popovics, S., N. Rajendran, and M. Penko, *Rapid hardening cements for repair of concrete*. Materials Journal, 1987. **84**(1): p. 64 - 73.
110. Hall, D.A., R. Stevens, and B. El-Jazairi, *The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesium-phosphate cement mortar*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(3): p. 455 - 465.
111. Abbona, F., H.E.L. Madsen, and R. Boistelle, *The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations*. Journal of Crystal Growth, 1986. **74**(3): p. 581 - 590.
112. Malhotra, V.M. and P.K. Mehta, *High-performance, high-volume fly ash concrete : materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories*. Marquardt Printing Ltd, Ottawa, Canada (2002).
113. Buj, I., J. Torras, D. Casellas, M. Rovira, and J. de Pablo, *Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements*. J. Hazard. Mater, 2009. **170**: p. 345 - 350.
114. Buj, I., J. Torras, M. Rovira, and J. de Pablo, *Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 789 - 794.
115. Torras, J., I. Buj, M. Rovira, and J. de Pablo, *Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2-3): p. 1954 - 1960.
116. Ribeiro, D.V. and M.R. Morelli, *Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(9): p. 3094 - 3102.
117. Donahue, P.K. and M.D. Aro, *Durable phosphate-bonded natural fiber composite products*. Construction and Building Materials, 2010. **24**: p. 215 - 219.
118. Singh, D., D. Barber, A.S. Wagh, R. Strain, and Tlustochowicz, Proc. Waste Management 98 Conf. Tucson, USA (1998).

## Bibliographie

119. Mayberry, J., L. Dewitt, R. Darnell, R. Konynenburg, D. Singh, R. Schumacher, P. Ericksen, J. Davies, and R. Nakaoka, *Technical Areas Status for low-level mixed final waste forms*. DOE/MWIP-3 (1992). **1**.
120. Wagh, A.S., R. Strain, S.Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, and D. Singh, *Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics*. Journal of Nuclear Materials, 1999. **265**(3): p. 295 - 307.
121. Wagh, A.S., D. Singh, K. Patel, S.Y. Jeong, and J. Park, *Salt waste stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*. Final report to Mixed Waste Focus Area of U.S. Dept. of Energy 1999.
122. Singh, D., K. Patel, A.S. Wagh, and S.Y. Jeong, Proc. Spectrum'98 Conf. Denver, USA (1998): p. 553 - 560.
123. Rao, A.J., K.R. Pagilla, and A.S. Wagh, *Stabilization and solidification of metal-laden wastes by compaction and magnesium phosphate-based binder*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000. **50**(9): p. 1623 - 1631.
124. Wong, H.S., N.R. Buenfeld, J. Hill, and A.W. Harris, *Mass transport properties of mature wasteform grouts*. Advances In Cement Research, 2007. **16**: p. 35 - 46.
125. Langton, C.A., D.B. Stefanko, M.G. Serrato, J.K. Blankenship, W.B. Griffin, J.T. Waymer, D. Matheny, and D. Singh, *Use of cementitious materials for SRS reactor facility in-situ decommissioning*. Proc. Waste Management (WM'11) 2011 Conference, Phoenix, USA (2011).
126. Winnefeld, F. and B. Lothenbach, *Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**: p. 1239 - 1247.
127. Matsuo, T., T. Nishi, M. Matsuda, and T. Izumida, *LiNO<sub>3</sub> addition to prevent hydrogen gas generation from cement-solidified aluminum wastes*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1995. **32**(9): p. 912 - 920.
128. Gardner, L.J., S.A. Bernal, S.A. Walling, C.L. Corkhill, J.L. Provis, and N.C. Hyatt, *Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag*. Cement and Concrete Research, 2015. **74**: p. 78 - 87.
129. Bier, T.A., A. Mathieu, B. Espinosa, and J.P. Bayoux, *The use of conductivity to characterize the reactivity of high alumina cement*. In UNITECR Congress: Sao Paulo, Brazil, 1993.
130. Otroj, S., A. Sagaeian, A. Daghighi, and Z.A. Nemati, *The effect of nano-size additives on the electrical conductivity of matrix suspension and properties of self-flowing low-cement high alumina refractory castables*. Ceramics International, 2010. **36**(4): p. 1411 - 1416.

## Bibliographie

131. Cheung, J., A. Jeknavoriun, L. Roberts, and D. Silva, *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1289 - 1309.
132. Champenois, J.B., C. Cau Dit Coumes, A. Poulesquin, and D. Damidot, *Beneficial use of a cell coupling rheometry, conductimetry, and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement*. Rheologica Acta, 2013. **52**(2): p. 177 - 187.
133. Aït Kadi, A., P. Marchal, L. Choplin, A.S. Chrissessant, and M. Bousmina, *Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2002. **80**: p. 1166 - 1174.
134. Kühl, O., *Phosphorus-31 NMR spectroscopy : a concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist*. 2008, Berlin; London: Springer.
135. Sasaki, D.Y. and T.M. Alam, *Solid-state <sup>31</sup>P NMR study of phosphonate binding sites in guanidine-functionalized, molecular imprinted silica xerogels*. Chemistry of Materials, 2000. **12**: p. 1400 - 1407.
136. Fayon, F., D. Massiot, K. Suzuya, and D.L. Price, *<sup>31</sup>P NMR study of magnesium phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **283**(1–3): p. 88-94.
137. Mathew, R., P.N. Gunawidjaja, I. Izquierdo-Barba, K. Jansson, A. García, D. Arcos, M. Vallet-Regí, and M. Edén, *Solid- state (<sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H) NMR investigations of amorphous and crystalline calcium phosphates grown biomimetically from a mesoporous bioactive glass*. The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces, 2011. **115**(42): p. 20572 - 20582.
138. Legrand, A.P., H. Sfihi, N. Lequeux, and J. Lemaitre, *(<sup>31</sup>P) Solid-State NMR study of the chemical setting process of a dual-paste injectable brushite cements*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2009. **91**(1): p. 46-54.
139. O'Neill, I.K., H.J. Prosser, C.P. Richards, and A.D. Wilson, *NMR spectroscopy of dental materials. I. <sup>31</sup>P studies on phosphate-bonded cement liquids*. J Biomed Mater Res, 1982. **16**(1): p. 39-49.
140. Turner, B.L., N. Mahieu, and L.M. Condon, *Phosphorus31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts*. Soil Science Society of America Journal, 2003. **67**(2): p. 497 -510.
141. Aramendia, M.A., V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F.J. Romero, and J.R. Ruiz, *XRD and solid-state NMR study of magnesium oxide-magnesium orthophosphate systems*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **135**: p. 96 - 102.
142. Hunger, S., H. Cho, J.T. Sims, and D.L. Sparks, *Direct speciation of phosphorous in alum-amended poultry litter: solid-state <sup>31</sup>P NMR investigation*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**: p. 674 - 681.

## Bibliographie

143. Ma, N., A.A. Rouff, and B.L. Phillips, *A  $^{31}\text{P}$  NMR and TG/DSC-FTIR investigation of the influence of initial pH on phosphorus recovery as struvite*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**: p. 816 - 822.
144. Fruhwirth, O., G.W. Herzog, I. Hollerer, and A. Rachetti, *Dissolution and hydration kinetics of MgO*. Surface Technology, 1985. **4**(3): p. 301 - 317.
145. Van der Lee, J., *Thermodynamical and mathematical concepts of CHESS*. Technical report LHM/RD/98/39, 1998.
146. Khiel, S.J. and H.B. Hardt, *The dissociation pressures of magnesium ammonium phosphate hexahydrate and some related substances*. Journal of the American Chemistry Society, 1993. **VII**(55): p. 605 - 618.
147. Friedrich, O.M. and J. Robitsch, *Phosphorrösslerit ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) als Mineral aus dem Stülbau zu Schellgaden*. Zentralb. Mineral. Geol. Plaeon., Abt. A, 1939 (in German). **Nr 5**: p. 142 - 155.
148. Palache, C., H. Berman, and C. Frondel, *Dana's system of mineralogy*. (7th edition), 1951. **II**: p. 713 - 714.
149. Bénard, P., S. Garrault, A. Nonat, and C. Cau Dit Coumes, *Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(10): p. 1137 - 1141.
150. Štulajterová, R. and L. Medvecký, *Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **316**(1 - 3 ): p. 104 - 109.
151. Boskey, A.L. and A.S. Posner, *Formation of hydroxyapatite at low supersaturation*. The Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**: p. 40 - 45.
152. Van Kemenade, M.J.J.M. and P.L. de Bruyn, *A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987. **118**: p. 564 - 585.
153. Feenstra, T.P. and P.L. de Bruyn, *Formation of calcium phosphates in moderately supersaturated solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1979. **83**: p. 475 - 479.
154. Madsen, H.E.L. and G. Thorvardarson, *Precipitation of calcium phosphate From moderately acid solution*. Journal of Crystal Growth, 1984. **66**: p. 369 - 376.
155. Sengupta, P., G. Swihart, R. Dimitrijevic, and M. Hossain, *The crystal structure of lünebergite*. American Mineralogist, 1991. **76**: p. 1400 - 1407.
156. Su, C. and D.L. Suarez, *Coordination of adsorbed boron, an FTIR spectroscopic study*. Environmental Science & Technology, 1995. **29**: p. 302 - 311.

## Bibliographie

157. Demetriou, A. and I. Pashalidis, *Competitive adsorption of boric acid and chromate onto alumina in aqueous solutions*. Water Sci Technol, 2014. **69**(2): p. 378-84.
158. Raghunath, P. and M.C. Lin, *Adsorption configurations and reactions of boric acid on a TiO<sub>2</sub> anatase (101) surface*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**: p. 8276 - 8287.
159. De la Fuente García-Soto, M. and E. Muñoz Camacho, *Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide*. Separation and Purification Technology, 2006. **48**(1): p. 36 - 44.
160. De la Fuente García-Soto, M.M. and E. Muñoz Camacho, *Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide — Modelization and mechanism*. Desalination, 2009. **249**(2): p. 626 - 634.
161. Goldberg, S. and H.S. Forster, *Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals, and soils inferred from ionic strength effects*. Soil Science Society of America Journal, 1993. **57**: p. 704.
162. Choi, W.-W. and K.Y. Chen, *Evaluation of boron removal by adsorption on solids*. Environmental Science & Technology, 1979. **13**(2): p. 189 - 196.
163. Sasaki, K., X. Qiu, M. Sayo, C. Tokoro, K. Ideta, and J. Miyawaki, *Characteristic sorption of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> on magnesium oxide*. Materials Transactions, 2013. **54**(9): p. 1809 - 1817.
164. Qiu, X., K. Sasaki, K. Osseo-Asare, T. Hirajima, K. Ideta, and J. Miyawaki, *Sorption of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> on calcined LDHs including different divalent metals*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. **445**: p. 183 - 194.
165. Guan, Z., J. Lv, P. Bai, and X. Guo, *Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review*. Desalination, 2016. **383**: p. 29 - 37.
166. Crapse, K.P. and E.A. Kyser, *Literature review of boric acid solubility data*. SNRL - STI 2011\_00578, 2011: p. 26 p.
167. Wagh, A.S., D. Singh, and S.-Y. Jeong, *Stabilization of hazardous ash waste with newberyite-rich chemically bonded magnesium phosphate ceramic*. Journal of Materials Research, 1995: p. 38.
168. Ingri, N., *Equilibrium studies of polyanions. 11. Polyborates in 3.0M NaBr, 3.0 M LiBr and 3.0 M KBr, a comparison with data obtained in 3.0 M NaClO<sub>4</sub>*. Acta Chemica Scandinavia, 1963. **17**: p. 581 - 589.
169. Dryssen, D. and I. Hansson, *Ionic medium effects in seawater*. Marine Chemistry, 1973: p. 137 - 149.
170. Reardon, E.J., *Dissociation constants for alkali earth and sodium borate ion pairs from 10 to 50°C*. Chemical Geology, 1976. **18**: p. 309 - 325.

## Bibliographie

171. Lockyer, M.G.W., D. Holland, and R. Dupree, *NMR investigation of the structure of some bioactive glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **188**: p. 207 - 219.
172. Elgayar, I., A.E. Aliev, A.R. Boccaccini, and R.G. Hill, *Structural analysis of bioactive glasses*. . Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**: p. 173 - 183.
173. Angeloupoulou, A., V. Montouillout, D. Massiot, and G. Kordas, *Study of the alkaline environment in mixed alkali compositions by multiple-quantum magic angle nuclear magnetic resonance (MQ-MAS NMR)* Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 333 - 340.
174. Tricot, G., J. Trébosc, F. Pourpoint, R. Gauvin, and L. Delevoye, *The D-HMQC MAS-NMR technique: An efficient tool for the editing of through-space correlation spectra between quadrupolar and spin-1/2 (<sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) nuclei*. Annual Reports on NMR Spectroscopy, 2014. **81**: p. 145 - 184.
175. Elbers, S., W. Strojek, L. Koudelka, and H. Eckert, *Site connectivities in silver borophosphate glasses: new results from <sup>11</sup>B{<sup>31</sup>P} and <sup>31</sup>P{<sup>11</sup>B} rotational echo double resonance NMR spectroscopy*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2005. **27**(1-2): p. 65 - 76.
176. Tossell, J.A., *Boric acid adsorption on humic acids: Ab initio calculation of structures, stabilities, 11B NMR and 11B,10B isotopic fractionations of surface complexes*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. **70**(20): p. 5089-5103.
177. Christ, C.L. and J.R. Clark, *A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates*. Physics and Chemistry of Minerals, 1977. **2**(1): p. 59 - 87.
178. Delpech, S., et al., *On the use of impedance spectroscopy for the determination of aluminum corrosion rates in cement matrices*. soumis à Electrochimica Acta, 2016.
179. Claude, G. and T. Hisasi, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaires*. Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement, 2010(base documentaire : TIB499DUO, ref. article : cor810).
180. Claude, G. and T. Hisasi, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques dynamiques*. Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement, 2010(base documentaire : TIB499DUO, ref. article : cor811).
181. Öhman, L.O. and S. Sjöberg, *On the insignificance of aluminium-borate complexes in aqueous solution*. Marine Chemistry, 1985. **17**(1): p. 91 - 97.
182. Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*. 1986, Malabar, Fla.: R.E. Krieger.
183. Zhang, J., M. Klasky, and B.C. Letellier, *The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **384**(2): p. 175 - 189.

## Bibliographie

184. Tagirov, B., J. Schott, J.C. Harrichoury, and J. Escalier, *Experimental study of the stability of aluminate-borate complexes in hydrothermal solutions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004. **68**(6): p. 1333 - 1345.
185. Gabielli, C. and H. Takenouti, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - techniques dynamiques*. Techniques de l'Ingénieur, COR 811, 2010.
186. Montemor, M.F., A.M.P. Simoes, and M.M. Salta, *Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS*. *Cement and Concrete Composites*, 2000. **22**: p. 175 - 185.
187. Andrade, C., M. Keddami, X.R. Novoa, M.C. Perez, C.M. Rangel, and H. Takenouti, *Electrochemical behavior of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry*. *Electrochimica Acta*. **46**: p. 3905 - 3912.
188. Dhioubi, L., E. Triki, and A. Raharinaivo, *The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete*. *Cement and Concrete Composites*, 2002. **24**: p. 35 - 43.
189. Cabeza, M., P. Merino, A. Miranda, X.R. Novoa, and I. Sanchez, *Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste*. *Cement and Concrete Research*, 2002. **32**: p. 881 - 891.
190. Cabeza, M., P. Merino, X.R. Novoa, and I. Sanchez, *Electrical effects generated by mechanical loading of hardened Portland cement paste*. *Cement and Concrete Composites*, 2003. **25**: p. 351 - 356.
191. Trabanelli, G., C. Monticelli, V. Grassi, and A. Frignani, *Electrochemical study of inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete*. *Cement and Concrete Research*, 2005. **35**: p. 1804 - 1813.
192. Koleva, D.A., J. Hu, A.L.A. Fraaij, P. Stroeve, N. Boshkov, and J.H.W. de Wit, *Quantitative characterization of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack*. *Corrosion Science*, 2006. **48**: p. 4001 - 4019.
193. Cabeza, M., M. Keddami, X.R. Novoa, I. Sanchez, and H. Takenouti, *Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**: p. 1831 - 1841.
194. Qiao, G. and J. Ou, *Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**: p. 8008 - 8019.
195. Criado, M., M. Bastidas, F. S., A. Fernandez-Jimenez, and J.M. Bastidas, *Corrosion behavior of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars*. *Cement and Concrete Composites*, 2011. **33**: p. 644 - 652.
196. Cruz, J.M., I.C. Fita, L. Soriano, J. Paya, and M.V. Borrachero, *The use of electrical impedance spectroscopy for monitoring the hydration products of Portland cement*

## Bibliographie

- mortars with high percentage of pozzoloans*. Cement and Concrete Research, 2013. **50**: p. 51 - 61.
197. Keddam, M., H. Takenouti, X.R. Nóvoa, C. Andrade, and C. Alonso, *Impedance measurements on cement paste*. Cement and Concrete Research, 1997. **27**: p. 1191.
198. Song, G., *Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**: p. 1723.
199. Christensen, B.J., T. Coverdale, R.A. Olson, S.J. Ford, E.J. Garboczi, H.M. Jennings, and T.O. Mason, *Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation and application*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**: p. 2789.
200. Vedalakshmi, R., R. Renugha Devi, B. Emmanuel, and N. Palaniswamy, *Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete: an electrochemical impedance spectroscopic approach*. Materials and Structures, 2008. **41**: p. 1315.
201. Gu, P., Z. Xu, P. Xie, and J.J. Beaudoin, *Application of A.C. impedance techniques in studies of porous cementitious materials, (I) Influence of solid phase and pore solution on high frequency resistance*. Cement and Concrete Research, 1993. **23**: p. 531.
202. Macdonald, J.R., *Note on the parameterization of the constant-phase admittance element*. Solid State Ionics, 1984. **13**: p. 147.
203. Brug, G.J., A.L.G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J.H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984. **176**: p. 275.
204. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2 ed, ed. I. John Wiley & Sons. 2001, New York: Wiley.
205. Mudler, W.H., J.H. Sluyters, T. Pajkossy, and L. Nyikos, *Tafel current at fractal electrodes. Connection with admittance spectra*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990. **285**: p. 103 - 115.
206. Schiller, C.A. and W. Strunz, *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*. Electrochimica Acta, 2001. **46**: p. 3619 - 3625.
207. Kim, C.-H., S.-I. Pyun, and J.-H. Kim, *An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations*. Electrochimica Acta, 2003. **48**: p. 3455 - 3463.
208. Jorcin, J.-B., M.E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, *CPE analysis by local impedance analysis*. Electrochimica Acta, 2006. **51**: p. 1473 - 1479.
209. Bard, A.J., L.R. Faulkner, W. John, and Sons, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2007, Hoboken: John Wiley & Sons.

## Bibliographie

210. Vedder, W. and D.A. Vemileya, *Aluminium + water reaction*. Transactions of the Faraday Society, 1969. **65**: p. 561 - 584.
211. Zhang, J., M. Klasky, and B.C. Letellier, *The aluminium chemistry and corrosion in alkaline solutions*. Journal of Nuclear materials, 2009. **384**: p. 175 - 189.
212. Martin, F.J., G.T. Cheek, W.E. O'Grady, and P.M. Natishan, *Impedance studies of the passive film on aluminium*. Corrosion Science, 2005. **47**(12): p. 3187 - 3201.
213. Han-Jun, O., K. Jung-Gu, J. Yong-Soo, and C. Choong-Soo, *Impedance of barrier-type oxide layer on aluminum*. Japanese Journal of Applied Physics, 2000. **39**(12R): p. 6690.
214. Singh, D., A.S. Wagh, J.C. Cunnaneb, and J.L. Mayberryc, *Chemically bonded phosphate ceramics for low-level mixed-waste stabilization*. Journal of Environmental Science and Health, 1997. **32**(2): p. 527-541.
215. Haynes, W.M., *Handbook of Chemistry and Physics*. 96th Ed, CRC Press, New York 2015: p. 2677.
216. Frontera, C. and J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf as a nex tool for flipping ratio analysis*. Physica B, 2003. **335**: p. 219 - 222.
217. Massiot, D., et al., *Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2002. **40**: p. 70 - 76.
218. Gan, Z.,  *$^{13}\text{C}/^{14}\text{N}$  heteronuclear multiple-quantum correlation with rotary resonance and REDOR dipolar recoupling*. J Magn Reson, 2007. **184**(1): p. 39-43.
219. Tricot, G., O. Lafon, J. Trébosc, L. Delevoye, F. Méar, L. Montagne, and J.P. Amoureux, *Structural characterisation of phosphate materials: new insights into the spatial proximities between phosphorus and quadrupolar nuclei using the D-HMQC MAS NMR technique*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(37): p. 16786-16794.
220. Brinkmann, A. and A.P.M. Kentgens, *Proton-Selective  $^{17}\text{O}$ -H Distance Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(46): p. 14758-14759.
221. Tricot, G., B. Raguene, G. Silly, M. Ribes, A. Pradel, and H. Eckert, *P-O-B3 linkages in borophosphate glasses evidenced by high field  $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$  correlation NMR*. Chemical Communications, 2015. **51**(45): p. 9284-9286.
222. Wagh, A.S., *Chemically bonded phosphate ceramics*. Elsevier, Amsterdam 2004: p. 264 - 267.
223. Byrne Jr, R.H. and D.R. Kerster, *Inorganic speciation of boron in seawater*. Journal Of Marine Research, 1974. **32**: p. 119 - 127.

## Bibliographie

224. Manov, G.G.N., N.J. DeLollis, P.W. Lindvall, and S.F. Acree, *Effect of sodium chloride on the apparent ionization constant of boric acid and the pH values of borate solutions*. Journal of research of the National Bureau of Standards, 1946. **36**: p. 543 - 558.
225. Owen, B.B., *The dissociation constant of boric acid from 10 to 50°C*. Journal of the American Chemical Society, 1934. **56**: p. 1695 - 1697.
226. Owen, B.B. and E.J. King, *The effect of sodium chloride upon the ionization of boric acid at various temperatures*. Journal of the American Chemical Society, 1943. **65**: p. 1612 - 1620.
227. Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The thermodynamics of cation hydrolysis*. American Journal of Science, 1981. **281**: p. 935 - 962.
228. Ingri, N., *Equilibrium studies of polyanions. 8. On the first equilibrium steps in the hydrolysis of boric acid, a comparison between equilibria in 0.1 M and 3.0 M NaClO<sub>4</sub>*. Acta Chemica Scandinavia, 1962. **16**: p. 439 - 453.
229. Momii, R.K. and N. Nachtrieb, *Nuclear magnetic resonance study of borate-polyborate equilibria in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 1967. **6**: p. 1189 - 1192.
230. Ingri, N., *Equilibrium studies of polyanions. 10. On first equilibrium steps in acidification of B(OH)<sub>4</sub>, an application of self-medium method*. Acta Chemica Scandinavia 1963. **17**: p. 573 - 581.
231. Maya, L., *Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 1976. **15**: p. 2179 - 2184.
232. Bassett, R.L., *A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes and polyanions in aqueous solution at 298.15K and 1 bar*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980. **44**: p. 1151 - 1160.