



HAL
open science

Les ciments brushitiques à base de wollastonite - Réactivité, propriétés et application au traitement et au conditionnement d'effluents contaminés par du strontium

Priscillia Laniesse

► **To cite this version:**

Priscillia Laniesse. Les ciments brushitiques à base de wollastonite - Réactivité, propriétés et application au traitement et au conditionnement d'effluents contaminés par du strontium. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT017 . tel-02297889

HAL Id: tel-02297889

<https://theses.hal.science/tel-02297889>

Submitted on 26 Sep 2019

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En chimie

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule

**Les ciments brushitiques à base de wollastonite -
Réactivité, propriétés et application au traitement et au
conditionnement d'effluents contaminés par du strontium**

Présentée par Priscillia LANIESSE

Le 14 février 2019

Sous la direction de Céline CAU-DIT-COUMES

Devant le jury composé de

M^{me} Christèle Combes, Professeur, CIRIMAT-ENSIACET

M^r Guillaume Renaudin, Professeur, SIGMA-Clermont

M^r David Cornu, Professeur, ENSCM

M^{me} Cyrille Mercier, Maître de conférences,

Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis

M^r Gwenn Le Saout, Professeur, IMT Mines d'Alès

M^{me} Céline Cau-Dit-Coumes, Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Marcoule

M^r Yves Barre, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Président de jury

Examineur

Examineur

Directrice de thèse

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire des ciments et bitumes pour le conditionnement (LCBC) du CEA de Marcoule.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers tous les membres du jury, qui ont accepté de juger mon travail.

Je remercie profondément ma directrice de thèse, Céline Cau-Dit-Coumes. Merci Céline pour ton encadrement, ton dévouement et ta disponibilité tout au long de ces 3 années et demie. J'ai beaucoup appris à tes côtés et j'ai grandement apprécié travailler avec toi. J'espère que nous aurons encore l'occasion de collaborer dans le futur.

Merci également à Yves Barré, Adel Mesbah et Gwenn Le Saout de m'avoir accompagné à travers les réunions d'avancement et d'avoir contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie également le laboratoire de RMN de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier et en particulier Philippe Gaveau et Gilles Silly avec qui nous avons mis au point les séquences adaptées à l'analyse de ces échantillons.

Mes remerciements s'adressent maintenant au LCBC...

...à mes chefs de laboratoire, M^r Fabien Frizon et M^r Stéphane Perrin, qui m'ont accueillie au sein de leur structure et ont mis en œuvre les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

...à Pascal Antonucci qui m'a quasi tout appris au laboratoire et pour tous ces échanges à propos de la DRX et autre. Merci Pascal pour ton temps (pour monter et démonter le montage capillaire de la DRX entre autre !) tout au long de ces trois ans.

...à l'équipe du 37.

...à l'équipe des secrétaires Denise, Myriam et Xia, qui ont su m'aider dans toutes ces démarches administratives. Denise, merci également pour tous ces bons moments passés autour d'un café ou dans les bureaux, ou même à la maison.

...à tous mes collègues thésards et Postdoc qui pour la majorité sont devenus des amis. Virginie, Hugo et Loren, qui m'ont convertie (au moins en partie) au zéro déchet. Julien, Clément, Oriane, Nicolas, Donatien et Bastien pour ces parties de coinche le midi et les discussions de la pause-café. Antoine pour toutes ces discussions course, les conseils que tu m'as donné et les sorties nage au lac de Codolet le midi. Une mention également pour les personnes avec qui j'ai partagé mon bureau : Vincent et Chengying. Un Merci également aux nouveaux et bon courage à vous : Matthieu, Birsén et Pauline. Je me souviendrai de nos échanges et de votre bonne humeur qui rendait les journées encore plus agréables !

...à ma stagiaire Camille Rage, qui a réalisé un travail remarquable au cours des 6 mois passés au LCBC. Ton travail nous aura permis à toutes les deux d'apprendre l'humilité et la résilience face à des essais compliqués qui ne donnent pas toujours les résultats attendus.

Je remercie également les amis rencontrés au club de peinture (Anne, Karine, Marie, Elisabeth, Sasha, Béatrice, Nicole, Michel...) et à l'athlé (Gyslaine, Marie-Claire, Armelle, Bernard...). Ces activités m'ont permis de me ressourcer et me vider la tête lorsque j'en avais besoin.

Je souhaite également remercier Christine Joly-Duhamel. Il y a des personnes que l'on croise et qui changent le cours de notre vie, nous permettent de croire que tout est possible. Merci car si nous ne nous étions pas rencontrées il y a maintenant 7 ans, je ne pense pas que j'aurais suivi cette voie, qui m'amène aujourd'hui à faire ce qui me plaît.

Enfin, un grand merci à ma famille qui m'a soutenue tout au long de ces 8 années d'étude. Merci aussi à ma belle-famille pour votre soutien ces trois dernières années.

Je souhaite maintenant remercier particulièrement ma maman qui m'a toujours soutenue dans mes choix (même lorsqu'il s'agissait de partir loin) et m'a aidé à aller si loin en m'apprenant à avoir confiance en moi. Tu nous as appris qu'il fallait croire en nos rêves et tu as fait en sorte que nous fassions les choix qui nous mèneraient à une vie épanouie et heureuse, tant sur le plan personnel que professionnel. Merci pour toutes ces leçons de vie qui m'ont fait grandir et me permettent aujourd'hui de m'éclater dans ce que je fais.

Merci également à toi, Christophe, qui partage ma vie depuis maintenant trois belles années. Merci pour ton soutien quotidien, pour d'avoir joué le jeu lors toutes ces répétitions à la maison (congrès, cours, etc.) et pour tous ces super moments qu'il nous reste à vivre.

Et finalement je remercie mon petit Eliot qui illumine mes journées depuis quelques mois maintenant.

Table des matières

INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES	10
1. LES ORTHOPHOSPHATES DE CALCIUM	14
1.1. Cristallochimie des orthophosphates de calcium	14
1.2. Physico-chimie des orthophosphates de calcium en milieu aqueux	24
2. LES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES	30
2.1. Rappels sur les diagrammes de solubilité	30
2.2. Les ciments apatitiques	32
2.3. Les ciments octocalciques	36
2.4. Les ciments brushitiques	36
3. POTENTIEL DES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES POUR LE CONDITIONNEMENT DE DECHETS RADIOACTIFS	38
3.1. Les propriétés recherchées pour les matrices cimentaires de conditionnement de déchets	38
3.2. Les ciments apatitiques	39
3.3. Les ciments octocalciques	41
3.4. Les ciments brushitiques	41
3.5. Bilan	42
4. LES CIMENTS BRUSHITIQUES A BASE DE WOLLASTONITE	43
4.1. Composition des ciments	43
4.2. Hydratation et propriétés	46
4.3. Applications des Wo-CB	47
5. BILAN ET PROBLEMATIQUES DE LA THESE	48
CHAPITRE 2 : HYDRATATION D'UN CIMENT BRUSHITIQUE A BASE DE WOLLASTONITE COMMERCIAL	52
1. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS BRUSHITIQUES A BASE DE WOLLASTONITE	56
1.1. Matières premières et caractérisations des échantillons	56
1.2. Caractérisation des pâtes de ciment	59
1.3. Caractérisation de la solution interstitielle	62
1.4. Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie	63
2. ÉVOLUTION DE LA PÂTE CIMENTAIRE DANS LES 48 PREMIERES HEURES	70
2.1. Évolution l'acidité	70
2.2. Évolution de la minéralogie de la pâte en lien avec ses propriétés rhéologiques, sa conductivité ionique et sa chaleur d'hydratation	70
2.3. Évolution de la composition de la solution	80
2.4. Bilan	82
3. ÉTUDE DE LA PHASE AMORPHE	84
4. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE LA WOLLASTONITE AVEC UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE	88
4.1. Présentation du logiciel et construction d'une base de données	89

4.2.	Éléments ajoutés à la base de données chess.tdb et vérification de la base de données créée	90
4.3.	Modélisation de la réaction de la wollastonite avec une solution d'acide phosphorique concentrée	93
5.	BILAN	95
CHAPITRE 3 : ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DES W_0-CB A L'ÉTAT DURCI		98
1.	PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	100
1.1.	Préparation des matériaux	100
1.2.	Les différents modes de cure	100
1.3.	Caractérisation de la résistance mécanique et de la stabilité dimensionnelle et pondérale des pâtes de ciment	101
1.4.	Caractérisation de la texture poreuse	102
2.	ÉVOLUTION DE LA MINÉRALOGIE DES PÂTES DE CIMENT CONSERVÉES SOUS DIFFÉRENTES CONDITIONS JUSQU'À L'ÉCHEANCE DE 1 AN	104
2.1.	Évolution minéralogique des pâtes de ciment conservées en milieu sec	104
2.2.	Évolution minéralogique des pâtes de ciment conservées en milieu humide	109
2.3.	Bilan	113
3.	POROSITÉ, RESISTANCES MECANIQUES ET VARIATIONS DIMENSIONNELLES ET PONDERALES DE PÂTES DE CIMENT W_0-CB JUSQU'À 1 AN	114
3.1.	Évolution de la texture poreuse de pâtes de ciment jusqu'à 1 an	114
3.2.	Influence de la durée et du type de cure sur la résistance mécanique	116
3.3.	Influence de la durée et du type de cure sur les variations dimensionnelles et pondérales d'éprouvettes de pâtes de ciment	117
4.	BILAN	120
CHAPITRE 4 : EFFET DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION DE GACHAGE SUR L'HYDRATATION DU CIMENT W_0-CB ET LES PROPRIÉTÉS AU JEUNE ÂGE DU MATÉRIAU OBTENU		124
1.	PARAMÈTRES D'ÉTUDE	128
1.1.	Aspect cinétique	128
1.2.	Aspect minéralogique	129
1.3.	Aspect mécanique	129
2.	EFFET DU RAPPORT Ca/P	129
2.1.	Préparation des pâtes	129
2.2.	Étude cinétique	130
2.3.	Étude minéralogique	131
2.4.	Simulation thermodynamique	133
3.	EFFET DE LA CONCENTRATION DE PHOSPHORE ET DE L'ACIDITÉ	133
3.1.	Préparation des pâtes	134
3.2.	Étude cinétique	134
3.3.	Étude minéralogique	137
3.4.	Étude thermodynamique	140
3.5.	Étude mécanique	142
4.	EFFETS DISJOINTS DU BORE ET DES CATIONS MÉTALLIQUES	142
4.1.	Effet du bore	143

4.2.	Effet des cations métalliques _____	145
5.	ETUDE DE L'EFFET CONJOINT DU BORE ET DE L'ALUMINIUM SUR L'HYDRATATION DU CIMENT Wo-CB _____	151
5.1.	Démarche expérimentale _____	151
5.2.	Résultats du plan d'expériences _____	157
5.3.	Optimisation multicritères _____	163
6.	BILAN _____	165
CHAPITRE 5 : LES Wo-CB POUR LA SORPTION ET LE CONDITIONNEMENT DU STRONTIUM _____		168
<hr/>		
1.	ÉTAT DE L'ART SUR LA DECONTAMINATION DES EFFLUENTS CONTAMINÉS EN STRONTIUM 90 – APPORT DES Wo-CB _____	172
1.1.	Caractéristiques des effluents aqueux contaminés en strontium _____	172
1.2.	Procédés de traitement des effluents chimiques contaminés en strontium _____	174
1.3.	Le conditionnement du strontium dans les matériaux cimentaires _____	179
1.4.	Intérêt des ciments brushitiques pour le traitement et le conditionnement des déchets contaminés en strontium _____	181
2.	DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES D'ANALYSE _____	182
2.1.	Démarche expérimentale _____	182
2.2.	Méthodes d'analyse _____	182
3.	ÉTUDE STRUCTURALE DE L'INCORPORATION DU STRONTIUM DANS LA BRUSHITE _____	183
3.1.	Synthèse des matériaux _____	183
3.2.	Analyse des solides obtenus _____	184
4.	ÉTUDE DE LA RÉTENTION DU STRONTIUM PAR LE CIMENT Wo-CB HYDRATÉ _____	187
4.1.	Étude de la cinétique de piégeage _____	188
4.2.	Étude des mécanismes de sorption du strontium par une pâte de ciment Wo-CB broyée _____	190
4.3.	Influence du calcium et du sodium sur la rétention du strontium _____	193
4.4.	Comparaison avec d'autres sorbants utilisés dans la littérature _____	195
5.	CONFINEMENT D'UNE SOLUTION CONTAMINÉE EN STRONTIUM DANS UNE PÂTE DE CIMENT Wo-CB _____	196
5.1.	Préparation des échantillons _____	196
5.2.	Résultats _____	196
6.	BILAN ET PERSPECTIVES _____	200
CONCLUSION GENERALE _____		205
PERSPECTIVES _____		211
ANNEXES _____		217
RÉFÉRENCES _____		246
RESUME _____		255
ABSTRACT _____		255

Liste des figures

Figure 1 : Gestion des déchets radioactifs en fonction de leur catégorie [ANDRA, 2018]	3
Figure 2 : pH de la solution interstitielle des principaux liants minéraux.	5
Figure 3 : Structure du MCPM en projection selon l'axe a	15
Figure 4 : Cristaux de MCPM observés au MEB [Aberg et al., 2010]	16
Figure 5 : Structure de la brushite en projection selon l'axe c (A) et selon l'axe a (B)	17
Figure 6 : Morphologie de cristaux de brushite [Toshima et al., 2014]	18
Figure 7 : Structure cristalline de la monétite en projection selon l'axe c (A) et selon l'axe b (B)	19
Figure 8 : Morphologie de cristaux de monétite observés au MEB [Mhla, 2017 #368]	19
Figure 9 : Structure cristalline de l'hydroxyapatite (les sphères bleues, mauves, rouges et jaunes correspondent respectivement à Ca, P, O et OH) [Okada et al., 2015]	21
Figure 10 : Morphologie de cristaux d'hydroxyapatite synthétisée avec différentes rampes de température à 90°C [Neira et al., 2009]	21
Figure 11 : Structure cristalline de l'OCP [Falini et al., 2000]	22
Figure 12 : Cristaux d'OCP sous forme de plaquettes [Iijima et al., 2004]	22
Figure 13 : Structure de l'ATCP [Treboux et al., 2000]	23
Figure 14 : Isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium dans le système ternaire {Ca(OH) ₂ - H ₃ PO ₄ - H ₂ O} à 37°C [Chow, 1999]	26
Figure 15 : Isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium dans le système quaternaire {Ca(OH) ₂ - H ₃ PO ₄ - H ₂ O - NaOH} à 37°C pour une concentration en sodium de 0,1 mol.L ⁻¹ [Chow, 1999]	27
Figure 16 : Isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium dans le système quaternaire {Ca(OH) ₂ - H ₃ PO ₄ - H ₂ O - HCl} à 37°C pour une concentration en chlorures de 0,1 mol.L ⁻¹ [Chow, 1999]	27
Figure 17 : Effet de la pression partielle de CO ₂ sur les isothermes de solubilité de HA, DCPD et CaCO ₃ dans le système {Ca(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ , CO ₂ , H ₂ O} à 25°C (● = concentrations d'équilibre dans l'eau pure) [Fernandez, E. et al., 1999a]	28
Figure 18 : Isothermes de solubilité de l'hydroxyapatite, de la monétite et du carbonate de calcium dans le système {Ca(OH) ₂ - H ₃ PO ₄ - KOH - HNO ₃ - CO ₂ - H ₂ O} pour trois valeurs de température (25, 60 et 90°C) [Vereecke et al., 1990]	29
Figure 19 : Diagramme de solubilité du minéral AX dans le système {A(OH) _n , H _n X, H ₂ O}, H _n X étant un polyacide faible.	31
Figure 20 : Isothermes de solubilité de deux minéraux AX _y et AX _z dans le système {A(OH) _n , H _n X, H ₂ O} – Absence de point d'intersection.	31
Figure 21 : Isothermes de solubilité de deux minéraux AX _y et AX _z dans le système {A(OH) _n , H _n X, H ₂ O} – Présence d'un point d'intersection.	32
Figure 22 : Structure de la wollastonite-1A	45
Figure 23 : Distribution en taille de pores d'une pâte de Wo-CB (l/s = 1,25 ; Ca/P = 1,23) [Alshaer et al., 2011a]	47
Figure 24 : Caractérisation de la minéralogie de la Fotimine A par (A) DRX (radiation CuK _α) et (B) ATG	56
Figure 25 : Distribution granulaire de la Fotimine A	57
Figure 26 : Morphologie de la Fotimine A observée par MEB (SE ; 15 kV ; 9,7 mm) (à gauche), valeurs du facteur de forme de la Fotimine A (à droite)	57
Figure 27 : Spectre IR de la Fotimine B	58
Figure 28 : Processus de dissolution-précipitation	59
Figure 29 : Cellule de rhéologie couplée conductivité	60
Figure 30 : Balayage en déformation d'échantillons de pâte de Wo-CB à différents stades de l'hydratation	61
Figure 31 : Diffractogrammes d'échantillons âgés de 30 h séchés ou non	64

Figure 32 : Déplacements chimiques de l'aluminium [MacKenzie et al., 2002].....	67
Figure 33 : Effet du temps de recyclage sur le spectre ^{31}P d'un échantillon de pâte de ciment âgé de 30 min	68
Figure 34 : Notation Q_n	68
Figure 35 : Déplacements chimiques isotropes dans les verres de phosphates. Les déplacements sont référencés par rapport à une solution à 85% de H_3PO_4	69
Figure 36 : Évolution de la fonction d'acidité de la solution interstitielle	70
Figure 37 : Évolution des modules élastique et visqueux (A : échelle linéaire, B : échelle logarithmique), de la conductivité ionique (C) et du flux de chaleur normalisé (D) par rapport à la masse initiale de wollastonite	71
Figure 38 : Diffractogrammes des rayons X (A) et évolution de la masse de chaque phase au cours de l'hydratation (B) (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)	72
Figure 39 : Comportement de la pâte de ciment dans les premières minutes suivant le gâchage [Gaboriaud et al., 2002]	73
Figure 40 : Évolution des rapports Ca/P, Al/P et Zn/P au cours de l'hydratation (MEB-EDS)	74
Figure 41 : Observation au MEB d'une section polie d'un échantillon âgé de 30 min (BSE, 9,7 mm, 15 kV), A : image en électrons rétrodiffusés, B : cartographie élémentaire avec Ca, P, Si, Al et Zn	75
Figure 42 : Analyse thermogravimétrique d'un échantillon âgé de 30 minutes	76
Figure 43 : Thermogramme d'un échantillon âgé de 7 h	77
Figure 44 : Images MEB d'un échantillon âgé de 7 h, A : image en électrons rétrodiffusés et B : cartographie élémentaire Al, Ca, P, Zn et Si	77
Figure 45 : Images MEB d'un échantillon âgé de 48 h, A : image en électrons rétrodiffusés et B : cartographie élémentaire Al, Ca, P, Zn et Si	79
Figure 46 : Image MEB (15kV, 9,7 mm) en électrons secondaires d'une fracture d'un échantillon âgé de 30 h	80
Figure 47 : Evolution des concentrations de Ca, Al, B, P, Na, Si et Zn dans la solution interstitielle au cours des 7 premières heures d'hydratation	81
Figure 48 : Distribution des quantités d'aluminium (A), bore (B), calcium (C), sodium (D), phosphore (E), silicium (F) et zinc (G) entre les phases liquide et solide au cours des 7 premières heures d'hydratation	82
Figure 49 : Bilan de l'hydratation	83
Figure 50 : Spectres RMN 1D de pâtes de ciment âgées de 30 min, 7 h et 48 h, A : ^{31}P et B : ^{27}Al ($B_0 = 14,1 \text{ T}$). Comparaison avec les spectres de la brushite et du MCPM	84
Figure 51 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 30 min	85
Figure 52 : Structure de la VPI-5	87
Figure 53 : Courbes REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ des échantillons de 30 min, 7 h et 48 h comparées à celles obtenues pour des composés de référence	87
Figure 54 : Spectre 2D HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ d'un échantillon âgé de 30 min.....	88
Figure 55 : Variation de volume et de minéralogie lors de la réaction entre la wollastonite et une solution d'acide phosphorique concentrée. Comparaison des résultats simulés par CHESS (droite) avec les résultats expérimentaux obtenus sur pâte de ciment (gauche).....	94
Figure 56 : Diffractogrammes d'échantillons de pâte de ciment brushitique âgés de 28 j ayant subi un traitement thermique.....	103
Figure 57 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption de gaz selon l'IUPAC [Rouquerol et al., 1994] qui permet de distinguer des matériaux adsorbants typiques	104
Figure 58 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB conservés en sac entre 7 et 365 j.....	105
Figure 59 : Masse de chaque phase présente dans la pâte de ciment en fonction du temps (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g).....	105
Figure 60 : Evolution des rapports Ca/P, Al/P et Zn/P de la phase amorphe dans des échantillons de pâte de ciment Wo-CB âgés de 7 à 365 j	106
Figure 61 : Spectres RMN 1D de la pâte de ciment âgée de 48 h et 90 j conservée en sac, A : ^{31}P et B : ^{27}Al ($B_0 = 14,1 \text{ T}$).....	107
Figure 62 : Courbes REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ des pâtes de ciment âgées de 48 h et 90 j comparées à celle de la VPI-5 .	107

Figure 63 : Diffractogrammes de rayons X des pâtes de ciment Wo-CB conservées sous air pendant 90 et 365 j	108
Figure 64 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB âgés de 90 et 365 j et conservés sous eau	109
Figure 65 : Images MEB (BSE, 15 kV, 9,5 mm) et cartographies élémentaires d'une section polie d'un échantillon de pâte de ciment âgé de 365 j et conservé sous eau	110
Figure 66 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB âgés de 90 et 180 j et conservés sous eau cimentaire	111
Figure 67 : Images MEB (BSE, 15 kV, 9,5 mm) et cartographies élémentaires d'une section polie d'un échantillon de pâte de ciment âgé de 180 j conservé sous eau cimentaire	112
Figure 68 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon de pâte de ciment Wo-CB âgé de 180 j et conservé sous eau cimentaire	113
Figure 69 : Avancement de la réaction (calculé à partir de la quantité de wollastonite consommée) à 90 j selon les différents modes de conservation	114
Figure 70 : Résultats de l'analyse BJH des échantillons de pâte de ciment âgés de 90 j à 1 an et conservés en sac scellé. A : isothermes d'adsorption-désorption ; B : variation du diamètre moyen des pores	115
Figure 71 : Résultats de l'analyse BJH des échantillons de pâte de ciment âgés de 90 j et conservés en sac, sous air, sous eau et sous eau cimentaire. A : isothermes d'adsorption-désorption ; B : variation du diamètre moyen des pores	116
Figure 72 : Évolution en fonction du temps de la résistance en compression (gauche) et en flexion (droite) de pâtes stockées dans différentes conditions	117
Figure 73 : Variations dimensionnelles et pondérales de pâtes de ciment Wo-CB conservées en sac, sous eau, sous eau cimentaire et sous air pendant 1 an	119
Figure 74 : Courbes obtenues par microcalorimétrie isotherme et paramètres utilisés pour leur exploitation ..	128
Figure 75 : Flux de chaleur (gauche) et chaleur cumulée (droite) de pâtes de ciment préparées avec différents rapports Ca/P	131
Figure 76 : Diffractogrammes des rayons X (A) et évolution de la proportion de chaque phase en fonction du rapport molaire Ca/P (B)	132
Figure 77 : Flux de chaleur (gauche) et chaleur cumulée (droite) de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations d'acide phosphorique	135
Figure 78 : Variation de la fonction d'acidité en fonction de la concentration en acide phosphorique (A), Variations de la chaleur cumulée (B), du flux de chaleur maximal (C) et du temps au flux maximal (D) en fonction de l'acidité des solutions	136
Figure 79 : Évolution de la minéralogie au cours de l'hydratation de la wollastonite par une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L ⁻¹	137
Figure 80 : Variations minéralogiques à 7 j en fonction de la concentration en acide phosphorique (gauche) et de l'acidité (droite)	138
Figure 81 : Chaleur cumulée normalisée maximale en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution de la wollastonite	139
Figure 82 : Simulation thermodynamique par Chess de la réaction entre la wollastonite (entre 0 et 100 g) et une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L ⁻¹	140
Figure 83 : Pourcentage de wollastonite à consommer pour commencer à déstabiliser le MCPM en fonction de la concentration initiale de la solution d'acide phosphorique	142
Figure 84 : Flux de chaleur et chaleur cumulée de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations (0,05 ou 0,2 mol.L ⁻¹) de bore introduit sous forme de borax ou d'acide borique	144
Figure 85 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâtes de ciment brushitiques préparées avec 0,05 mol.L ⁻¹ de bore, ajouté sous forme de borax (à gauche) ou d'acide borique (à droite)	144
Figure 86 : Flux de chaleur et chaleur cumulée de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations de zinc dans la solution de gâchage	146

Figure 87 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâtes de ciment brushitique préparées avec 1 mol.L ⁻¹ de zinc	147
Figure 88 : Flux de chaleur et chaleur cumulée de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations d'aluminium.....	149
Figure 89 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâtes de ciment brushitique préparées avec 2 mol.L ⁻¹ d'aluminium.....	150
Figure 90 : Image MEB (BSE, 9,7 mm, 15 kV) et cartographies élémentaires d'une section polie d'une pâte de ciment préparée avec 2,5 mol.L ⁻¹ d'aluminium âgée de 28 j	150
Figure 91 : Principe de l'étude par plan d'expériences.....	152
Figure 92 : Position des points du plan d'expériences.....	155
Figure 93 : Variation de la réponse « Résistance à la compression après 28 j de cure en sac ».....	157
Figure 94 : Variations du flux maximal, du temps correspondant et de la chaleur cumulée en fin d'essai en fonction des concentrations initiales en bore et en aluminium. La ligne rouge correspond à la valeur obtenue pour le liant commercial.....	158
Figure 95 : Évolution des fractions massiques de brushite et de phase amorphe au sein de la pâte après 28 j d'hydratation.....	159
Figure 96 : Images MEB (15 kV ; 9,7 mm) en électrons rétrodiffusés et cartographies élémentaires (Al, Ca, P et Si) de sections polies de pâtes cimentaires âgées de 28 j et préparées avec des solutions de gâchage contenant 0,6 mol.L ⁻¹ de B et 1,5 ou 2,5 mol.L ⁻¹ d'Al. 1 : Phase aluminophosphate amorphe ; 2 : Brushite ; 3 : Wollastonite résiduelle et 4 : Silice amorphe.....	160
Figure 97 : Évolution de la résistance mécanique et du diamètre moyen des mésopores (BJH) au sein de la pâte après 28 jours de cure en sac	161
Figure 98 : Images MEB (15 kV ; 9,7 mm) en électrons rétrodiffusés et cartographies élémentaires (Al, Ca, P et Si) de sections polies de pâtes cimentaires âgées de 28 j et préparées avec différentes concentrations en aluminium (1,5 ou 2,5 mol.L ⁻¹) et en bore (0,2 ou 0,6 mol.L ⁻¹)	162
Figure 99 : Fonctions de désir élémentaire de la résistance en compression, du flux de chaleur maximal et du temps correspondant.....	163
Figure 100 : Fonction de désirabilité dans le domaine du plan d'expériences.....	164
Figure 101 : Gestion actuelle des liquides à la station de traitement des effluents liquides du site de Marcoule [Barre et al., 2011].....	176
Figure 102 : Etapes du processus de sorption sur un matériau poreux [Ricaurte Ortega, 2009]	177
Figure 103 : Evolution du pH (simulation PHREEQC) et des quantités de calcium et silicium dans le solide en fonction de la masse d'eau lixiviante [Wang et al., 2013]	180
Figure 104 : Diffractogrammes des échantillons avec un taux de substitution Ca/Sr entre 50 % et 100 %.....	184
Figure 105 : Diffractogrammes des échantillons contenant entre 0 % et 30 % de Sr.....	185
Figure 106 : Variation du volume de maille de chaque phase en fonction de la teneur en strontium introduite initialement.....	186
Figure 107 : Influence du rapport sorbant/solution sur la cinétique de sorption en fonction du rapport sorbant/solution. A gauche : évolution de la concentration de strontium en solution en fonction du temps. A droite : évolution du facteur de décontamination (FD) en fonction du temps	189
Figure 108 : Influence du temps d'équilibrage du sorbant avec l'eau ultrapure sur la cinétique de piégeage du strontium.....	189
Figure 109 : Différents types d'isothermes de sorption	190
Figure 110 : Isotherme de sorption avec 1 g.L ⁻¹ de pâte de ciment brushitique broyée	191
Figure 111 : Évolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de calcium au bout de 24 h.....	194
Figure 112 : Évolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de sodium au bout de 24 h.....	194
Figure 113 : Diffractogrammes de rayons X de pâtes de ciment gâchées avec des solutions contenant 0 ou 1000 ppm de strontium, à l'issue du test de lixiviation.....	197

Figure 114 : Images MEB-EDS (BSE ; 9,7 mm ; 20 kV) et cartographies élémentaires d'une section polie d'une pâte de ciment préparée selon la formulation 3 et soumise au test de lixiviation	199
Figure 115 : Spectres d'absorbance de la 4-chloro-2-nitroaniline à différentes concentrations en milieu acide phosphorique à 9 mol/L.....	217
Figure 116 : Absorbance en fonction de la concentration à 211 nm et 432 nm	218
Figure 117 : Spectres d'absorbance de la 4-chloro-2-nitroaniline en milieu acide phosphorique à 9 mol/L au cours du temps	218
Figure 118 : Spectres d'absorbance de la 4-chloro-2-nitroaniline dans des solutions d'acide phosphorique de concentration croissante	219
Figure 119 : Fonction d'acidité de solutions d'acide phosphorique de concentration croissante	220
Figure 120 : Orientations des noyaux de spin $\frac{1}{2}$ en fonction du champ magnétique extérieur B_0 . (a) Pour B_0 nul, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement et possèdent tous la même énergie. (b) Pour B_0 non nul, les moments magnétiques sont orientés parallèlement ou antiparallèlement à B_0 et ont donc des énergies différentes	223
Figure 121 : Principe du basculement de l'aimantation en présence d'un champ B_1 et du signal en résultant ..	224
Figure 122 : Schéma des corrélations entre un champ magnétique appliqué et un effet d'écran autour du noyau d'intérêt.....	226
Figure 123 : Séquence d'impulsion simple ^{31}P avec découplage ^1H	227
Figure 124 : Séquence d'impulsion simple ^{27}Al avec découplage ^1H	228
Figure 125 : Séquence d'impulsions INADEQUATE ^{31}P	228
Figure 126 : Séquence d'impulsions ECHO ^{27}Al	229
Figure 127 : Séquence d'impulsions REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$	230
Figure 128 : Principe de l'essai REDOR	231
Figure 129 : Exemple de spectres obtenus pour $n = 21$ pour les deux séquences	231
Figure 130 : Séquence d'impulsions de la polarisation croisée ^{31}P	232
Figure 131 : Séquence d'impulsions HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$	233
Figure 132 : Principe de l'obtention d'un spectre RMN 2D	233
Figure 133 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 30 min	234
Figure 134 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 7 h.....	235
Figure 135 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 48 h.....	236
Figure 136 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 90 j.....	236
Figure 137 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 30 min.....	237
Figure 138 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 7 h	238
Figure 139 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 48 h	238
Figure 140 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 90 j	239
Figure 141 : Résultats de l'analyse par la méthode de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon cimentaire âgé de 7 h.....	240
Figure 142 : Résultats de l'analyse par la méthode de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon cimentaire âgé de 48 h	240

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux orthophosphates de calcium [Janot et al., 2001]	14
Tableau 2 : Paramètres cristallographiques du MCPM [MacLenan et al., 1956].....	15
Tableau 3 : Paramètres cristallographiques de la brushite [Sainz-Díaz, 2004 #367]	16
Tableau 4 : Paramètres cristallographiques de la monérite [Catti et al., 1977].....	18
Tableau 5 : Paramètres cristallographiques de l'hydroxyapatite [Sudarsanan et al., 1969]	20
Tableau 6 : Paramètres cristallographiques du phosphate octocalcique [Brown, Walter E., 1962].....	22
Tableau 7 : Solubilité dans l'eau pure à 25°C des principaux orthophosphates de calcium [Janot et al., 2001]	25
Tableau 8 : Réactions d'hydrolyse des orthophosphates de calcium	33
Tableau 9 : Equations théoriques de formation de l'hydroxyapatite par réaction entre le TTCP et un autre orthophosphate de calcium de rapport Ca/P < 1,5	33
Tableau 10 : Exemple de réactions de formation d'hydroxyapatite à partir d'orthophosphates de calcium et d'une autre source de calcium.....	34
Tableau 11 : Récapitulatif des principales formulations de ciments apatitiques issues de la littérature [Cau-Dit-Coumes, 2007].....	35
Tableau 12 : Récapitulatif des formulations de ciments brushitiques décrites dans la littérature	37
Tableau 13 : Formulation testées à l'échelle du litre [Cau-Dit-Coumes, 2007].....	40
Tableau 14 : Propriétés principales des deux formulations retenues par le CEA	41
Tableau 15 : Bilan des avantages et inconvénients des formulations des trois ciments phosphocalciques	42
Tableau 16 : Paramètres cristallographique de la wollastonite [Ohashi, 1984]	45
Tableau 17 : Composition de la Fotimine B.....	58
Tableau 18 : Récapitulatif des essais de RMN	69
Tableau 19 : Enthalpies de réactions pouvant être mises en jeu au cours de l'hydratation du ciment Sulitec [Helgeson et al., 1978; Vieillard et al., 1984].....	73
Tableau 20 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ³¹ P de l'échantillon âgé de 30 min	85
Tableau 21 : Position (ppm) et aire (%) des pics associés à la phase amorphe aux trois échéances	86
Tableau 22 : Déplacements chimiques en RMN du ³¹ P des complexes aluminophosphate en solution [O'Neill et al., 1982].....	86
Tableau 23 : Liste comparative des espèces d'intérêt dans la base de données chess_B_Li_P.txt et chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt	90
Tableau 24 : Comparaison des données de solubilité des principaux orthophosphates de calcium issues de la littérature et calculées avec le logiciel CHESS et la base chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt [Janot et al., 2001]	93
Tableau 25 : Densité et volume molaire des espèces utilisées pour les calculs thermodynamiques [Janot et al., 2001].....	94
Tableau 26 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre 2	95
Tableau 27 : Résultats de l'analyse Rietveld des diffractogrammes d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB conservés sous air pendant 90 et 365 j (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)	108
Tableau 28 : Résultats de l'analyse Rietveld de diffractogrammes de pâtes de ciment Wo-CB conservés sous eau et âgés de 90 et 365 j (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)	109
Tableau 29 : Résultats de l'analyse Rietveld de diffractogrammes d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB conservés sous eau cimentaire pendant 90 et 365 j (pour 100 g de wollastonite initiale)	111
Tableau 30 : Valeurs de porosité déterminées par porosimétrie à eau	114
Tableau 31 : Valeurs du diamètre moyen des mésopores en fonction de l'échéance de caractérisation.....	115
Tableau 32 : Valeurs de porosité déterminées par porosimétrie à eau sur des pâtes âgées de 90 j	115

Tableau 33 : Valeurs du diamètre moyen des mésopores de pâtes âgées de 90 j en fonction du mode de conservation	116
Tableau 34 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre 3	120
Tableau 35 : Données de formulation (H_0 est la fonction d'acidité)	130
Tableau 36 : Enthalpies de réactions pouvant être mises en jeu au cours de l'hydratation du ciment Wo-CB [Helgeson et al., 1978; Vieillard et al., 1984].....	130
Tableau 37 : Avancement de la réaction de dissolution de wollastonite à 7 j	132
Tableau 38 : Résultats de la simulation de la réaction de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique à 9 mol.L ⁻¹ à différents rapports Ca/P	133
Tableau 39 : Données de formulation	134
Tableau 40 : Avancement de la réaction de dissolution de la wollastonite en fonction de la concentration d'acide phosphorique.....	139
Tableau 41 : Comparaison de la quantité d'eau initiale et de la quantité d'eau présente dans le solide mesurée par ATG pour des pâtes âgées de 7 j préparées avec des solutions d'acide phosphorique de 12 et 14,6 mol.L ⁻¹	140
Tableau 42 : Résultats de la simulation de la réaction de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique à différentes concentrations	141
Tableau 43 : Données de formulation	143
Tableau 44 : Données de formulation	146
Tableau 45 : Données de formulation	148
Tableau 46 : Facteurs à étudier – Correspondance entre variables réelles et variables codées	153
Tableau 47 : Matrice d'expériences.....	154
Tableau 48 : Plan d'expériences et réponses mesurées	155
Tableau 49 : Exemple de tableau d'analyse de la variance (réponse résistance à la compression après 28 j de cure sous sac).	156
Tableau 50 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre 4	165
Tableau 51 : Composition chimique du flux annuel moyen des effluents de la STEL de Marcoule [Hancock, 2014]	172
Tableau 52 : Principaux radionucléides présents dans les effluents réceptionnés par la STEL et leur période radioactive	173
Tableau 53 : Composition moyenne d'une eau de nappe (eau minérale) et d'une eau de mer simulant les effluents à traiter à Fukushima [Guevar, 2017]	173
Tableau 54 : Procédés utilisables pour le traitement d'effluents chimiques	175
Tableau 55 : Propriétés de la zéolithe 4A et du nonatitanate de sodium vis-à-vis de la sorption du strontium [Merceille, 2012].....	179
Tableau 56 : Valeurs des coefficients de rétention du strontium dans une pâte de ciment CEMI en fonction de son état de dégradation [Wang et al., 2013]	180
Tableau 57 : Caractéristiques granulaires de la pâte de ciment Wo-CB broyée	183
Tableau 58 : Récapitulatif des concentrations de Ca et Sr dans la solution en fonction du taux de substitution Sr/Ca	183
Tableau 59 : Rapports molaires Ca/P et Sr/P dans les échantillons synthétisés	186
Tableau 60 : Pourcentage massique de chaque phase déterminé par analyse Rietveld	186
Tableau 61 : Résultats de la régression linéaire du volume de maille de la brushite en fonction de la teneur en Sr et calcul des teneurs en Sr dans la brushite en présence d'OCP	187
Tableau 62 : Résultat des analyses de solution après 2 mois de mise en contact avec le solide et indice de saturation par rapport à la brushite (LD = Limite de Détection)	192
Tableau 63 : Résultats des analyses de solutions après 2 mois de mise en contact avec le solide	193
Tableau 64 : Données expérimentales	196
Tableau 65 : Répartition du strontium dans le solide et les lixiviats (LD = Limite de Détection)	197
Tableau 66 : Proportions massiques déterminées par analyse Rietveld des différentes phases présentes dans l'échantillon de pâte préparée selon la formulation 3 à l'issue du test de lixiviation	198

Tableau 67 : Bilan des résultats du chapitre 5	200
Tableau 68 : Fiches ICDS associées aux phases cristallines	221
Tableau 69 : Interactions rencontrées en RMN du solide	225
Tableau 70 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 30 min	234
Tableau 71 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 7 h	235
Tableau 72 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 48 h	235
Tableau 73 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 90 j	236
Tableau 74 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 30 min	237
Tableau 75 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 7 h	238
Tableau 76 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 48 h	239
Tableau 77 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 90 j	239
Tableau 78 : Analyse de la variance : Flux max	241
Tableau 79 : Estimations et statistiques des coefficients : Flux max	241
Tableau 80 : Analyse de la variance : Temps Flux max	241
Tableau 81 : Estimations et statistiques des coefficients : Temps Flux max	242
Tableau 82 : Analyse de la variance : Chaleur cumulée	242
Tableau 83 : Estimations et statistiques des coefficients : Chaleur cumulée	242
Tableau 84 : Analyse de la variance : % Wollastonite	243
Tableau 85 : Analyse de la variance : % Brushite	243
Tableau 86 : Estimations et statistiques des coefficients : % Brushite	243
Tableau 87 : Analyse de la variance : % Amorphe – Expérience 10 désactivée	244
Tableau 88 : Estimations et statistiques des coefficients : % Amorphe – Expérience 10 désactivée	244
Tableau 89 : Analyse de la variance : Rc 28 j	244
Tableau 90 : Estimations et statistiques des coefficients : Rc 28 j	245
Tableau 91 : Analyse de la variance : Rayon moyen des pores	245
Tableau 92 : Estimations et statistiques des coefficients : Rayon moyen des pores	245

Liste des abréviations

ATCP	Phosphate tricalcique amorphe
MCPM	Phosphate monocalcique monohydraté
MCPA	Phosphate monocalcique anhydre
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté (brushite)
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre (monétite)
DCP	Phosphate dicalcique
OCP	Phosphate octocalcique
HA	Hydroxyapatite
CDHA	Hydroxyapatite déficiente en calcium
TCP	Phosphate tricalcique
TTCO (ou TCPO)	Phosphate tétracalcique monoxyde
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Spectroscopie dissipative en énergie
ICP-AES	Spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma
BSE	Electrons rétrodiffusés
SE	Electrons secondaires
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique
BET	Méthode de Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Méthode de Barjet-Joyner-Halenda
LD	Limite de détection
e/c	Rapport massique eau sur ciment
l/s	Rapport liquide sur solide
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
Wo-CB	Ciment brushitique à base de wollastonite
HR	Humidité relative
FD	Facteur de décontamination
STEL	Station de traitement des effluents liquides
FMA	Faible et moyenne activité

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'industrie nucléaire génère des déchets radioactifs qui doivent être gérés à long terme de manière à protéger l'homme et son environnement. Leur stockage a pour objectif d'isoler les matières radioactives de l'environnement durant le temps nécessaire à la décroissance radioactive. Pour un stockage efficace, il est primordial de maîtriser toutes les étapes de la gestion des déchets, de leur production à leur stockage définitif, en passant par le conditionnement.

En France, le mode de conditionnement et de stockage d'un déchet dépend de sa classification qui repose sur deux paramètres principaux [ANDRA, 2018] :

- le niveau de radioactivité, ou activité (exprimée en Becquerels pour une masse ou un volume donné de déchet),
- la durée de vie qui dépend du temps pendant lequel les substances contenues dans le déchet restent radioactives. Un déchet contenant une majorité de radionucléides de période (temps au bout duquel l'activité est divisée par 2) inférieure ou égale à 31 ans est dit « à vie courte ». De façon opposée, un déchet qui contient majoritairement des radionucléides de période supérieure à 31 ans est dit « à vie longue ».

Les différentes catégories de déchets sont récapitulées sur la Figure 1.

CATÉGORIE	Déchets dits à vie très courte contenant des radionucléides de période < 100 jours	Déchets dits à vie courte dont la radioactivité provient principalement de radionucléides de période ≤ 31 ans	Déchets dits à vie longue dont la radioactivité provient principalement de radionucléides de période > 31 ans
Très faible activité (TFA)		Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)	Gestion par décroissance radioactive	 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude dans le cadre de l'article 4 de la loi du 28 juin 2006 codifiée
Moyenne activité (MA)			 Stockage profond à l'étude dans le cadre de l'article 3 de la loi du 28 juin 2006 codifiée
Haute activité (HA)	Non applicable		

Figure 1 : Gestion des déchets radioactifs en fonction de leur catégorie [ANDRA, 2018]

Les déchets de haute activité (HA), qui correspondent essentiellement aux résidus hautement radioactifs issus du retraitement des combustibles utilisés dans les centrales nucléaires, sont généralement conditionnés dans des matrices vitreuses et destinés à un stockage en couche géologique profonde (projet CIGEO). Le même type de stockage est envisagé pour les déchets de moyenne activité (MA-VL) après un conditionnement dans une matrice vitreuse, cimentaire ou dans du bitume.

Les déchets de faible ou moyenne activité à vie courte (FMA-VC) sont principalement liés à l'exploitation des installations nucléaires et peuvent se présenter sous des formes physico-chimiques variées. Ils peuvent être compactés pour réduire leur volume et immobilisés à l'aide d'une matrice cimentaire, ou solidifiés par mélange avec un matériau cimentaire, bitumineux ou d'une résine époxyde s'ils sont liquides ou pulvérulents. Ils sont ensuite stockés en surface au Centre de stockage de l'Aube (CSA).

Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) sont pour l'essentiel des déchets anciens résultant de l'utilisation de minerais légèrement radioactifs (déchets « radifères ») ou provenant de la première génération de centrales nucléaires (Uranium Naturel Graphite Gaz), aujourd'hui arrêtées et en cours de déconstruction (déchets « graphite »). Depuis quelques années, l'Andra étudie la possibilité de construire un centre de stockage à faible profondeur pour les déchets FA-VL. En attendant sa création, les déchets FA-VL sont entreposés dans des installations spécifiques, sur leur site de production.

Les déchets de très faible activité (TFA) sont en majorité constitués de gravats (bétons, plâtres, terres) et ferrailles (charpentes métalliques, tuyauteries) ayant été très faiblement contaminés. Les déchets plastiques et métalliques sont compactés pour réduire leur volume. Les déchets liquides, tels que les eaux polluées ou les boues, sont solidifiés puis stabilisés. Ils sont ensuite stockés dans une installation spécifique, le Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires) dans l'Aube.

Ce travail porte plus particulièrement sur les déchets de faible ou moyenne activité, qui peuvent faire l'objet, avant leur conditionnement, d'un traitement visant à concentrer les radionucléides qu'ils contiennent de façon à limiter le volume de déchets ultimes produits. L'opération de conditionnement vise ensuite à placer ces déchets sous une forme solide, stable, monolithique et confinante. Pour ce faire, ils peuvent être inclus dans un matériau cimentaire (la matrice) qui est coulé dans un conteneur (en béton ou en acier suivant la nature et l'activité des déchets) [Atkins *et al.*, 1992]. Le colis ainsi obtenu doit satisfaire aux spécifications de manutention, de transport, d'entreposage intermédiaire et de stockage. Les ciments silico-calciques (c'est-à-dire les ciments à base de ciment Portland, avec éventuellement des additions minérales comme les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, le calcaire, etc.) sont les plus communément employés pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité. Ils possèdent en effet de nombreux atouts pour cette application :

- ils sont facilement disponibles et peu coûteux ;
- les matériaux cimentaires sont élaborés à température ambiante avec des procédés robustes et éprouvés ne nécessitant pas de traitement de gaz ;
- ils sont utilisés dans la construction depuis plus de 200 ans ;
- ils sont compatibles avec les déchets aqueux, l'eau apportée par le déchet pouvant alors être utilisée pour leur hydratation,
- correctement formulés, les matériaux durcis présentent une résistance mécanique élevée et une bonne tenue sous irradiation ; ils possèdent également dans leur porosité une solution interstitielle très alcaline qui permet de précipiter, et donc de confiner, un grand nombre de radionucléides.

Certaines limites doivent cependant être signalées :

- le taux d'incorporation volumique du déchet dans la matrice n'excède pas en général 50 %, si bien que le volume du déchet cimenté est augmenté par un facteur supérieur à 2,
- certains radionucléides demeurent labiles dans la matrice cimentaire : c'est le cas du césium, et dans une moindre mesure du strontium,
- certains constituants du déchet peuvent réagir avec les phases cimentaires ou l'eau de gâchage et dégrader les propriétés du matériau obtenu.

Les opérations d'assainissement d'anciennes installations nucléaires peuvent ainsi générer des solutions acides contaminées qui doivent être cimentées avant leur évacuation en site de stockage. La

basicité des liants silico-calciques traditionnels constitue un obstacle pour le conditionnement de ces déchets. En effet, une réaction acido-basique exothermique se produit entre les protons qu'ils contiennent et les ions hydroxyde libérés par la dissolution des phases cimentaires, avec pour conséquence un échauffement important, une perte d'ouvrabilité rapide du matériau à l'état frais, et un affaiblissement de sa résistance mécanique à l'état durci [Glasser, 1997]. Si la proportion d'acide agresseur est trop importante, les hydrates cimentaires sont déstabilisés et le matériau perd alors sa cohésion.

Deux stratégies peuvent être adoptées pour le conditionnement de ces déchets acides dans les matériaux cimentaires. La première consiste à effectuer un prétraitement du déchet, ayant pour objectif de le neutraliser ou de le basifier par ajout d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium [Coppens *et al.*, 2014].

Cette opération a plusieurs inconvénients :

- complexification du procédé de conditionnement par ajout d'une étape supplémentaire,
- augmentation du volume de déchet à conditionner suite à la dilution résultant de l'ajout du réactif de prétraitement,
- risque de gélification du déchet par suite de la précipitation d'hydroxydes métalliques [Coppens *et al.*, 2014], pouvant compliquer son transfert ultérieur,
- dans le cas le plus fréquent où la base ajoutée est une solution de soude ou de potasse, introduction d'alcalins en concentration très élevée dans le matériau cimentaire, ce qui peut favoriser le développement de certaines pathologies à long terme (formation d'ettringite différée [Li *et al.*, 1996], expansion associée à la reprécipitation d'ettringite lors de la lixiviation de la phase U [Li *et al.*, 1996], réaction alcali-granulat [Fournier *et al.*, 2000]).

La seconde stratégie vise à sélectionner un liant présentant une meilleure compatibilité chimique avec le déchet à conditionner. C'est dans ce cadre que le CEA s'est intéressé aux ciments brushitiques à base de wollastonite qui font prise et durcissent en milieu acide (Figure 2).

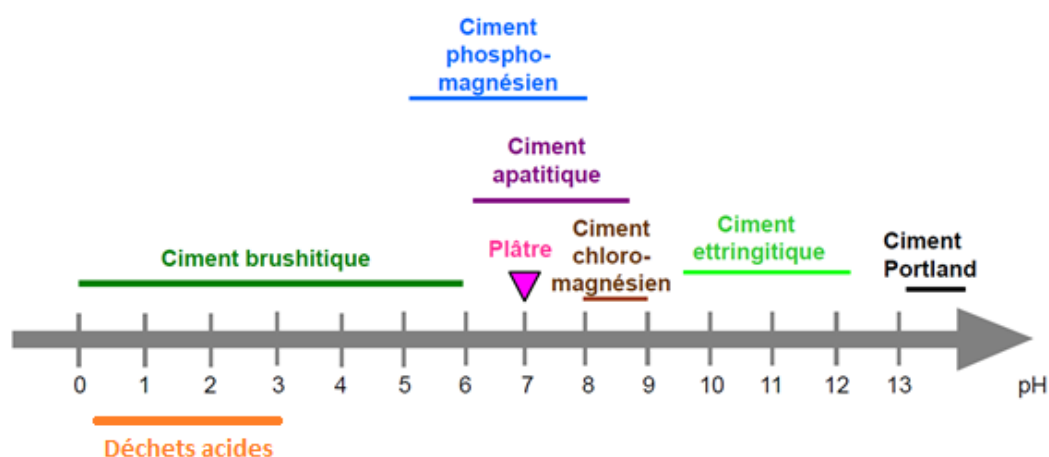


Figure 2 : pH de la solution interstitielle des principaux liants minéraux.

Les ciments brushitiques pourraient en outre offrir des perspectives intéressantes pour améliorer le confinement du strontium dans la matrice de conditionnement. Le principal hydrate formé, la

brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), peut en effet incorporer cet élément en substitution du calcium au sein de sa structure cristalline [Alkhraisat, Mohammad H. *et al.*, 2011].

Les ciments brushitiques, qui sont aujourd'hui principalement étudiés pour des applications médicales, sont préparés à partir de différents précurseurs dont certains sont très onéreux (phosphate tricalcique, phosphate tétracalcique). Dans ce travail, le choix s'est porté sur une formulation à base de wollastonite (CaSiO_3) et d'acide phosphorique qui a l'avantage d'utiliser des matières premières facilement disponibles et de coût réduit, mais qui reste mal connue.

Cette étude vise donc en premier lieu à :

- clarifier les processus conduisant à la prise et au durcissement d'un tel liant,
- caractériser les propriétés du matériau obtenu (assemblage minéralogique, microstructure, résistance mécanique, stabilité dimensionnelle) en fonction des paramètres de formulation.

Les potentialités de ce liant pour le traitement ou le conditionnement d'effluents contaminés par du strontium sont ensuite évaluées.

Ce manuscrit présente le travail de recherche mené au sein du Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Marcoule. Il est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les ciments phosphocalciques. Il répertorie tout d'abord les principaux orthophosphates de calcium, présente leurs caractéristiques cristallographiques ainsi que leurs propriétés physico-chimiques en solution aqueuse. Les trois ciments phosphocalciques (brushitiques, apatitiques et octocalciques) sont ensuite décrits et leur potentiel pour le conditionnement de déchets radioactifs est discuté. Enfin, la formulation, les propriétés et les applications des ciments brushitiques à base de wollastonite sont détaillées. Cette revue bibliographique permet de dégager les questions en suspens sur la réactivité de ces liants et leur utilisation pour le conditionnement de déchets radioactifs.

Le deuxième chapitre a pour but d'identifier les différentes étapes conduisant à la prise et au durcissement des ciments brushitiques à base de wollastonite. Cette étude s'appuie sur l'utilisation d'un ciment commercial et s'attache à décrire l'évolution minéralogique du liant au cours de l'hydratation.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés du matériau durci soumis à différents types de cure en environnement sec ou humide.

Le quatrième chapitre a pour objectif de déterminer les paramètres clés de formulation permettant de contrôler la cinétique de prise et les performances mécaniques du matériau durci.

Enfin, le cinquième chapitre aborde la question du traitement et du conditionnement d'effluents contaminés par du strontium. Il s'agit d'une approche préliminaire menée en trois étapes :

- une étude structurale de la substitution du calcium par le strontium au sein de la structure cristalline de la brushite ;
- une étude de la rétention du strontium par des pâtes de ciment brushitique broyées ;
- une étude du confinement du strontium par un monolithe.

Ce mémoire s'achève par un récapitulatif des résultats obtenus et dégage les perspectives qui leur sont associées.

CHAPITRE 1

État de l'art sur les ciments phosphocalciques

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES

1.	LES ORTHOPHOSPHATES DE CALCIUM	14
1.1.	Cristallochimie des orthophosphates de calcium	14
1.1.1.	Le MCPM	15
1.1.2.	La brushite	16
1.1.3.	La monéite	18
1.1.4.	L'hydroxyapatite	20
1.1.5.	Le phosphate octocalcique (OCP)	21
1.1.6.	Les phosphates de calcium amorphes	23
1.1.7.	Les orthophosphates de calcium formés à haute température [Janot <i>et al.</i> , 2001]	23
1.2.	Physico-chimie des orthophosphates de calcium en milieu aqueux	24
1.2.1.	Solubilité dans l'eau pure	24
1.2.3.	Solubilité en présence de sels dissous	26
1.2.4.	Solubilité en présence de carbonates	28
1.2.5.	Effet de la température sur la solubilité	29
2.	LES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES	30
2.1.	Rappels sur les diagrammes de solubilité	30
2.1.1.	Notions de sursaturation et de sous saturation	30
2.1.2.	Positions relatives de deux isothermes de solubilité	31
2.2.	Les ciments apatitiques	32
2.2.1.	Principe de formation des ciments apatitiques	32
2.2.2.	Formulation de ciments apatitiques	34
2.3.	Les ciments octocalciques	36
2.4.	Les ciments brushitiques	36
3.	POTENTIEL DES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES POUR LE CONDITIONNEMENT DE DECHETS RADIOACTIFS	38
3.1.	Les propriétés recherchées pour les matrices cimentaires de conditionnement de déchets 38	
3.1.1.	Contraintes liées au procédé industriel	38
3.1.2.	Spécifications relatives au stockage	38
3.2.	Les ciments apatitiques	39
3.3.	Les ciments octocalciques	41
3.4.	Les ciments brushitiques	41
3.5.	Bilan	42
4.	LES CIMENTS BRUSHITIQUES A BASE DE WOLLASTONITE	43
4.1.	Composition des ciments	43
4.1.1.	La solution de gâchage	43
4.1.2.	La wollastonite	44

4.2. Hydratation et propriétés.....	46
4.2.1. L'hydratation des Wo-CB.....	46
4.2.2. Propriétés des matériaux durcis.....	46
4.3. Applications des Wo-CB.....	47
5. BILAN ET PROBLEMATIQUES DE LA THESE	48

Les ciments phosphocalciques apparaissent souvent dans la littérature sous le nom de « céramiques phosphatées chimiquement liées » (Chemically Bonded Phosphate Ceramics - CBPC) [Wagh, A., 2004]. Certaines de leurs propriétés, comme la résistance mécanique et la porosité, sont comparables à celles des céramiques. En revanche, leur processus de durcissement s'apparente à celui des liants hydrauliques. Ils sont en effet constitués d'une poudre minérale finement broyée qui, mélangée avec une solution aqueuse, fait prise et durcit grâce à des réactions de dissolution-précipitation puis conserve sa cohésion lors d'une cure sous eau (norme EN 197-1).

Les ciments phosphocalciques sont parfois également référencés sous la terminologie de liants « acide-base » [Older, 2000; Wilson *et al.*, 1993], car ils mettent en jeu :

- un composé phosphaté acide (acide phosphorique, sel d'hydrogénophosphate)
- et un composé calcique basique ou moins acide que le composé phosphaté (oxyde de calcium CaO, wollastonite CaSiO_3 , phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$, monocalcium de phosphate monohydraté (MCPM) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, etc.)

Les ciments phosphocalciques sont caractérisés par une grande diversité, provenant de l'utilisation de précurseurs variés, et peuvent être classés en trois catégories : les ciments brushitiques, les ciments apatitiques et les ciments octocalciques.

La première section de ce chapitre présente les différents orthophosphates de calcium.

La seconde partie dresse un état des connaissances sur les ciments phosphocalciques.

La troisième partie évalue le potentiel de ces ciments pour une application de conditionnement de déchets.

Enfin, la quatrième partie traite, de façon plus détaillée, des ciments brushitiques à base de wollastonite.

Ce chapitre s'achève par un récapitulatif des données importantes de la littérature pour la suite de ce travail. Les objectifs de la thèse sont également dégagés en fin de chapitre.

1. LES ORTHOPHOSPHATES DE CALCIUM

1.1. Cristallographie des orthophosphates de calcium

Les minéraux phosphocalciques forment une famille nombreuse et peuvent être obtenus de deux manières [Janot *et al.*, 2001] :

- par des réactions en milieu aqueux,
- par des traitements thermiques à haute température.

Les principaux orthophosphates de calcium ainsi que leurs caractéristiques (masse molaire, densité, maille cristallographique...) sont répertoriés dans le Tableau 1 [Janot *et al.*, 2001].

Tableau 1 : Principaux orthophosphates de calcium [Janot *et al.*, 2001]

	Nom	Abréviation	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité	Ca/P	Système cristallin
Formation en milieu aqueux	Phosphate monocalcique monohydraté	MCPM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	252,02	2,23	0,5	Triclinique
	Phosphate monocalcique anhydre	MCPA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	234,01	2,22	0,5	Triclinique
	Brushite	DCPD	CaHPO ₄ .2H ₂ O	172,06	2,32	1	Monoclinique
	Monétite	DCPA	CaHPO ₄	136,04	2,89	1	Triclinique
	Phosphate octocalcique	OCP	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ .5H ₂ O	982,39	2,61	1,33	Triclinique
	Hydroxyapatite	HA	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	502,24	3,15	1,67	Hexagonal
	Hydroxyapatite déficiente en calcium	CDHA	Ca ₉ (HPO ₄)(PO ₄) ₅ (OH)	948,41	2,97	1,5	Monoclinique ou hexagonal
	Phosphate tricalcique amorphe	ATCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O, 3<n<4,5	364 à 391	-	1,5	Amorphe
Formation à haute température	Phosphate tricalcique (α)	α-TCP	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,13	2,86	1,5	Monoclinique
	Phosphate tricalcique (β)	β-TCP	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂		3,07	1,5	Trigonal
	Phosphate tétracalcique monoxyde	TCPO ou TCP	Ca ₄ O(PO ₄) ₂	366,21	3,05	2	Monoclinique

1.1.1. Le MCPM

Le phosphate monocalcique monohydraté ou MCPM est un orthophosphate de calcium de formule $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Son rapport Ca/P vaut 0,5. C'est l'orthophosphate de calcium le plus acide et également le plus soluble dans l'eau [Janot *et al.*, 2001]. Sa précipitation n'est, en général, observée que pour des pH inférieurs à 2 [Dorozhkin, 2009]. Il est principalement utilisé dans la fabrication de fertilisants et d'agents de fermentation [Nasri *et al.*, 2015].

Le MCPM cristallise dans le système triclinique. Ses paramètres cristallographiques sont décrits dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres cristallographiques du MCPM [Maclenan *et al.*, 1956]

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	z	Groupe d'espace
5,61	11,89	6,46	98,6°	118°	83,4°	4	P -1

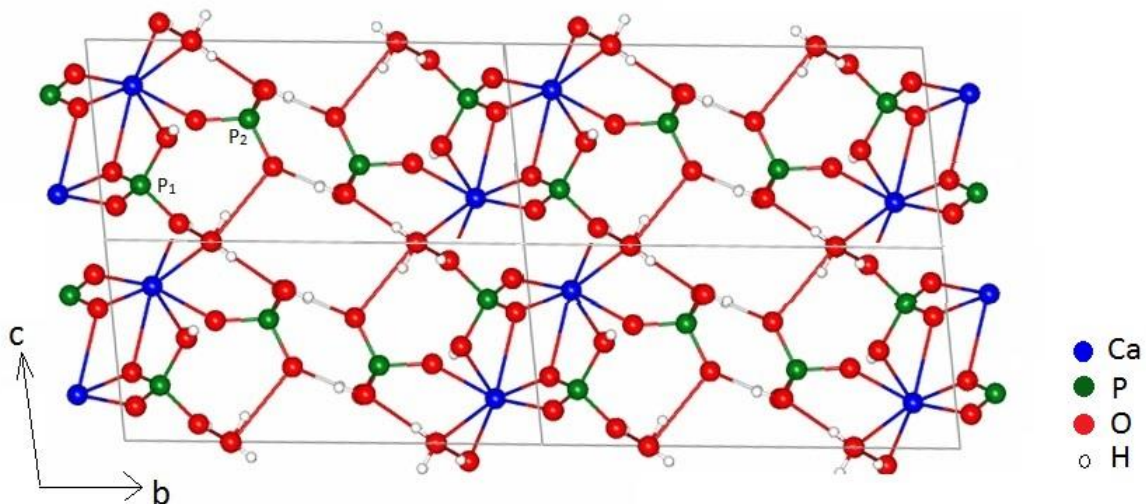


Figure 3 : Structure du MCPM en projection selon l'axe a

Sa structure est représentée sur la Figure 3. Le MCPM est composé principalement de tétraèdres de PO_4^{3-} et de Ca^{2+} en coordination 8. Il a une structure lamellaire et les feuillets contiennent les unités CaPO_4 dans le plan (010). L'interfeuille est composé de molécules d'eau. Dans cette structure, deux sites cristallographiques du phosphore sont différenciés :

- P_1 , dont tous les atomes d'oxygène sont liés au calcium ;
- P_2 , dont un atome d'oxygène est lié au calcium et dont tous les autres sont liés à des molécules d'eau.

L'existence de deux sites cristallographiques du phosphore explique la présence de deux pics sur le spectre RMN ^{31}P du MCPM à -0,1 et -4,5 ppm [Legrand *et al.*, 2009].

Le MCPM cristallise sous forme de plaquettes (Figure 4) [Aberg *et al.*, 2010].

Il se déshydrate en trois étapes : les deux premières correspondent à la perte de l'eau de cristallisation ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$) dans les plages de température 90-120°C et 140-

170°C. La troisième est associée à la perte de l'eau intramoléculaire ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaP}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$), entre 270 et 300°C [Ioițescu *et al.*, 2007].

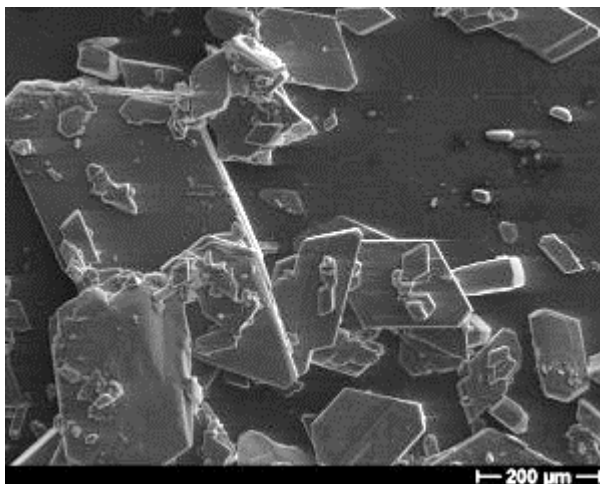


Figure 4 : Cristaux de MCPM observés au MEB [Aberg *et al.*, 2010]

1.1.2. La brushite

La brushite ou phosphate dicalcique dihydraté (DCPD) est un orthophosphate de calcium de formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Son rapport Ca/P vaut 1. Il est un des orthophosphates de calcium les plus solubles dans l'eau [Janot *et al.*, 2001]. Néanmoins, c'est un minéral stable pour des pH compris entre 2 et 6 [Dorozhkin, 2009]. Ce minéral est observé à l'état naturel dans des grottes riches en guano [White *et al.*, 2012]. La brushite pouvant être un précurseur de la formation d'HA, elle est principalement utilisée lors de la fabrication de ciments pour le comblement osseux [Hofmann *et al.*, 2009].

La brushite cristallise dans le système monoclinique. Ses données cristallographiques sont récapitulées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres cristallographiques de la brushite [Sainz-Díaz *et al.*, 2004]

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	z	Groupe d'espace
6,41	15,18	5,86	90°	119,2°	90°	4	CC

La structure de la brushite est représentée en Figure 5. Elle est principalement composée de tétraèdres de PO_4^{3-} et de Ca^{2+} en coordinence 8. Les deux unités sont reliées entre elles et forment une unité CaPO_4 . La brushite a une structure lamellaire : les feuillets sont constitués des unités CaPO_4 et l'espace interfeuillelet contient les molécules d'eau. La structure de la brushite est similaire à celle du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [Beever, 1958]. Notons également qu'elle n'admet qu'un seul site cristallographique du phosphore. Ainsi le signal de RMN ^{31}P de la brushite possède un pic unique situé à 1,3 ppm [Legrand *et al.*, 2009].

La brushite cristallise sous forme de plaquettes qui, selon les conditions de synthèse, peuvent être bien individualisées ou former des assemblages de type rose des sables (Figure 6) [Toshima *et al.*, 2014].

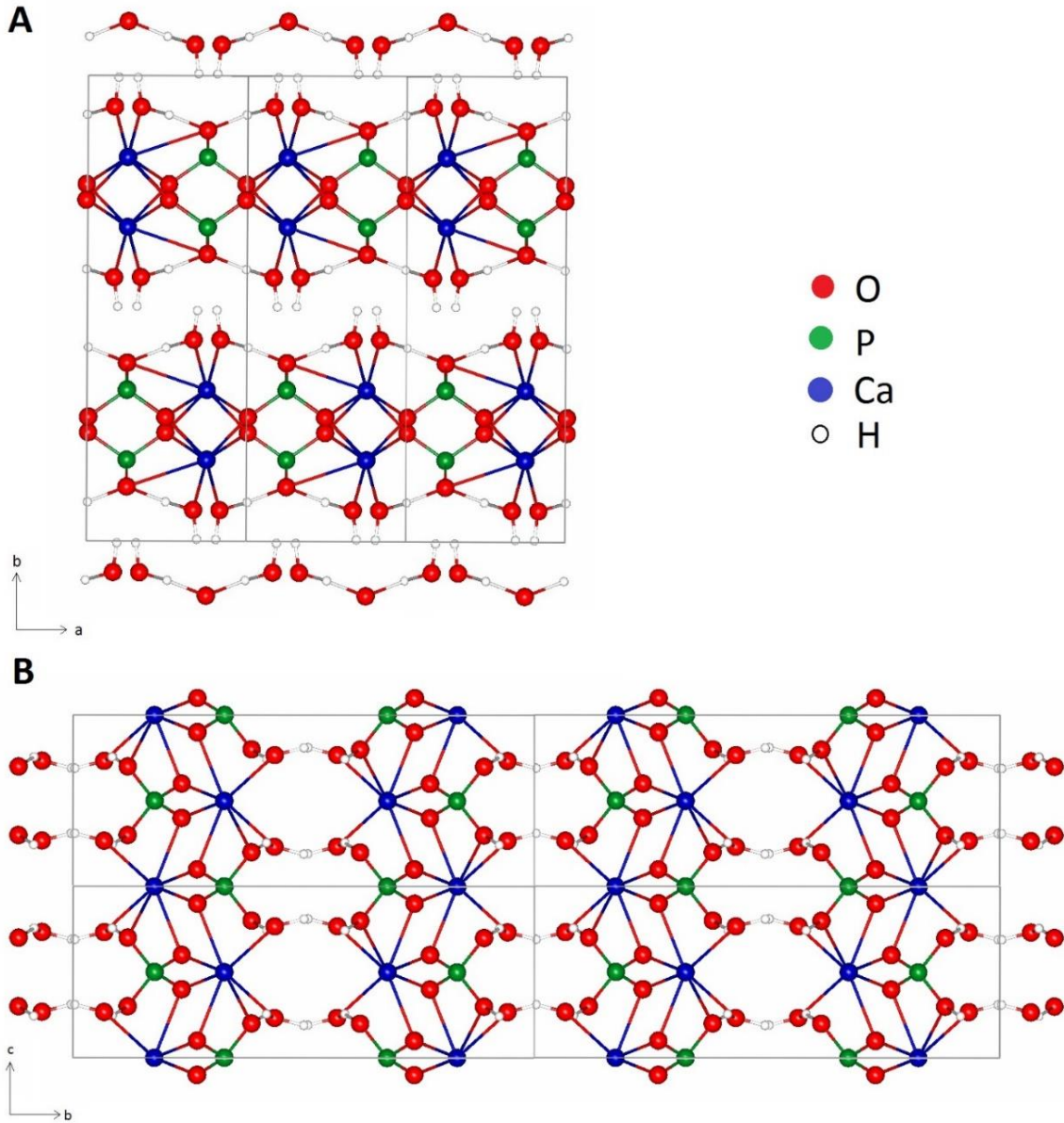


Figure 5 : Structure de la brushite en projection selon l'axe c (A) et selon l'axe a (B)

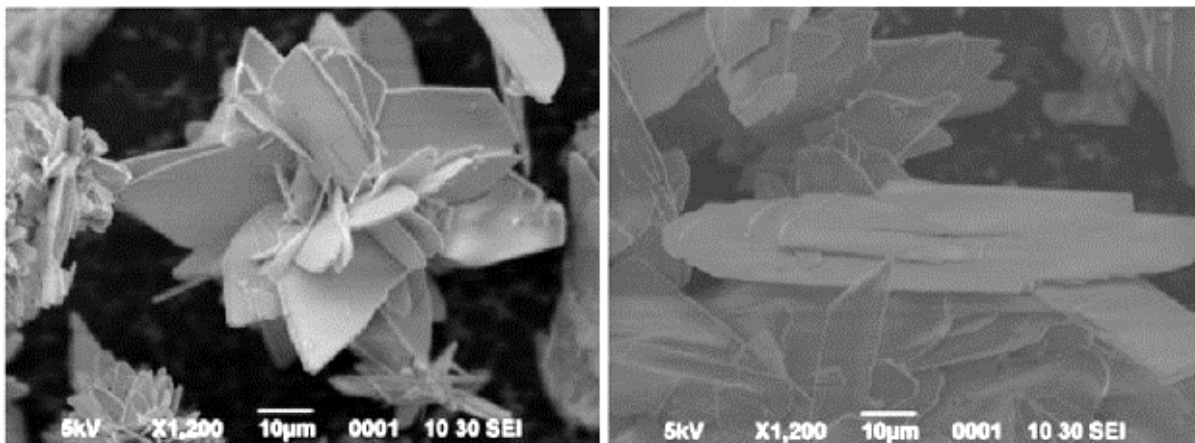


Figure 6 : Morphologie de cristaux de brushite [Toshima et al., 2014]

La décomposition thermique de la brushite s'effectue en deux grandes étapes [Frost et al., 2011] :

- la perte de l'eau de cristallisation entre 110 et 215°C, avec formation de monétite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$),
- la perte d'eau de structure, entre 436 et 677°C, selon la réaction : $2\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7) + \text{H}_2\text{O}$.

1.1.3. La monétite

La monétite, ou phosphate dicalcique anhydre (DCPA), est un orthophosphate de calcium de formule CaHPO_4 . C'est une espèce plus stable thermodynamiquement que la brushite. Néanmoins, elle se forme généralement à des températures supérieures à 60°C. Sa solubilité est légèrement inférieure à celle de la brushite.

Ce minéral cristallise dans le système triclinique. Ses données cristallographiques sont répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres cristallographiques de la monétite [Catti et al., 1977]

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	z	Groupe d'espace
6,91	6,627	6,998	96,34°	103,82°	88,33°	4	P -1

La structure de la monétite est représentée sur la Figure 7. Elle est composée d'unités PO_4^{3-} et de Ca^{2+} en coordinence 8. Sa structure est composée de feuillets de CaPO_4 et l'interfeuillelet contient des groupements hydroxyles. La monétite possède deux sites cristallographiques pour le phosphore, ce qui a pour conséquence l'observation de deux pics sur les spectres de RMN du ^{31}P à -0,2 et -1,5 ppm [Legrand et al., 2009].

L'observation de cristaux de monétite au microscope électronique à balayage (Figure 8) montre que ce minéral cristallise sous forme de plaquettes [Mhla et al., 2017].

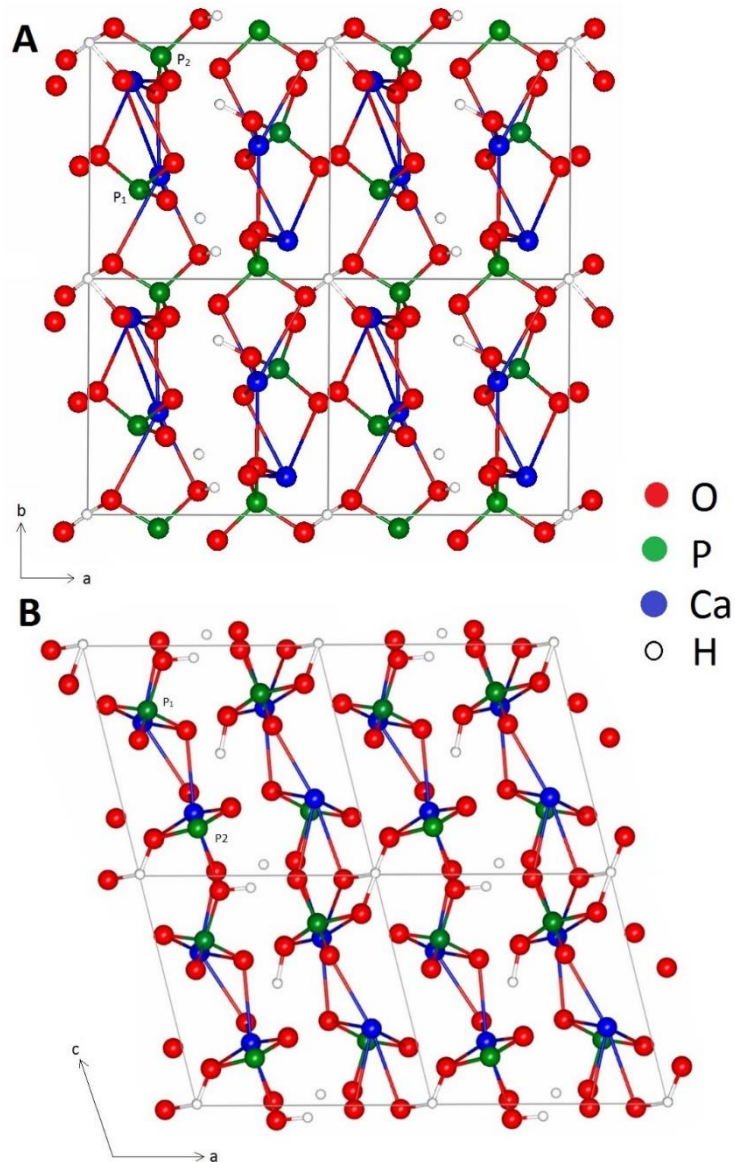


Figure 7 : Structure cristalline de la monétite en projection selon l'axe c (A) et selon l'axe b (B)

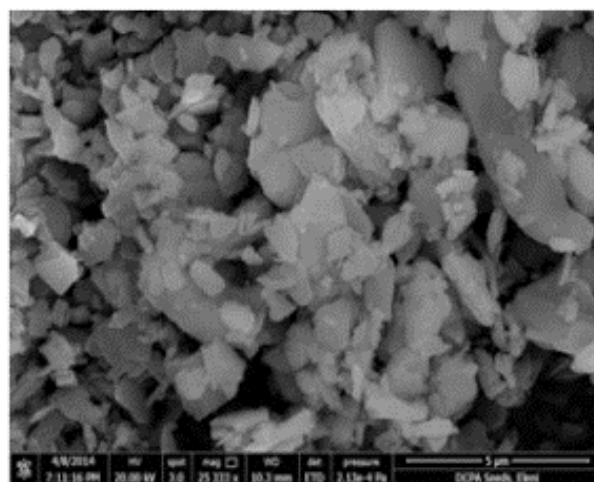


Figure 8 : Morphologie de cristaux de monétite observés au MEB [Mhla et al., 2017]

1.1.4. L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) est un orthophosphate de calcium de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Il s'agit du moins soluble des orthophosphates de calcium et de celui qui impose le pH le plus élevé en solution aqueuse. L'HA est observée à l'état naturel dans le minéral osseux et de la dentine [Brown, W. E., 1966].

L'HA cristallise dans le système hexagonal et ses données cristallographiques sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres cristallographiques de l'hydroxyapatite [Sudarsanan *et al.*, 1969]

a (Å)	c (Å)	z	Groupe d'espace
9,424	6,879	2	P 6 ₃ /m

La structure de l'HA est décrite sur la Figure 9. Elle est composée d'unités PO_4^{3-} , Ca^{2+} et OH^- . Il existe deux environnements cristallographiques pour le calcium et un seul pour le phosphore [Boanini *et al.*, 2010]. La structure de l'hydroxyapatite peut être décrite comme un empilement de groupements phosphates, formant deux types de tunnels selon l'axe c. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium. Le premier type coïncide avec l'axe ternaire de la structure et est occupé par les atomes de calcium Ca(I). Le second type coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau. Il est bordé d'atomes d'oxygène et des autres atomes de calcium (Ca(II)), et est occupé par les ions hydroxyde. C'est grâce à ces tunnels que cette structure possède une grande flexibilité : elle peut ainsi accommoder de nombreuses impuretés ou dopants. Citons par exemple la substitution [Elliott, 1994] :

- des ions Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ;
- des ions PO_4^{3-} par les ions HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} ;
- des ions OH^- par des ions halogénure (Cl^- , F^- , I^- , Br^-) ;

Enfin, les ions CO_3^{2-} peuvent substituer à la fois les ions OH^- et PO_4^{3-} .

De l'hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA) peut être formée à partir de l'hydroxyapatite lorsqu'une partie des ions PO_4^{3-} est substituée par les ions HPO_4^{2-} , de telle manière que son rapport Ca/P est égal à 1,5 (au lieu de 1,67 pour l'HA) [Janot *et al.*, 2001].

L'hydroxyapatite stœchiométrique est stable jusqu'à 1000°C [Trombe, 1972]. A une température supérieure, elle forme de l'oxy-hydroxyapatite, puis se décompose de façon complexe au-delà de 1250°C. Par ailleurs, l'hydroxyapatite déficiente en calcium est moins stable thermiquement et se décompose à partir de 600°C [Rey *et al.*, 1991].

La morphologie de l'hydroxyapatite dépend fortement des conditions de synthèse en particulier de la cure thermique qui lui est appliquée [Neira *et al.*, 2009]. Ses cristaux possèdent une forme d'aiguilles plus ou moins trapues (Figure 10).

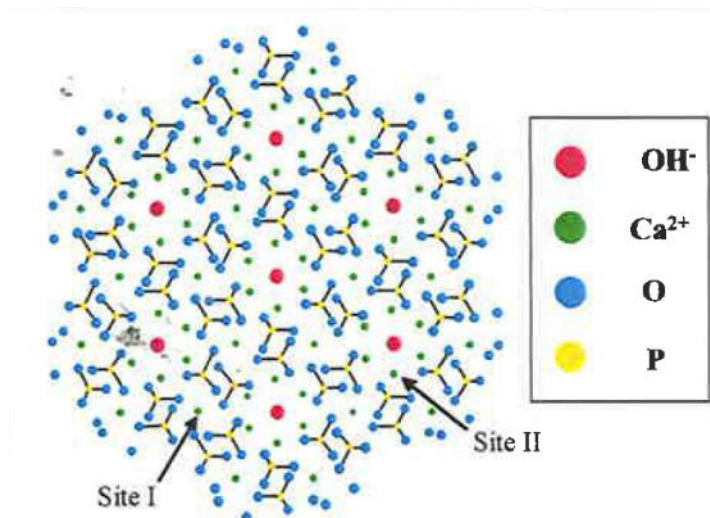


Figure 9 : Structure cristalline de l'hydroxyapatite (les sphères bleues, mauves, rouges et jaunes correspondent respectivement à Ca, P, O et OH) [Okada et al., 2015]

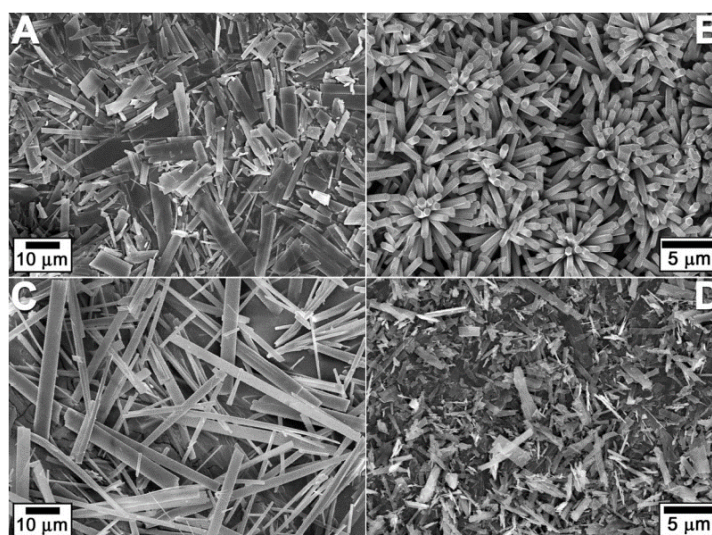


Figure 10 : Morphologie de cristaux d'hydroxyapatite synthétisée avec différentes rampes de température à 90°C [Neira et al., 2009]

1.1.5. Le phosphate octocalcique (OCP)

Le phosphate octocalcique (OCP) est un orthophosphate de calcium de formule $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Il est moins acide que le MCPM et la brushite. Il est formé par hydrolyse lente de la brushite, en solution aqueuse, lorsque le pH de celle-ci est maintenu entre 6 et 7 (par alimentation avec une solution d'acide orthophosphorique). L'OCP est un précurseur à la formation d'hydroxyapatite biologique, présente dans les os et la dentine [Brown, W. E., 1966].

L'OCP cristallise dans le système triclinique. Ses données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres cristallographiques du phosphate octocalcique [Brown, Walter E., 1962]

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	z	Groupe d'espace
19,870	9,630	6,875	89,28°	92,22°	108,95°	2	P -1

La structure cristalline de l'OCP est représentée sur la Figure 11. Elle est composée de tétraèdres de PO_4^{3-} et de Ca^{2+} en coordinence 8. Sa structure admet 8 environnements pour le calcium et 6 pour les phosphates [Boanini *et al.*, 2010]. Six des sites cristallographiques du calcium et deux des sites du phosphore sont contenus dans une couche dite apatitique, et occupent des positions similaires à l'hydroxyapatite. Entre ces couches apatitiques sont intercalées des couches hydratées contenant les deux et quatre sites cristallographiques restants du calcium et du phosphore, ainsi que les molécules d'eau. La présence de 6 environnements cristallographiques du phosphore devrait impliquer l'observation de 6 pics sur le spectre RMN ^{31}P . Or, dans la pratique le spectre ^{31}P de l'OCP présente quatre pics caractéristiques à -0,2, 2,0, 3,3 et 3,7 ppm [Tseng *et al.*, 2004].

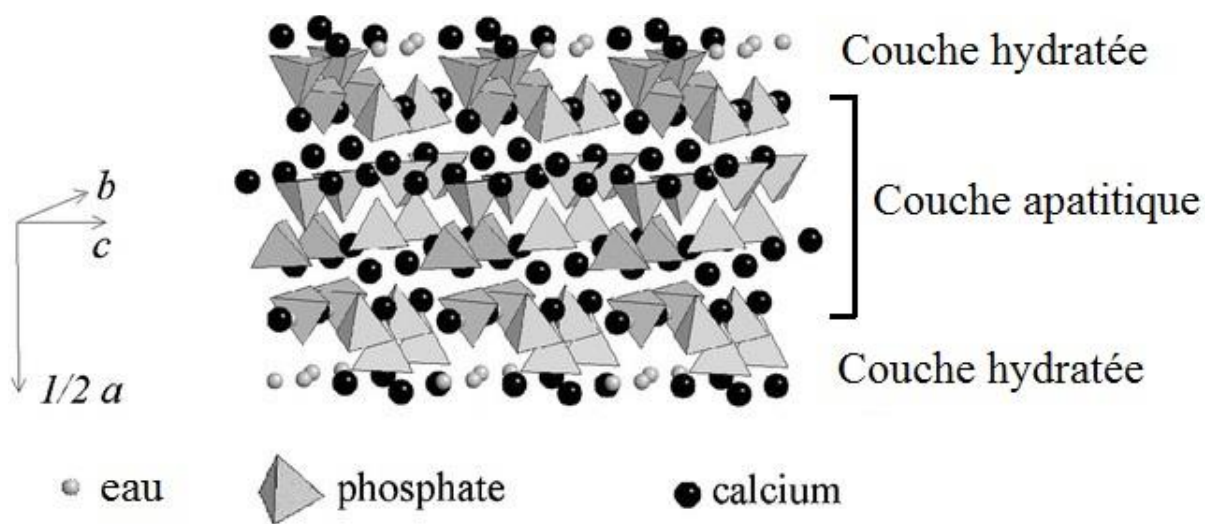


Figure 11 : Structure cristalline de l'OCP [Falini *et al.*, 2000]

L'OCP cristallise sous forme de plaquettes pouvant éventuellement s'assembler en roses des sables selon les conditions de synthèse (Figure 12).

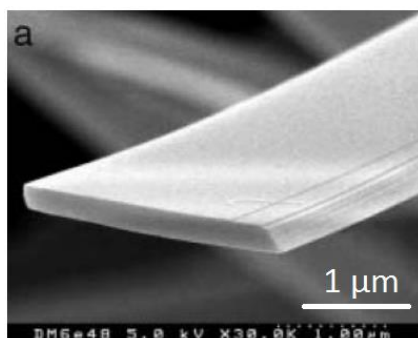


Figure 12 : Cristaux d'OCP sous forme de plaquettes [Iijima *et al.*, 2004]

1.1.6. Les phosphates de calcium amorphes

En milieu aqueux, des phosphates de calcium amorphes sont susceptibles de se former. Les plus courants sont les phosphates tricalciques amorphes (ATCP) de formule chimique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, qui se forment en milieu alcalin (pH compris entre 9 et 11) [Combes *et al.*, 2010].

Les ATCP ont une structure possédant un ordre à courte distance. Betts et Posner ont montré qu'elle est constituée d'unités de $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ possédant un diamètre moyen de 0,95 nm [Betts *et al.*, 1974]. Une représentation de cette structure est donnée en Figure 13. Notons qu'en milieu aqueux les ATCP sont convertis en hydroxyapatite [Combes *et al.*, 2010].

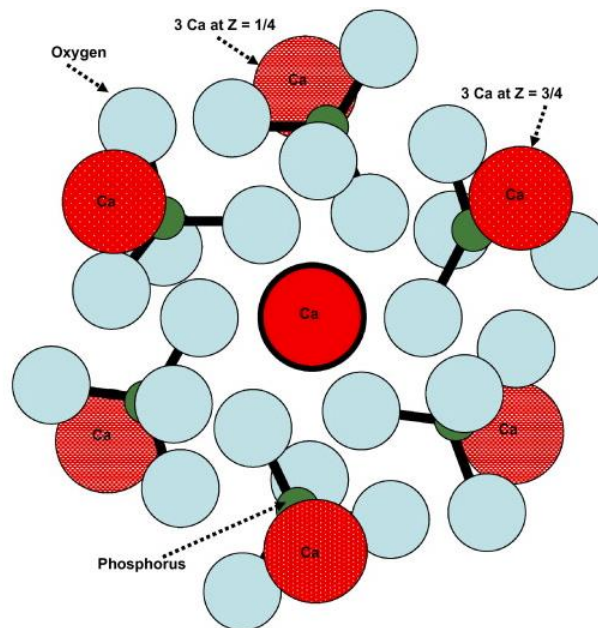


Figure 13 : Structure de l'ATCP [Treboux *et al.*, 2000]

D'autres phosphates de calcium amorphes ont été caractérisés en milieu plus acide [Combes *et al.*, 2010]. Ceux-ci possèdent alors un rapport Ca/P plus faible, pouvant atteindre une valeur minimale de 1,15. Ces phases contiennent des unités HPO_4^{2-} au lieu des unités PO_4^{3-} . Néanmoins, ces espèces sont instables et sont rapidement converties en brushite.

1.1.7. Les orthophosphates de calcium formés à haute température [Janot *et al.*, 2001]

Le phosphate tricalcique (TCP) ou Whitlockite existe sous trois variétés allotropiques :

- le β -TCP, lorsque la température est inférieure à 1125°C ;
- le α -TCP, entre 1125 et 1430°C ;
- le α' -TCP, entre 1472°C et le point de fusion du TCP.

La transition $\alpha \rightarrow \alpha'$ a lieu entre 1430 et 1472°C et les deux formes peuvent coexister dans cette plage de température.

Pour obtenir le TCP, du carbonate de calcium et de la monétite réagissent longuement (au moins 24 h) à haute température (entre 1150 et 1200°C), en proportions adéquates. Le α -TCP est alors isolé par refroidissement rapide du produit obtenu (trempe), alors que le β -TCP est obtenu par recuit prolongé entre 800 et 950°C. Le β -TCP peut également être obtenu par chauffage de la CDHA à une température supérieure à 750°C.

Le phosphate tétracalcique monoxyde (TTCP) ou Hilgenstockite est le plus basique des orthophosphates de calcium. Il est en général préparé sous air sec (si la réaction est faite en milieu humide, de la chaux et de l'hydroxyapatite sont formées) par une calcination à 1300°C d'un mélange équimolaire de monétite et de carbonate de calcium.

1.2. Physico-chimie des orthophosphates de calcium en milieu aqueux

Tous les orthophosphates de calcium sont susceptibles de se dissoudre en milieu aqueux, en relâchant les ions constitutifs de leur réseau cristallin, jusqu'à ce que l'activité de ces derniers atteigne un niveau d'équilibre correspondant à la limite de solubilité. La solubilité des orthophosphates de calcium est très dépendante des conditions opératoires (composition de la solution, pH, température). La suite de cette partie sera donc consacrée à la description de la solubilité de ces minéraux dans différentes conditions.

1.2.1. Solubilité dans l'eau pure

Les constantes de solubilité dans l'eau pure des orthophosphates de calcium présentés ci-dessus sont réunies dans le Tableau 7 [Janot *et al.*, 2001]. Les deux dernières colonnes indiquent, respectivement, leur solubilité molaire (exprimée en mmol.L⁻¹ de Ca dissous) dans l'eau pure à 25°C et leur pH de dissolution congruente (c'est-à-dire le pH atteint par la solution saturée lorsque le rapport atomique Ca/P dans la solution est identique à celui du composé dissous). A titre de comparaison, les constantes de solubilité de la Portlandite (Ca(OH)₂) et de la calcite (CaCO₃) sont également données dans ce tableau.

Dans l'eau pure, c'est l'hydroxyapatite qui a la solubilité la plus faible. Pour élément de comparaison, seul le MCPM possède une solubilité supérieure à celle de la Portlandite et la brushite a une solubilité du même ordre de grandeur que celle de la calcite.

Tous les orthophosphates de calcium sont donc susceptibles de se dissoudre, au moins partiellement, dans l'eau. Leur solubilité est fortement influencée par la composition de la solution, ainsi que par son pH et sa température.

Tableau 7 : Solubilité dans l'eau pure à 25°C des principaux orthophosphates de calcium [Janot et al., 2001]

Composé	Réaction de dissolution	pK _s	S _(Ca) (mmol.L ⁻¹)
MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2,97	320
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	6,59	$7,77 \cdot 10^{-1}$
Monérite	$\text{CaHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	6,89	$5,10 \cdot 10^{-1}$
OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}$	69,13	$1,19 \cdot 10^{-1}$
HA	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	58,52	$6,46 \cdot 10^{-3}$
CDHA	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}) \rightleftharpoons 9\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 5\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	88,39	$3,55 \cdot 10^{-2}$
β-TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	58,92	$3,55 \cdot 10^{-2}$
α-TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	25,50	$1,72 \cdot 10^{-1}$
TTCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^-$	44,11	$2,23 \cdot 10^{-2}$
Ca(OH) ₂	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	5,19	24,2
CaCO ₃	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8,35	$1,40 \cdot 10^{-1}$

1.2.2. Influence du pH sur la solubilité

La solubilité des orthophosphates de calcium dépend fortement du pH de la solution. En effet, en solution aqueuse, les ions orthophosphate (H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) réagissent facilement avec les protons (H^+) selon les équilibres suivants [Janot et al., 2001] :



Cela signifie que l'ion PO_4^{3-} prédomine en milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 12,35$) alors que l'acide phosphorique H_3PO_4 est prédominant en milieu acide ($\text{pH} < 2,15$). Dans des solutions de pH intermédiaire, les ions HPO_4^{2-} ($7,20 < \text{pH} < 12,35$) et H_2PO_4^- ($2,15 < \text{pH} < 7,20$) sont majoritaires.

Les isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium sont représentées à 37°C sur la Figure 14 [Chow, 1999]. Pour chaque composé, les concentrations totales en Ca et P sont calculées à l'équilibre en fonction du pH du milieu, celui-ci variant entre 3 et 13.

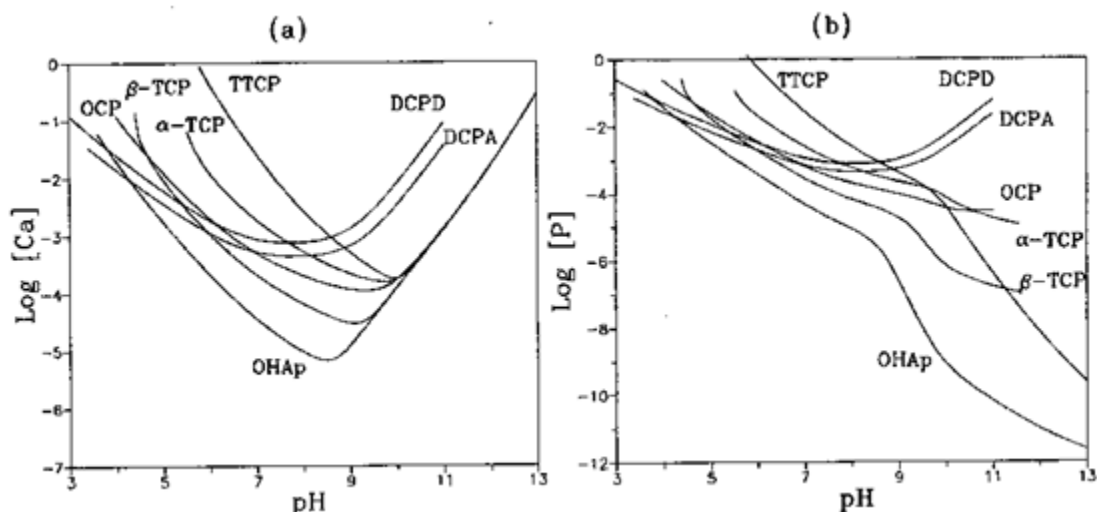


Figure 14 : Isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium dans le système ternaire $\{Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - H_2O\}$ à 37°C [Chow, 1999]

Notons tout d'abord que le MCPM n'est pas représenté sur ces courbes car, à un pH supérieur à 3, il est totalement dissous en solution.

En milieu acide ou proche de la neutralité, la solubilité de toutes les espèces diminue lorsque le pH de la solution augmente. Cette diminution est d'autant plus importante que l'orthophosphate de calcium considéré est basique. Ainsi, en valeur absolue, les pentes des isothermes du TTCP, du TCP et de l'HA sont-elles supérieures à celles des phosphates de calcium plus acides comme la brushite (DCPD) et la monétite (DCPA).

En milieu basique, la concentration des ions calcium à l'équilibre augmente avec le pH. Elle est néanmoins limitée aux pH les plus élevés par la solubilité de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$). En revanche, la concentration en phosphore à l'équilibre a une évolution bien différente : elle augmente dans le cas des orthophosphates les plus acides (monétite et brushite), alors qu'elle décroît pour les orthophosphates les plus basiques (TTCP, TCP, OCP et HA).

La stabilité relative des orthophosphates de calcium peut être déduite de la position relative de leurs isothermes dans les diagrammes présentés en Figure 14 :

- les composés les plus insolubles sont l'hydroxyapatite (HA) pour un pH supérieur à 4,2 et la monétite (DCPA) pour un pH inférieur à cette valeur,
- les composés les plus solubles sont la brushite (DCPD) à un pH supérieur à 8,5 et le TTCP à un pH inférieur à cette valeur.

1.1.3. Solubilité en présence de sels dissous

La solubilité des orthophosphates de calcium est fortement affectée par la présence de sels dissous, même si ceux-ci sont non réactifs vis-à-vis des ions calcium et phosphate. La Figure 15 présente les isothermes de solubilité des orthophosphates de calcium étudiés précédemment dans une solution contenant des ions sodium à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [Chow, 1999]. La présence des ions sodium

affecte principalement la concentration en phosphore à l'équilibre, en l'augmentant, de manière à assurer l'électroneutralité de la solution. Il en résulte une quasi superposition des isothermes $\log [P] = f(\text{pH})$ des différents composés. En outre, l'augmentation de la concentration en phosphore provoque une réduction de celle en calcium de sorte que le produit des activités reste égal au produit de solubilité.

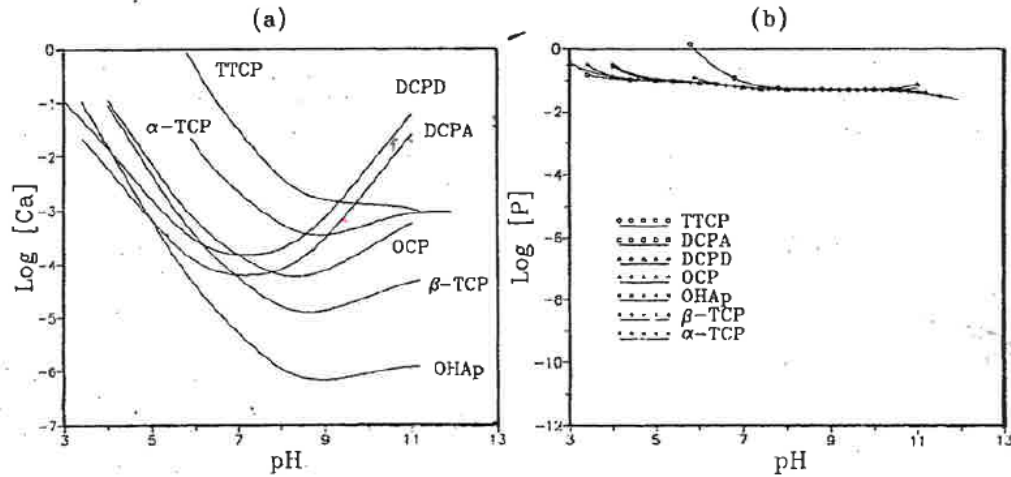


Figure 15 : Isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium dans le système quaternaire $\{Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - H_2O - NaOH\}$ à 37°C pour une concentration en sodium de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [Chow, 1999]

De la même manière, l'ajout de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions chlorure dans la solution provoque :

- une augmentation de la concentration de calcium à saturation d'environ 50 mmol.L^{-1} pour assurer l'électroneutralité et une superposition des courbes $\log [Ca] = f(\text{pH})$ des différents orthophosphates de calcium,
- une diminution de la concentration en phosphore à saturation.

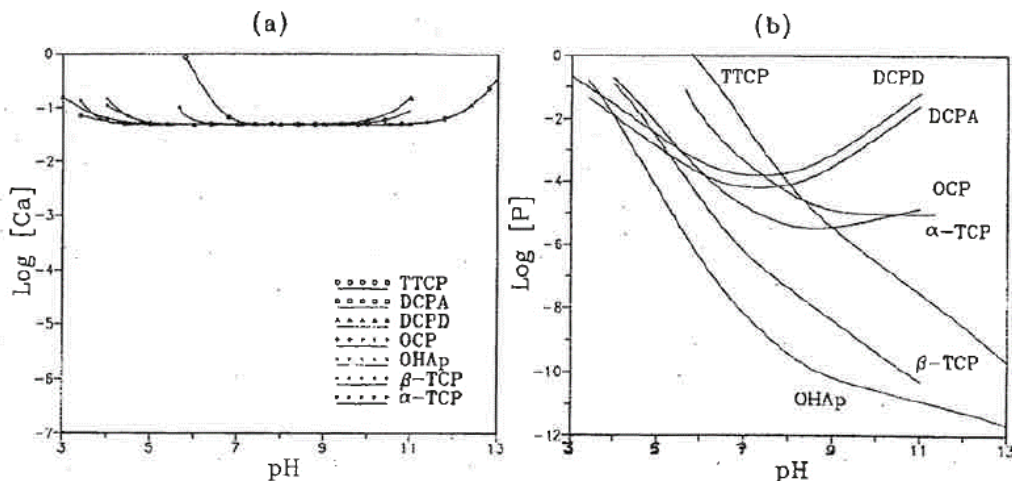


Figure 16 : Isothermes de solubilité des principaux orthophosphates de calcium dans le système quaternaire $\{Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - H_2O - HCl\}$ à 37°C pour une concentration en chlorures de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [Chow, 1999]

1.1.4. Solubilité en présence de carbonates

La solubilité des orthophosphates de calcium est fortement affectée par la présence de CO_2 dans l'atmosphère, en équilibre avec la solution. Les isothermes de solubilité de l'hydroxyapatite, de la brushite et de la calcite dans le système $\{\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ sont présentées sur la Figure 17, pour 4 valeurs de la pression partielle de CO_2 [Fernandez, E. *et al.*, 1999a].

Une augmentation de la pression partielle de CO_2 provoque :

- une augmentation de la solubilité minimale de l'HA et de la brushite. L'effet est particulièrement marqué pour l'hydroxyapatite dont la solubilité dans l'eau pure varie d'un ordre de grandeur selon que la solution est en équilibre avec une phase gazeuse ne contenant que des traces de CO_2 ($p(\text{CO}_2) = 10^{-30}$ atm), ou avec de l'air ($p(\text{CO}_2) = 3.10^{-4}$ atm),
- une diminution du pH correspondant au minimum de solubilité,
- une réduction de la différence de solubilité entre les phosphates de calcium.

Ces phénomènes sont principalement dus à la formation du complexe CaHCO_3^+ , augmentant la concentration de calcium dissous en équilibre avec les phosphates.

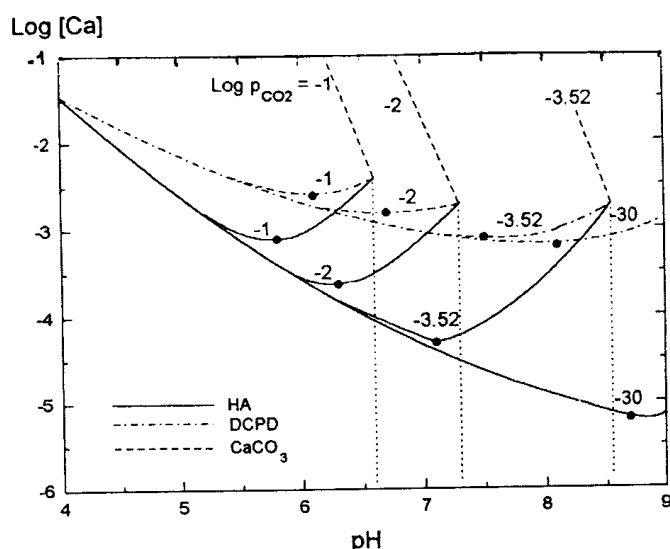


Figure 17 : Effet de la pression partielle de CO_2 sur les isothermes de solubilité de HA, DCPD et CaCO_3 dans le système $\{\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ à 25°C (● = concentrations d'équilibre dans l'eau pure) [Fernandez, E. *et al.*, 1999a]

Pour une pression partielle de CO_2 de 3.10^{-4} atm (pression partielle de CO_2 dans l'air), les phosphates de calcium deviennent plus solubles que la calcite au-delà d'un pH voisin de 8,5. Par conséquent, leur mise en suspension dans une solution carbonatée de pH supérieur à 8,5 provoque une précipitation de calcite associée à une dissolution du phosphate de calcium considéré, jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur d'équilibre de 8,5. La présence de CO_2 entraîne donc une réduction du domaine de stabilité des phosphates de calcium.

1.1.5. Effet de la température sur la solubilité

La Figure 18 présente les isothermes de solubilité de l'hydroxyapatite, de la monétite et de la calcite dans le système $\{Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - KOH - HNO_3 - CO_2 - H_2O\}$ pour trois valeurs de température (25, 60 et 90°C) [Vereecke *et al.*, 1990].

Quel que soit le pH dans le domaine étudié, une augmentation de la température génère une diminution significative de la solubilité de l'hydroxyapatite et de la monétite. Pour comparaison, la température a peu d'effet sur la solubilité de la calcite. De plus, le point de croisement des isothermes de solubilité des deux orthophosphates de calcium (correspondant à la composition particulière pour laquelle la solution est simultanément en équilibre avec les deux solides) est déplacé vers des pH plus acides lorsque la température augmente.

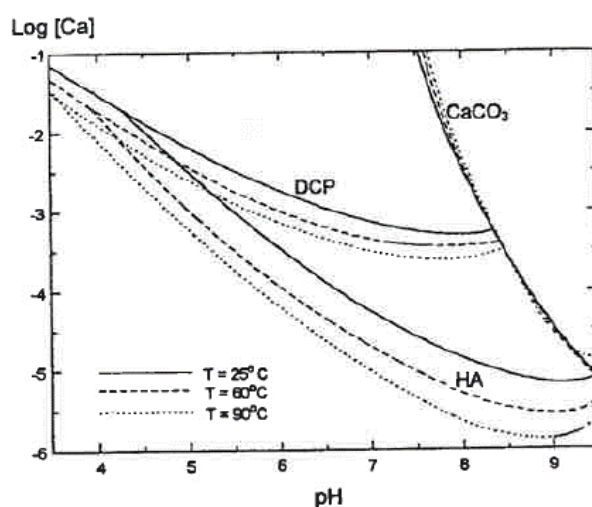


Figure 18 : Isothermes de solubilité de l'hydroxyapatite, de la monétite et du carbonate de calcium dans le système $\{Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - KOH - HNO_3 - CO_2 - H_2O\}$ pour trois valeurs de température (25, 60 et 90°C) [Vereecke *et al.*, 1990]

Nous retiendrons que les orthophosphates de calcium peuvent être classés en deux grandes familles : ceux formés en solution aqueuse à température ambiante (MCPM, brushite, monétite, OCP, HA) et ceux formés par traitement thermique à haute température (TCP, TTCP).

La solubilité de ces espèces est très dépendante de l'acidité de la solution. Dans l'eau pure, l'hydroxyapatite est le composé le plus insoluble lorsque le pH est supérieur à 4,2, alors que la brushite est le composé le plus soluble à pH supérieur à 8,5.

La solubilité des phosphates de calcium est également sensible à la présence d'autres ions en solution, qui peuvent provoquer un réajustement des concentrations en calcium et phosphore à saturation de manière à assurer l'électroneutralité de la solution.

Soulignons enfin que les orthophosphates de calcium ont une solubilité rétrograde, qui diminue lorsque la température augmente.

2. LES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES

Les ciments phosphocalciques sont composés d'un ou plusieurs orthophosphates de calcium, et peuvent également contenir d'autres composés calciques ainsi que des additifs, permettant de réguler leur prise et d'ajuster les propriétés du matériau durci. Ils sont caractérisés par une grande diversité provenant des nombreux réactifs utilisables, mais peuvent être classés en trois catégories : les ciments brushitiques, les ciments apatitiques et les ciments octocalciques. Leurs caractéristiques respectives sont présentées puis comparées dans la suite de ce chapitre.

Schématiquement, l'hydratation des ciments phosphocalciques s'effectue par l'intermédiaire d'un processus de dissolution-précipitation. Au cours de ce processus, les réactifs métastables se dissolvent et un nouvel orthophosphate de calcium plus stable thermodynamiquement précipite. L'enchevêtrement de ses cristaux provoque une prise du matériau.

Les réactions chimiques mises en jeu sont gouvernées pour une part importante par la stabilité relative des orthophosphates de calcium réactifs et produits [Chow, 1999]. Ainsi, les diagrammes de solubilité présentés dans la partie précédente constituent des outils intéressants pour évaluer, d'un point de vue thermodynamique, les potentialités des différents systèmes réactionnels.

En préambule à la description des ciments phosphocalciques, un rappel sur les diagrammes de solubilité est proposé, dans le but de faciliter la compréhension de la réactivité des ciments phosphocalciques.

2.1. Rappels sur les diagrammes de solubilité

2.1.1. Notions de sursaturation et de sous saturation

La solubilité d'un minéral AX dans une solution aqueuse du système $\{A(OH)_n, H_nX, H_2O\}$ peut être décrite à partir des concentrations des ions A^{n+} et X^{n-} en solution. Dans le cas d'une base $A(OH)_n$ ou d'un acide H_nX , le pH est nécessairement utilisé comme troisième variable de manière à avoir une description complète de la solubilité du minéral AX. La Figure 19 présente le diagramme de solubilité de AX dans le cas où H_nX est un polyacide faible. Pour un pH fixé, à l'équilibre thermodynamique, la concentration de A^{n+} en solution est définie par un point unique sur l'isotherme de solubilité (ou courbe de saturation). La solution hors équilibre est alors sous- ou sursaturée par rapport à A^{n+} . Dans le cas où la solution est sous-saturée par rapport à A^{n+} , le solide tend à se dissoudre (zone de sous-saturation), jusqu'à atteindre l'équilibre. Dans le cas où elle est sursaturée par rapport à A^{n+} , il précipite (zone de sursaturation) jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

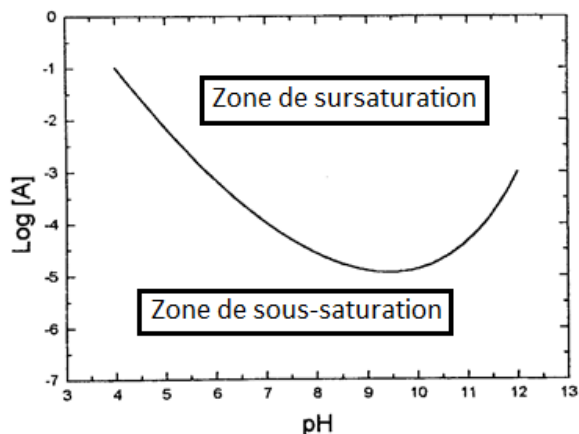


Figure 19 : Diagramme de solubilité du minéral AX dans le système $\{A(OH)_n, H_nX, H_2O\}$, H_nX étant un polyacide faible.

2.1.2. Positions relatives de deux isothermes de solubilité

Considérons les isothermes de solubilité de deux minéraux AX_y et AX_z dans une solution aqueuse du système $\{A(OH)_n, H_nX, H_2O\}$. Pour décrire la position relative des deux isothermes, deux cas doivent être pris en compte.

1^{er} cas : Les deux isothermes ne présentent aucun point d'intersection. Dans l'exemple de la Figure 20, la courbe de solubilité du composé AX_y étant au-dessus de celle du composé AX_z , AX_z est moins soluble que AX_y , quel que soit le pH de la solution. Si AX_y est introduit en solution, il se dissout et les ions A^{n+} et X^{n-} libérés précipitent ensuite pour former AX_z .

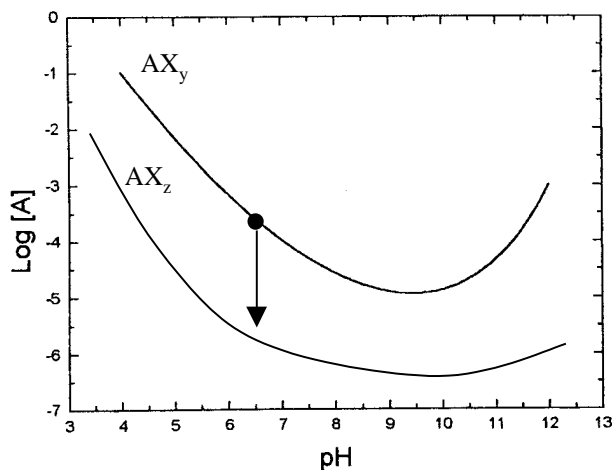


Figure 20 : Isothermes de solubilité de deux minéraux AX_y et AX_z dans le système $\{A(OH)_n, H_nX, H_2O\}$ – Absence de point d'intersection.

2nd cas : Les isothermes de solubilité présentent un point d'intersection (Figure 21). Ce point particulier permet de définir la composition de la solution à l'équilibre avec les deux minéraux. Si ceux-ci sont introduits dans une solution plus acide (point P_1) que la solution d'équilibre, le composé le plus basique se dissout tandis que le composé le plus acide précipite. Ce processus de dissolution-

précipitation provoque un déplacement progressif du point caractéristique du système jusqu'au point d'équilibre P_3 : cet effet est appelé effet d'attraction du point singulier. Au contraire, si les minéraux sont introduits dans une solution plus basique (point P_2) que la solution d'équilibre, le composé le plus acide se dissout et le composé le plus basique précipite, et ce jusqu'à l'obtention de la composition d'équilibre.

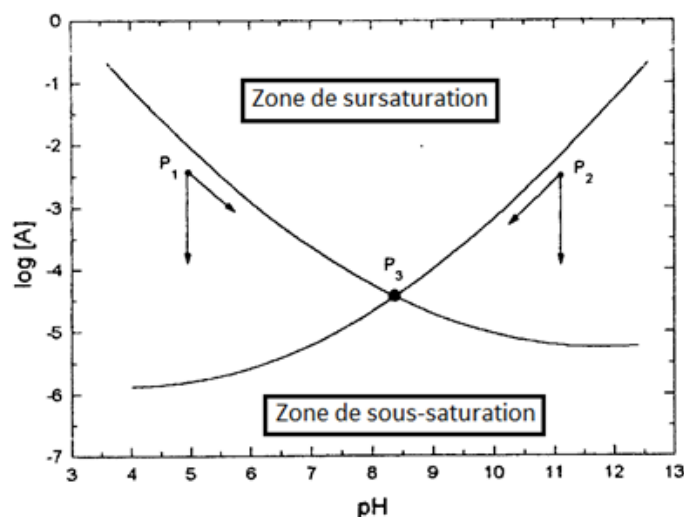


Figure 21 : Isothermes de solubilité de deux minéraux AX_y et AX_z dans le système $\{A(OH)_n, H_nX, H_2O\}$ – Présence d'un point d'intersection.

Remarquons que l'analyse basée sur l'effet d'attraction des points singuliers doit être utilisée avec précaution lorsque sont représentés sur le même diagramme de phases les isothermes des phosphates de calcium obtenus par précipitation en solution (HA, CDHA, OCP, DCPD, DCPA) et ceux des composés obtenus par réaction solide à haute température (TTCP, α -TCP, β -TCP) [Fernandez, E. *et al.*, 1999b]. En effet, les orthophosphates de calcium formés à haute température ne peuvent en aucun cas se former de façon intermédiaire dans un processus de dissolution-précipitation lors de l'évolution vers l'équilibre thermodynamique.

2.2. Les ciments apatitiques

2.2.1. Principe de formation des ciments apatitiques

Les réactions permettant de former de l'hydroxyapatite stœchiométrique (HA) ou de l'hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA) sont de deux types : l'hydrolyse ou les réactions acide-base [Chow, 1991].

➤ Réactions d'hydrolyse

L'hydroxyapatite est l'orthophosphate de calcium le moins soluble pour un pH supérieur à 4,2 (à 37°C). Par conséquent, d'après la thermodynamique, l'introduction de tout autre composé

phosphocalcique en solution aqueuse de $\text{pH} > 4,2$ doit conduire à la formation de l'hydroxyapatite par un processus de dissolution-précipitation. Les différentes réactions d'hydrolyse sont répertoriées dans le Tableau 8.

Dans la pratique, ces réactions d'hydrolyse sont lentes et rarement totales, ce qui peut s'expliquer de la façon suivante : l'hydrolyse du MCPM, de la brushite, de la monétite et de l'OCP s'accompagne de la formation d'acide phosphorique, acidifiant la solution et donc diminuant progressivement la sursaturation par rapport à l'hydroxyapatite. La réaction est donc ralentie et s'arrête lorsque la solution atteint la composition au point de croisement des isothermes de solubilité du phosphate réactif et de l'hydroxyapatite. De la même manière, la production d'hydroxyde de calcium lors de l'hydrolyse du TTCP provoque une diminution progressive de la sursaturation par rapport à l'hydroxyapatite, due à une augmentation du pH de la solution.

Tableau 8 : Réactions d'hydrolyse des orthophosphates de calcium

Précurseur	Réaction d'hydrolyse
MCPM	$5 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$
Monétite	$5 \text{ CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2 \text{ H}_3\text{PO}_4$
Brushite	$5 \text{ CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 9 \text{ H}_2\text{O}$
OCP	$5 \text{ Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 17 \text{ H}_2\text{O}$
TCP	$5 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$
TTCP	$3 \text{ Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2 \text{ Ca}(\text{OH})_2$

➤ Les réactions entre deux composés solides

Les réactions entre deux orthophosphates de calcium les plus courantes font intervenir le TTCP, car il est le seul orthophosphate de calcium avec un rapport Ca/P supérieur à celui de l'hydroxyapatite (Tableau 1). Ce composé peut donc être combiné à n'importe quel autre orthophosphate de calcium pour former de l'hydroxyapatite, sans générer de base ou d'acide comme produit secondaire de la réaction. Le Tableau 9 répertorie les principales réactions entre le TTCP et un autre orthophosphate de calcium menant à la formation d'hydroxyapatite.

Tableau 9 : Equations théoriques de formation de l'hydroxyapatite par réaction entre le TTCP et un autre orthophosphate de calcium de rapport $\text{Ca/P} < 1,5$

Réactifs	Réaction
TTCP + MCPM	$7 \text{ Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + 2 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
TTCP + Brushite	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
TTCP + Monétite	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
TTCP + OCP	$3 \text{ Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + \text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 4 \text{ H}_2\text{O}$
TTCP + TCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + 2 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Les points d'équilibre des mélanges TTCP + OCP et TTCP + TCP sont proches de l'isotherme de solubilité de l'hydroxyapatite. Ces systèmes possèdent donc un faible degré de sursaturation par rapport à l'HA, ce qui a pour conséquence une cinétique très lente des réactions dans l'eau pure [Chow, 1991].

D'autres réactions mettant en jeu des orthophosphates de calcium avec un rapport Ca/P < 1,67 permettent d'obtenir de l'hydroxyapatite, à condition d'apporter du calcium par l'intermédiaire d'hydroxyde de calcium ou de carbonate de calcium. Ces systèmes sont répertoriés dans le Tableau 10 [Takagi *et al.*, 1998].

Tableau 10 : Exemple de réactions de formation d'hydroxyapatite à partir d'orthophosphates de calcium et d'une autre source de calcium

Réactifs	Réaction
Monétite + Ca(OH) ₂	$3 \text{ CaHPO}_4 + 2 \text{ Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
Monétite + CaCO ₃	$3 \text{ CaHPO}_4 + 2 \text{ CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2$
Brushite + Ca(OH) ₂	$3 \text{ CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 9 \text{ H}_2\text{O}$
Brushite + CaCO ₃	$3 \text{ CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2$
α-TCP + Ca(OH) ₂	$3 \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
α-TCP + CaCO ₃	$3 \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{CO}_2$
MCPM + CaO	$3 \text{ Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7 \text{ CaO} \rightarrow 2 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 8 \text{ H}_2\text{O}$
β-TCP + Brushite + CaCO ₃	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

2.2.2. Formulation de ciments apatitiques

Les réactions présentées dans les paragraphes précédents ne conduisent pas forcément toutes à un matériau cohésif, faisant prise en un temps raisonnable.

La littérature concernant les principales formulations des ciments apatitiques est abondante. Le Tableau 11 dresse un récapitulatif des réactions mises en jeu permettant d'obtenir des matériaux cimentaires. Une précédente étude bibliographique a permis de mettre en évidence que de nombreux paramètres de formulation doivent faire l'objet d'un compromis [Cau-Dit-Coumes, 2007].

- Le temps de prise et la fluidité de la pâte peuvent être accrus par une augmentation du rapport massique liquide solide (l/s), mais cela s'accompagne d'une augmentation de la porosité et d'une diminution de la résistance mécanique.
- L'utilisation de grains anhydres sphériques permet d'améliorer la fluidité de la pâte fraîche, mais conduit à de moins bonnes résistances mécaniques que l'utilisation de grains anhydres de forme irrégulière.
- La précipitation des produits peut être accélérée en augmentant la température, mais cela rend les réactifs moins solubles.

Tableau 11 : Récapitulatif des principales formulations de ciments apatitiques issues de la littérature
[Cau-Dit-Coumes, 2007]

Système réactionnel	Produit	Remarques	Références
α -TCP + eau	CDHA	Cinétique lente Réaction exothermique Morphologie du produit dépendant du pH	[Monma, H. et al., 1976] [Ginebra et al., 1995]
TTCP + α -TCP	HA ou CDHA (dépend du Ca/P)	Prise en 2 j dans l'eau déminéralisée Accélération de la prise en milieu acide	[Fujishiro et al., 1999]
TTCP + OCP	CDHA	Prise en 40 min à 25°C et E/C = 0,3 Dissolution du TTCP = étape limitante	[De Maeyer et al., 2000]
TTCP + MCPM	HA ou CDHA	Réaction rapide (quelques dizaines de minutes à 25°C) Mécanisme en 2 étapes	[Fulmer et al., 1992]
TTCP + Monétite	HA ou CDHA	Faible évolution de la solution de gâchage pendant la réaction pH proche de 7 à l'équilibre Réaction endothermique	[Brown, P. W. et al., 1991]
TTCP + Brushite	HA ou CDHA		[Driessens et al., 1993]
Monétite + Ca(OH) ₂ ou CaCO ₃	HA si rapport Ca/P des réactifs ajusté à 1,67	Nécessite l'ajout d'un sel phosphaté pour que la prise ait lieu	[Takagi et al., 1998]
Brushite + Ca(OH) ₂ ou CaCO ₃			
α -TCP + Ca(OH) ₂ ou CaCO ₃			
MCPM + CaO	HA si rapport Ca/P des réactifs ajusté à 1,67	Prise rapide Ne pas co-broyer les deux poudres avant le gâchage (sinon réaction solide-solide qui diminue les performances du ciment)	[Boudeville et al., 1999]
β -TCP + Brushite + CaCO ₃	HA si rapport Ca/P des réactifs ajusté à 1,67	Réaction en deux étapes : formation de HA à partir de la brushite, puis à partir du β -TCP Chute de résistance mécanique au cours de la seconde étape	[Mirtchi et al., 1990]
α -TCP + MCPM + CaCO ₃	HA carbonatée (dahllite)	Formation d'HA carbonatée de même teneur que celle de l'os	[Constantz et al., 1998]
Solide : TTCP (70 %) + Monétite (20 %) + HA (10 %) Liquide : Na ₂ HPO ₄ (0,5 mol.L ⁻¹) + Glénium ACE30 E/C = 0,4	HA	Porosité élevée Retrait important sous air Bonne fluidité Résistance mécanique médiocre	[Cau-Dit-Coumes, 2007]
Solide : α -TCP (90 %) + HA (10 %) Liquide : Na ₂ HPO ₄ (0,5 mol.L ⁻¹) + Glénium 21 E/C = 0,5	HA		

2.3. Les ciments octocalciques

Selon les diagrammes de solubilité des orthophosphates de calcium dans l'eau pure (Figure 14), le phosphate octocalcique (OCP) a une solubilité plus faible que celle de la monétite, de la brushite, du α -TCP et du TTCP. Ainsi, il serait théoriquement possible de former l'OCP par hydrolyse d'un des orthophosphates précédemment cités, à partir d'un mécanisme de dissolution-précipitation. Cependant, l'OCP reste plus soluble que l'hydroxyapatite, la précipitation de cette dernière est donc favorisée d'un point de vue thermodynamique [Brown, W. E., 1966].

L'OCP est un précurseur de la formation de tissus osseux [Brown, W. E., 1966]. Ainsi, de nombreux travaux sont consacrés au développement de ciments conduisant à la formation de cet orthophosphate de calcium.

Un aspect à considérer est que les conditions de formation de l'OCP sont très restrictives. En effet, l'OCP est en général formé transitoirement avant l'hydroxyapatite.

Certains auteurs indiquent néanmoins qu'il est possible de favoriser la formation transitoire de l'OCP lors de l'hydrolyse du α -TCP, par un contrôle du pH et de la température du milieu réactionnel [Monma, H., 1980]. Cependant, ce type de contrôle est difficilement réalisable pour des pâtes préparées à une échelle plus importante que la dizaine de mL.

Des formulations sont également réalisées avec plusieurs orthophosphates de calcium. Dans ce cas, il apparaît que la proportion de chacun des réactifs est primordiale. Les ciments préparés à partir de combinaison de α -TCP + Brushite [Monma, Hideki *et al.*, 1988], α -TCP + MCPM [Fernandez, E *et al.*, 1995] ou α -TCP + Monétite [Bermúdez *et al.*, 1994] possèdent des propriétés optimales pour l'application médicale visée (faible temps de prise et résistance en compression élevée) lorsque le rapport Ca/P vaut 1,33.

2.4. Les ciments brushitiques

Contrairement aux ciments apatitiques et octocalciques, pouvant être obtenus soit par hydrolyse d'un précurseur, soit par réaction entre plusieurs précurseurs, les ciments brushitiques ne peuvent être formés que par l'intermédiaire de réactions entre plusieurs précurseurs [Bohner, 2007]. Les pâtes préparées pour former ces matériaux sont acides car la brushite ne précipite qu'à un pH inférieur à 6. La prise des ciments brushitiques s'effectue en général en moins de 24 heures. Les pâtes au jeune âge ont la particularité d'être plus fluides que des pâtes de ciment Portland ou de ciment apatitique, pour des mêmes rapports liquide sur solide (l/s).

Le Tableau 12 dresse un récapitulatif des formulations décrites dans la littérature, permettant d'obtenir des ciments brushitiques : les précurseurs utilisés et les propriétés des matériaux obtenus y sont recensés.

Tableau 12 : Récapitulatif des formulations de ciments brushitiques décrites dans la littérature

Réactif solide	Solution de gâchage	Produit réactionnel	Remarques	Références
MCPM & β -TCP	Eau	DCPD	Temps de prise : entre 5 et 20 min Porosité : entre 10 et 30% Résistance à la compression : 12 à 51 MPa l/s : de 0,15 à 0,4 Ca/P = 1 Application médicale	[Hofmann et al., 2009] [Cama et al., 2009]
β -TCP	H_3PO_4 (3,5M)	DCPD	Temps de prise : moins de 5 min Résistance à la compression : 1 à 9 MPa l/s : de 0,57 à 0,67 Application médicale	[Gorst et al., 2006] [Grover, L. M. et al., 2003]
TTCP, MCPM & CaO	Eau	DCPD	Temps de prise : 12 min Résistance à la compression : 5 MPa Application médicale	[Constantz et al., 1998]
β -TCP	$H_4P_2O_7$	DCPD	Temps de prise : 10 min Porosité : 20% Résistance à la compression : 25 MPa l/s : 0,44 Application médicale	[Grover, Liam M. et al., 2006]
HA	H_3PO_4	DCPD	Temps de prise : 3 min Porosité : 47% Résistance à la compression : 8 MPa l/s : 0,67 Application médicale	[Lilley et al., 2005]
CaSiO ₃	H_3PO_4 + cations métalliques	DCPD & SiO ₂	Temps de prise : Supérieur à 1h Porosité : de 15 à 30% Résistance à la compression : 45 à 50 MPa l/s : de 1 à 1,25 Ca/P = 0,9 à 2,5 Application matériaux réfractaires, encapsulation de déchets	[Alshaaer et al., 2011a] [Colorado, H.A. et al., 2011] [Mosselmans et al., 2007]

Pour résumer, les ciments phosphocalciques conduisent à trois principaux hydrates : l'hydroxyapatite stœchiométrique ou déficiente en calcium, le phosphate octocalcique et la brushite. Ceux-ci sont formés par des processus de dissolution-précipitation à partir

- d'une réaction d'hydrolyse, conduisant à la formation d'HA ou d'OCP métastable,
- ou d'une réaction entre plusieurs précurseurs (phosphates de calcium, composés caldiques, acide phosphorique).

La préparation des ciments apatitique et brushitique est plus aisée que celle des ciments octocalciques, dont l'hydrate principal est instable. Les pâtes de ciment brushitiques sont acides, la

brushite précipitant pour un pH inférieur à 6. Les pâtes de ciment octocalciques et apatitiques ont quant à elles un pH proche de la neutralité ou légèrement basiques.

3. POTENTIEL DES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES POUR LE CONDITIONNEMENT DE DECHETS RADIOACTIFS

Comme rappelé dans l'introduction de ce mémoire, la matrice cimentaire est largement utilisée pour le conditionnement de certains déchets radioactifs. Cette partie a pour objectif d'évaluer les potentialités que pourraient présenter les ciments phosphocalciques pour cette application. En préambule, les critères requis pour une bonne matrice d'enrobage sont énoncés.

3.1. Les propriétés recherchées pour les matrices cimentaires de conditionnement de déchets

Les matrices de conditionnement des déchets nucléaires doivent satisfaire à un certain nombre d'exigences liées à leur procédé industriel de mise en œuvre ainsi qu'à leur stockage ultérieur sur un site dédié.

3.1.1. Contraintes liées au procédé industriel

Il existe deux principaux types de procédés industriels d'immobilisation de déchets sous forme liquide :

- l'enrobé peut être préparé directement dans le conteneur en y plongeant une pâle (pouvant être perdue ou récupérée),
- ou il peut être préparé dans un malaxeur, puis coulé dans son conteneur.

Il découle de ces procédés des exigences pour le matériau cimentaire (en général de type mortier). Citons par exemple, dans le cas d'un procédé en ligne avec un malaxeur, la nécessité :

- d'une bonne fluidité et d'un long maintien d'ouvrabilité afin d'assurer la vidange du malaxeur et de faciliter son nettoyage,
- d'un temps de prise du matériau idéalement compris entre 4 heures (pour éviter le risque de prise dans le malaxeur en cas de dysfonctionnement conduisant à un arrêt de ce dernier) et 24 heures (pour assurer un bon rendement de la chaîne de conditionnement, le colis ne pouvant pas être déplacé entre le début et la fin de prise).

3.1.2. Spécifications relatives au stockage

Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte, qui représentent la majeure partie des déchets cimentés, sont destinés à un stockage de surface au centre de stockage de l'Aube (CSA), dont la gestion est assurée par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs). Pour

qu'un colis puisse être livré au CSA, il doit au préalable être agréé par l'ANDRA et doit donc répondre à un ensemble d'exigences générales et particulières.

➤ Exigences générales

Pour être admis sur site de stockage, les déchets doivent :

- être sous forme de bloc solide non dispersible ;
- ne pas contenir d'eau susceptible d'être relâchée ;
- ne pas générer de surpression, même en cas d'immersion dans l'eau ;
- présenter une bonne compatibilité chimique avec les déchets à conditionner dans le conteneur ;
- ne pas présenter de dommages dus à une augmentation de la chaleur au cours de l'hydratation et pouvant remettre en cause l'intégrité du colis à long terme.

➤ Exigences particulières

S'ajoutent aux exigences générales, des exigences particulières, qui sont fonction de la nature du déchet conditionné, de son activité et du type de conteneur utilisé.

Dans le cas d'un déchet homogène (liquide ou pulvérulent), placé dans un conteneur en béton confinant, l'enrobé de déchet doit par exemple (Spécification ANDRA ACO SP ASRE 99.004/A) :

- être homogène ;
- ne pas présenter d'eau exsudée 24 h après la prise ;
- posséder une résistance à la compression supérieure à 8 MPa après 90j de cure sous eau ;
- être résistant à l'irradiation, c'est-à-dire ne pas présenter de dégradation du fait de la production de gaz de radiolyse ou de gonflement sous l'effet de l'irradiation.

Dans le cas d'un déchet placé dans un conteneur métallique périssable, la matrice d'enrobage doit être confinante. Elle doit, en plus des exigences ci-dessus, présenter (Spécification ANDRA ACO SP ASRE 99.006/A) :

- une bonne résistance à la lixiviation, c'est-à-dire ne pas relâcher de radionucléides dans l'environnement ;
- une résistance mécanique supérieure à 20 MPa après 90 jours de cure sous eau ;
- une résistance au cyclage thermique (gel-dégel).

3.2. Les ciments apatitiques

Les ciments apatitiques présentent un certain nombre d'atouts pour le confinement de radionucléides ou de toxiques chimiques. L'HA admet un grand nombre de substitutions (cf. § 1.1) qui peuvent être partielles ou totales [Elliott, 1994]. Les apatites sont en effet des édifices stables pouvant tolérer des écarts de composition importants, ce qui explique leur présence très abondante sur terre.

Cette flexibilité offre des perspectives intéressantes pour le confinement de matières radioactives, dans la mesure où certains polluants pourraient être piégés au sein de la structure.

En outre, l'hydroxyapatite présente une très faible solubilité dans l'eau pure ($6,5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ à 25°C) [Janot *et al.*, 2001]. Elle est également l'orthophosphate de calcium le moins soluble en milieu faiblement acide, neutre et basique [Chow, 1991].

Enfin, les apatites résistent très bien aux dégâts de l'irradiation, puisque ceux-ci sont instables dans leur structure [Weber *et al.*, 1997]. Ce phénomène s'explique par le fait que dès que de l'énergie est fournie au réseau cristallin, les atomes déplacés reviennent à leur position initiale. Il est observé pour tous les matériaux de type isolant mais dépend de la température. Dans le cas des apatites, cette propriété apparaît à une température particulièrement basse (autour de 60°C). Notons également, que l'hydroxyapatite est un matériau hôte de l'uranium à l'état naturel. En effet, il existe des réacteurs naturels à Oklo au Gabon [Carpena *et al.*, 1997], dans lesquels des réactions de fission naturelles et de radioactivité α , β et γ ont lieu depuis plusieurs millions d'années. Il a été montré qu'au sein de ces réacteurs naturels, certains cristaux d'hydroxyapatite ont été formés in-situ et ont incorporé dans leur structure des éléments tels que l'uranium, l'iode, le strontium, le plutonium, etc. Ces minéraux se sont alors comportés en véritables matrices de confinement naturelles et ont résisté à l'irradiation élevée due aux réactions nucléaires. C'est de l'ensemble de ces observations qu'est née l'idée d'étudier les potentialités des apatites pour le conditionnement de déchets séparés de haute activité à vie longue [Audubert, 1995].

Deux formulations de coulis d'injection à base de ciment apatitique ont été mises au point pour le blocage de gaines de combustible usé par Cau-Dit-Coumes [Cau-Dit-Coumes, 2007] et testées à l'échelle du litre (Tableau 13).

Tableau 13 : Formulation testées à l'échelle du litre [Cau-Dit-Coumes, 2007]

Formulation	Composition du ciment (pour 100 g)		Composition de la solution de gâchage		E/C	Fluidifiant
TTCP/Monétite	TTCP	70,9 g	Na ₂ HPO ₄	0,5 mol.L ⁻¹	0,4	Glénium ACE30 1% masse
	Monétite	19,1 g				
	HA	10,0 g				
Hydrolyse du α -TCP	HA	10 g	Na ₂ HPO ₄	0,5 mol.L ⁻¹	0,5	Glénium 21 0,5% masse
	α -TCP	90 g				

Les propriétés des matériaux obtenus sont récapitulées dans le Tableau 14. Elles satisfont à la plupart des spécifications relatives aux matrices d'enrobage ou de blocage de déchets radioactifs. Cependant, en dépit des optimisations apportées sur les réactifs mis en jeu et les adjuvants, la teneur en eau des matériaux durcis reste un obstacle au développement de ces matrices. En effet, cette forte teneur en eau entraîne une porosité élevée, une résistance mécanique médiocre, ainsi qu'un fort retrait de dessiccation.

Notons enfin que les ciments apatitiques sont préparés à partir de réactifs synthétisés à haute température (TTCP, α -TCP), entraînant un coût très élevé de la matrice au regard des matrices cimentaires conventionnelles.

Tableau 14 : Propriétés principales des deux formulations retenues par le CEA

Propriétés	Formulation TTCP/Monétite	Formulation α -TCP/H ₂ O
Rapport E/C	0,4	0,5
Effet d'un changement d'échelle dans la préparation du matériau (dizaine de mL au L)	Pas d'effet significatif	
Ressuage à 24 h	1 %	Nul
Fluidité	Coulis	
Porosité	≈ 45 %	≈ 50 %
Gonflement sous eau à 90 j	+ 87 $\mu\text{m}/\text{m}$	+ 100 $\mu\text{m}/\text{m}$
Gonflement sous sac à 90 j	+ 194 $\mu\text{m}/\text{m}$	+ 118 $\mu\text{m}/\text{m}$
Retrait sous air à 90 j	- 1623 $\mu\text{m}/\text{m}$	- 3059 $\mu\text{m}/\text{m}$
Résistance mécanique en compression après 90 j de cure sous eau	≈ 8 MPa	≈ 8 MPa

3.3. Les ciments octocalciques

La structure cristalline de l'OCP permet une substitution aisée des cations Ca^{2+} par d'autres cations comme Mg^{2+} , Zn^{2+} ou Sr^{2+} [Boanini *et al.*, 2010]. Cependant, l'OCP offre moins de possibilités de substitutions anioniques que l'HA.

En outre, il présente une solubilité plus grande que l'hydroxyapatite [Janot *et al.*, 2001] et son coût reste aussi élevé que les ciments apatitiques.

En conséquence, ces ciments ne présentent pas d'intérêt majeur pour le conditionnement de déchets.

3.4. Les ciments brushitiques

La brushite offre des possibilités de substitution sur les sites du calcium [Boanini *et al.*, 2010]. Ainsi l'incorporation de Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} dans la structure de cette phase est-elle décrite dans la littérature [Alkhraisat, M. H. *et al.*, 2013; Alkhraisat, Mohammad H. *et al.*, 2011; Guerra-López *et al.*, 2017; Pina *et al.*, 2010].

Les ciments brushitiques se forment en milieu acide et pourraient donc présenter une meilleure compatibilité avec les déchets acides que les ciments silico-calciques conventionnels. La brushite est en effet observée en solution aqueuse entre pH 2 et 6 à température ambiante [Dorozhkin, 2009]. Elle se convertit en phosphate octocalcique à pH 7, et en hydroxyapatite à pH 8. Or, l'hydroxyapatite et le phosphate octocalcique sont deux minéraux ayant une très faible solubilité dans l'eau pure. La conversion de la brushite en OCP ou en HA est donc bénéfique sur la solubilité du matériau final. Néanmoins, le passage de la brushite à l'hydroxyapatite induit une contraction volumique [Janot *et al.*, 2001] dont l'influence sur les propriétés finales du matériau reste à déterminer.

La littérature sur l'effet de l'irradiation sur les pâtes de ciment brushitique est peu abondante. Il est à noter que dans le cadre des applications biomédicales des ciments brushitiques, les prothèses osseuses à base de ces liants subissent une irradiation externe, dans le but de les stériliser, jusqu'à une dose de 25 kGy [Da Silva Aquino, 2012], mais la dose intégrée reste très inférieure à celle que pourrait subir une matrice d'enrobage (de l'ordre du MGy). Ces conditions d'irradiation n'induisent aucune dégradation du matériau. Aucune donnée dans la littérature n'est disponible concernant la résistance de la brushite à des doses plus élevées.

Parmi les formulations de ciments brushitiques recensées au paragraphe 2.4., la formulation faisant intervenir une réaction entre la wollastonite et l'acide phosphorique semble la plus intéressante dans la perspective du conditionnement des déchets :

- le temps de prise est supérieur à 1 heure ;
- les résistances mécaniques finales du matériau sont élevées (45 à 50 MPa pour l/s = 1,25 et Ca/P = 1,2 [Alshaaer *et al.*, 2011a]) ;
- la wollastonite est un minéral naturel, le coût de la formulation s'en trouve donc diminué par rapport aux formulations mettant en jeu un orthophosphate de calcium préparé à haute température.

3.5. Bilan

Le Tableau 15 dresse un bilan des avantages et inconvénients des ciments apatitiques, octocalciques et brushitiques pour des applications de conditionnement de déchets.

Tableau 15 : Bilan des avantages et inconvénients des formulations des trois ciments phosphocalciques

Ciment	Avantages	Inconvénients
Ciments apatitiques (Formulations optimisées pour le conditionnement de déchets)	<ul style="list-style-type: none"> • Très faible solubilité • Grande flexibilité structurale (vis-à-vis des cations et anions) • Stabilité thermique • Stabilité sous irradiation de l'HA 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût des matières premières • Teneur en eau importante • Faible résistance mécanique
Ciments octocalciques	<ul style="list-style-type: none"> • Substitution de Ca²⁺ par d'autres cations 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût des matières premières • Difficulté de mise en œuvre <ul style="list-style-type: none"> • Prise rapide • Instabilité chimique
Ciments brushitiques Wo-CB	<ul style="list-style-type: none"> • Faible solubilité en milieu acide • Substitution de Ca²⁺ par d'autres cations • Faible coût des matières premières <ul style="list-style-type: none"> • Temps de prise raisonnable • Bonne résistance mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Solubilité importante en milieu neutre et basique • Stabilité thermique

Les ciments apatitiques ont déjà fait l'objet d'une étude approfondie pour le conditionnement de déchets nucléaires au CEA. Deux formulations sont ressorties de cette étude et ont été mises en œuvre à l'échelle du litre. Néanmoins, malgré tous les efforts d'optimisation de ces formulations, la teneur en eau élevée du matériau finalement obtenu reste un obstacle à leur application à l'échelle industrielle.

Les ciments octocalciques sont quant à eux difficiles à formuler du fait de l'instabilité de ce minéral d'un point de vue thermodynamique. Les formulations sont compliquées à mettre en place et ne permettent pas toujours d'obtenir le produit attendu. Ce type de ciment semble par conséquent peu adapté pour les applications de conditionnement de déchets.

Les ciments brushitiques à base de wollastonite mentionnés dans la partie précédente ont déjà été formulés à grande échelle et pourraient être envisagés comme liant alternatif pour le conditionnement de certains déchets radioactifs. Ce type de ciment brushitique à base de wollastonite (noté Wo-CB) fait donc l'objet d'une étude approfondie dans la suite.

4. LES CIMENTS BRUSHITIQUES A BASE DE WOLLASTONITE

Dans cette section, la composition des ciments brushitiques à base de wollastonite (Wo-CB) est détaillée dans un premier temps. Puis leur processus d'hydratation est décrit, ainsi que les propriétés du matériau obtenu et les applications envisagées.

4.1. Composition des ciments

Les ciments brushitiques à base de wollastonite (Wo-CB) sont formulés à partir de wollastonite et d'une solution de gâchage à base d'acide phosphorique. La pâte de ciment est obtenue en mélangeant ces deux constituants dans des proportions adéquates (décrites par la suite).

4.1.1. La solution de gâchage

La solution de gâchage utilisée pour la préparation des pâtes de Wo-CB est une solution concentrée d'acide orthophosphorique. La littérature ouverte n'indique pas la composition exacte de la solution de gâchage. Néanmoins, d'après Wagh *et al.*, la présence seule d'acide orthophosphorique dans la solution conduit à la formation d'un précipité, sans mener forcément à un matériau cohésif [Wagh, A. S. *et al.*, 2003]. Ces auteurs indiquent également que la présence d'espèces boratées, comme l'acide borique, dans la solution de gâchage permet d'obtenir un matériau durci.

Des brevets font état de la présence dans la solution de cations métalliques comme Al^{3+} , Zn^{2+} ou Mg^{2+} [Semler, 1974; Wu *et al.*, 2000], en proportions massiques comprises entre 2 et 65 % par rapport à la wollastonite. Ces cations auraient un effet retardateur de prise [Colorado, Henry A. *et al.*, 2015]. Une hypothèse est avancée pour expliquer ce retard : l'acidité de la solution de gâchage diminue. En effet, l'aluminium, le zinc et le magnésium sont généralement introduits sous forme métallique. Ainsi,

l'oxydation du métal s'accompagne d'une consommation de protons. Par exemple, dans le cas de l'aluminium : $\text{Al(s)} + 3 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2$. En outre, les cations métalliques pourraient ralentir la précipitation des phosphates de calcium car ils ont une forte affinité pour les anions phosphate et formeraient des complexes en solution [Okamoto *et al.*, 1994].

La littérature disponible à ce sujet reste, cependant, très limitée et de nombreuses questions sont posées concernant le rôle des cations métalliques :

- pourquoi certains cations métalliques sont-ils ajoutés au mélange ?
- quels sont les mécanismes de retard mis en jeu ?
- quelles phases forment-ils dans les ciments hydratés ?
- quelles sont les concentrations optimales ?
- les cations métalliques n'ont-ils qu'un rôle de retardateur ?

4.1.2. La wollastonite

La wollastonite est un silicate de calcium de formule CaSiO_3 . Bien qu'il soit peu abondant (sa production est estimée à 500 000 tonnes en 2013 et elle est produite en Chine, en Inde, aux Etats-Unis, au Mexique et en Finlande [*Mineral Resource of the Month: Wollastonite*, 2014]), c'est un minéral naturel pouvant être formé par deux processus :

- la réaction entre la silice et la calcite selon l'équation bilan suivante : $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ à une température comprise entre 400 et 450°C,
- la cristallisation directe à partir de roches magmatiques.

La wollastonite pure est composée de 48.28% massique de CaO et de 51.72% de SiO_2 . Elle contient souvent des impuretés de fer, manganèse, magnésium, sodium, aluminium, potassium ou strontium dans sa structure en substitution du calcium. La wollastonite pure est de couleur blanche. Les impuretés ont peu d'influence sur les propriétés des formulations si elles restent inférieures à 10 % en masse [Wu *et al.*, 2000].

La wollastonite existe sous différents polymorphes dont les deux plus courants sont la wollastonite-1A et la wollastonite-2M. Elles cristallisent respectivement dans le système triclinique et monoclinique. Les paramètres de maille des deux polymorphes sont répertoriés dans le Tableau 16.

La structure de la wollastonite est caractérisée par des chaînes de 3 tétraèdres de silicates, en torsion selon l'axe (010) (Figure 22) [Ohashi, 1984]. Les chaînes formées par les tétraèdres sont connectées entre elles grâce aux atomes de calcium en coordinence 8. Cette structure confère aux cristaux de wollastonite une forme aciculaire, même après clivage. Ainsi, par la suite, il sera important de déterminer non seulement la distribution granulaire des poudres de wollastonite, mais aussi leur facteur de forme (rapport de la longueur sur la largeur des aiguilles). En effet, ces paramètres impactent les propriétés du ciment formé [Semler, 1974] : des particules de taille plus élevée et de faible surface spécifique se dissolvent plus lentement que des particules plus fines, présentant une surface spécifique élevée. Il en résulte un ciment à prise plus lente, mais dont la résistance mécanique à long terme peut être améliorée.

Tableau 16 : Paramètres cristallographique de la wollastonite [Ohashi, 1984]

Caractéristiques	Wollastonite-1A	Wollastonite-2M
Réseau de Bravais	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P -1	P 2 ₁ /a
a (Å)	7,9258	15,424
b (Å)	7,3202	7,324
c (Å)	7,0653	7,0692
α	90,055°	90°
β	95,217°	95,371°
γ	103,426°	90°
Z	6	12

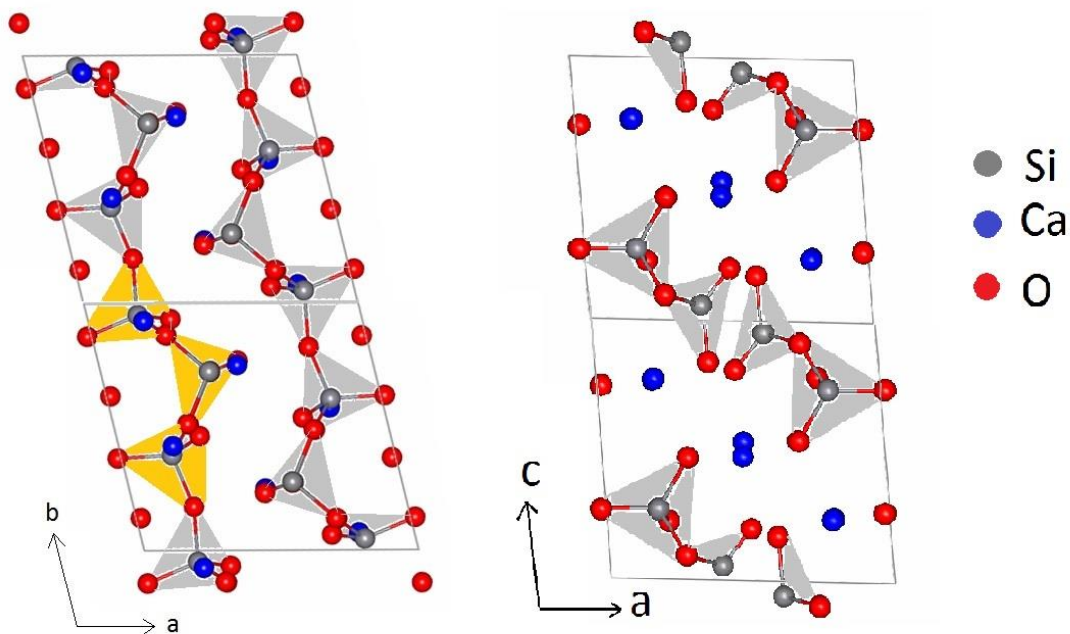
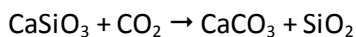


Figure 22 : Structure de la wollastonite-1A

L'utilisation de la wollastonite requiert une certaine vigilance dans le sens où elle est susceptible de «vieillir», si elle est stockée trop longtemps en contact avec l'air. En effet, la wollastonite peut se carbonater pour former de la calcite selon l'équation bilan suivante :



La présence de cette impureté dans la wollastonite aura un impact important sur les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. En contact avec la solution de gâchage acide, la calcite se décarbonate rapidement, relâchant du dioxyde de carbone susceptible d'engendrer de la macroporosité dans le matériau obtenu [Semler, 1974].

Dans la littérature, les formulations de Wo-CB utilisent généralement un liant commercial appelé Vubonite® [Wu *et al.*, 2000]. Il comprend la poudre, composée de wollastonite, et une solution d'acide phosphorique contenant du bore et des cations métalliques, dont ni la nature ni les concentrations ne sont mentionnées.

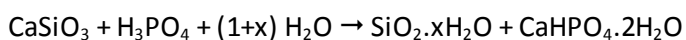
4.2. Hydratation et propriétés

4.2.1. L'hydratation des Wo-CB

Le processus d'hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite dépend principalement de son rapport molaire Ca/P. Le rapport Ca/P théorique de la brushite étant égal à 1, d'autres produits d'hydratation sont susceptibles de se former si le rapport utilisé est différent de 1.

Plusieurs rapports molaires sont étudiés dans la littérature [Mosselmans *et al.*, 2007] et les produits formés sont caractérisés par diffraction des rayons X et RMN du ^{29}Si .

- Lorsque le rapport Ca/P est inférieur à 0,7, la formation de monétite, MCPM et silice amorphe est observée.
- Pour des valeurs comprises entre 0,7 et 1, la brushite précipite en plus des phases précédentes.
- Pour un rapport molaire compris entre 1 et 2,6, les phases caractérisées sont la brushite, de la wollastonite résiduelle, ainsi que la silice amorphe. Elles sont formées selon l'équation bilan suivante :



Lorsque le rapport Ca/P est supérieur à 1, il est à noter que la brushite ne précipite pas directement après le gâchage : un phosphate de calcium amorphe se forme de façon transitoire [Alshaaer *et al.*, 2011a]. En outre, des traces de monétite peuvent être observées du fait de la production de chaleur au cours de l'hydratation, conduisant à la déshydratation de la brushite.

Les Wo-CB sont des ciments à prise rapide, cette dernière pouvant s'effectuer en un temps compris entre 30 [Colorado, H. A. *et al.*, 2011b] et 200 minutes [Mosselmans *et al.*, 2007] selon les réactifs utilisés. Des composés boratés peuvent néanmoins être ajoutés à la solution de gâchage dans le but de retarder la prise [Wu *et al.*, 2000].

Enfin, le pH de la solution interstitielle évolue au cours de l'hydratation : il passe d'une valeur proche de 1 au moment du gâchage à une valeur voisine de 7 après la prise [Alshaaer *et al.*, 2011b].

4.2.2. Propriétés des matériaux durcis

Les résultats présentés dans cette partie sont déterminés sur des pâtes de Wo-CB préparées à partir de wollastonite et d'une solution de gâchage de type Vubonite® (solution contenant des cations métalliques et du bore). Le rapport molaire Ca/P vaut 1,23 et le rapport liquide-solide est égal à 1,25.

➤ La porosité

La porosité des pâtes de ciment Wo-CB est multi-échelle [Alshaaer *et al.*, 2011a] :

- les macropores ($d > 0,1 \mu\text{m}$) représentent 1% du volume poreux total,
- la mésoporosité présente un diamètre moyen de 20 nm (Figure 23).

La porosité totale déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure est de 30% à 48 h.

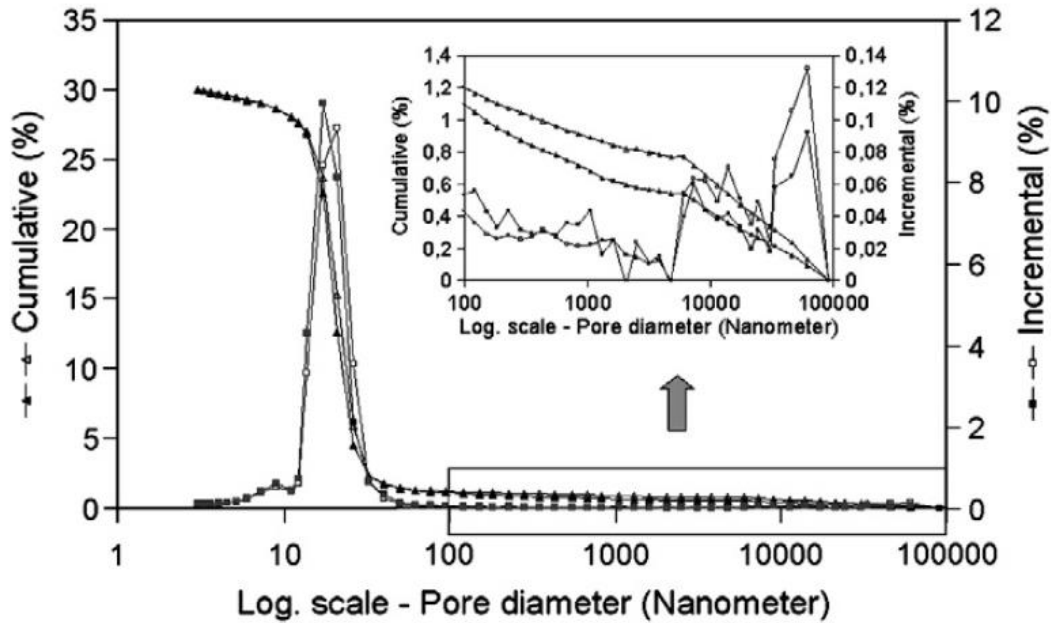


Figure 23 : Distribution en taille de pores d'une pâte de Wo-CB ($l/s = 1,25$; $Ca/P = 1,23$) [Alshaaer *et al.*, 2011a]

➤ La résistance mécanique

Les résistances en compression et en flexion après la prise (à 48 h) valent respectivement 40 MPa et 8 MPa [Alshaaer *et al.*, 2011a]. Ces valeurs sont obtenues pour une porosité totale de 30%. A titre de comparaison, une pâte de ciment Portland avec une porosité équivalente développe une résistance en compression d'environ 50 MPa [Taylor, 1997].

En outre, les résistances mécaniques augmentent au cours du temps. La résistance en compression atteint une valeur de 70 MPa après 20 mois de cure sous air et la résistance en flexion vaut 15 MPa à cette même échéance [Alshaaer *et al.*, 2011a].

4.3. Applications des Wo-CB

Les ciments brushitiques à base de wollastonite sont aujourd'hui principalement commercialisés pour des applications à haute température. Alshaaer a montré qu'il est possible de produire des ciments contenant de la monétite au lieu de la brushite en effectuant une cure hydrothermale après la prise du matériau [Alshaaer *et al.*, 2011b]. La monétite est plus stable à haute température que la brushite, qui se déshydrate entre 80 et 120°C. La cure hydrothermale améliore les résistances mécaniques après une exposition aux hautes températures (jusqu'à 700°C) en diminuant les risques

de fracture. Le matériau ayant subi une cure hydrothermale présente ensuite une meilleure résistance mécanique lorsqu'il est exposé à une température jusqu'à 700°C.

Du fait de leur solution interstitielle faiblement acide, les Wo-CB sont compatibles avec le verre, contrairement aux ciments silico-calciques traditionnels. Il est donc possible de formuler des composites incorporant des fibres de verre [De Bolster *et al.*, 2009] ou des nanotubes de carbone [Colorado, H. A. *et al.*, 2011b] [Colorado, H. A. *et al.*, 2011a]. Ces composites sont mis au point pour des applications requérant des propriétés mécaniques élevées et une bonne résistance au feu.

L'acidité de la solution interstitielle est également un atout lors de la préparation de mousses minérales, pour des applications d'isolation [Wu *et al.*, 2000]. En effet, ces dernières sont obtenues par l'ajout d'un composé carbonaté ($MgCO_3$, $CaCO_3$), se décomposant et formant du CO_2 en milieu acide, qui crée une macroporosité élevée. La taille et la dimension des pores peuvent être contrôlées par l'ajout de tensioactif, comme le stéarate de zinc.

L'hydratation des Wo-CB est également peu sensible aux métaux lourds, contrairement à celle des ciments silico-calciques. Ainsi, des pâtes de ciment incorporant jusqu'à 50% massique d'oxyde de plomb sont décrites dans la littérature [Colorado, H. A. *et al.*, 2012] pour des applications de protection radiologique.

Finalement, les ciments brushitiques à base de wollastonite présentent une bonne adhérence vis-à-vis des céramiques et du béton [Colorado, H.A. *et al.*, 2011]. Ils peuvent donc être utilisés pour des applications de collage.

5. BILAN ET PROBLEMATIQUES DE LA THESE

Il existe de nombreux orthophosphates de calcium, dont certains sont formés par précipitation en milieu aqueux et d'autres à haute température. Chacun d'entre eux est susceptible de se dissoudre dans l'eau, pour libérer ses ions constitutifs. Parmi tous les orthophosphates de calcium, l'hydroxyapatite est le composé le moins soluble à pH faiblement acide, neutre ou basique.

A partir des orthophosphates de calcium, il est possible de former trois types de ciments phosphocalciques : les ciments apatitiques, les ciments octocalciques et les ciments brushitiques. L'analyse bibliographique des formulations existantes pour chacun de ces liants a montré l'intérêt des ciments brushitiques à base de wollastonite pour le conditionnement de déchets acides, du fait de leur prise relativement lente, de leur résistance mécanique plus élevée que pour les autres formulations et de leur coût réduit. La flexibilité structurale de la brushite pourrait offrir des perspectives pour le piégeage de certains cations comme le strontium.

Les ciments brushitiques à base de wollastonite sont préparés à partir d'une poudre constituée principalement de wollastonite et d'une solution d'acide phosphorique pouvant contenir des espèces boratées ainsi que des cations métalliques. La granularité, le facteur de forme, la surface spécifique et le taux d'impureté des poudres sont susceptibles d'influencer les propriétés du matériau formulé. De plus, la composition de la solution de gâchage semble d'une importance capitale. L'effet du bore, des cations métalliques et de la concentration de phosphate reste peu documenté et mal compris.

Les Wo-CB permettent d'obtenir différentes phases minérales selon le rapport molaire Ca/P initial du ciment. S'il est supérieur à 1, de la brushite est formée et s'il est inférieur à 1, les produits obtenus après la prise sont le MCPM et la monétite. Dans tous les cas, il se forme également de la silice amorphe. Néanmoins, les mécanismes d'hydratation ne sont pas détaillés dans la littérature. Les propriétés mécaniques ($R_c = 40$ MPa et $R_f = 8$ MPa à 48 h) et la porosité (30 % à 48 h) des matériaux durcis sont intéressantes pour les applications visées et les résistances mécaniques augmentent au cours du temps (d'un facteur 1,5 entre 48 h et 20 mois).

Cette thèse a donc un double objectif :

- déterminer le processus d'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite et les paramètres l'influençant, notamment en tentant de comprendre le rôle de la composition de la solution de gâchage,
- évaluer le potentiel des ciments brushitiques pour le confinement du strontium.

A travers les expériences réalisées, nous tenterons de répondre aux questions suivantes.

- ❶ Quelle est la séquence d'hydratation d'un ciment brushitique commercial à base de wollastonite ?
- ❷ Comment évolue le matériau après la prise et sous différentes conditions de conservation ?
- ❸ Quelle est l'influence de la composition de la solution de gâchage sur l'hydratation des Wo-CB et sur les propriétés du matériau finalement obtenu ?
- ❹ Quelle est la capacité de piégeage du strontium par les Wo-CB et quels sont les mécanismes mis en jeu ?

CHAPITRE 2

Hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite commercial

CHAPITRE 2 : HYDRATATION D'UN CIMENT BRUSHITIQUE A BASE DE WOLLASTONITE COMMERCIAL

1. PROCOLES EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS BRUSHITIQUES A BASE DE WOLLASTONITE.....	56
1.1. Matières premières et caractérisations des échantillons.....	56
1.1.1. La Fotimine A	56
1.1.2. La Fotimine B.....	57
1.1.3. La préparation des pâtes	58
1.2. Caractérisation des pâtes de ciment	59
1.2.1. Le déroulement de l'hydratation des liants hydrauliques	59
1.2.2. Rhéométrie couplée conductimétrie.....	60
1.2.3. Microcalorimétrie isotherme	61
1.2.4. Prise Vicat.....	62
1.3. Caractérisation de la solution interstitielle.....	62
1.3.1. Analyse de la solution interstitielle.....	62
1.3.2. Mesure de l'acidité par spectroscopie UV-Visible.....	62
1.4. Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie.....	63
1.4.1. Arrêts d'hydratation	63
1.4.2. Diffraction des rayons X.....	64
1.4.3. Analyse thermogravimétrique.....	65
1.4.4. Analyse élémentaire.....	65
1.4.5. Microscopie électronique à balayage.....	66
1.4.6. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ³¹ P et ²⁷ Al	66
2. ÉVOLUTION DE LA PÂTE CIMENTAIRE DANS LES 48 PREMIERES HEURES.....	70
2.1. Évolution l'acidité	70
2.2. Évolution de la minéralogie de la pâte en lien avec ses propriétés rhéologiques, sa conductivité ionique et sa chaleur d'hydratation	70
2.2.1. Étape 1 : de 0 à 5 heures.....	72
2.2.2. Étape 2 : de 5 à 18 heures	76
2.2.3. Étape 3 : de 18 à 27 heures	78
2.2.4. Étape 4 : de 27 à 48 heures	78
2.3. Évolution de la composition de la solution	80
2.4. Bilan	82
3. ÉTUDE DE LA PHASE AMORPHE.....	84
4. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE LA WOLLASTONITE AVEC UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE.....	88
4.1. Présentation du logiciel et construction d'une base de données	89
4.2. Éléments ajoutés à la base de données chess.tdb et vérification de la base de données créée	90

4.3. Modélisation de la réaction de la wollastonite avec une solution d'acide phosphorique concentrée	93
5. BILAN	95

La revue bibliographique présentée dans le chapitre précédent a montré qu'une fois hydratées, les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite sont principalement constituées de brushite et de silice amorphe lorsque le rapport molaire Ca/P est supérieur à 1. En revanche, les processus conduisant à la formation de ces deux phases ne sont pas décrits.

Ce second chapitre est donc consacré à l'étude de l'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite. Il est divisé en quatre parties.

Dans la première section, la composition et la préparation du ciment sont précisées, de même que les protocoles expérimentaux de caractérisation.

Par la suite, l'évolution de l'acidité et de la composition de la solution interstitielle au cours des toutes premières heures de l'hydratation est détaillée. Dans cette seconde partie, l'étude de l'hydratation de la pâte est également présentée, de même que la caractérisation des phases formées au cours des 48 premières heures.

Puis, la troisième section fait l'objet d'une caractérisation approfondie de la phase amorphe.

Enfin, la quatrième partie présente les résultats d'une simulation thermodynamique de la réaction de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique.

OBJECTIFS

- Détailler les différentes étapes de l'hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite
- Préciser les évolutions minéralogiques et chimiques ayant lieu au sein de la pâte au cours des 48 heures suivant le gâchage
- Caractériser la phase amorphe
- Comparer les résultats obtenus à ceux résultant d'une simulation thermodynamique de la réaction de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique

1. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS BRUSHITIQUES A BASE DE WOLLASTONITE

L'objectif de cette partie est de décrire :

- les caractéristiques physico-chimiques des matières premières entrant dans la composition des pâtes de ciment,
- la démarche adoptée et les différentes techniques mises en œuvre pour caractériser ces pâtes.

1.1. Matières premières et caractérisations des échantillons

Le ciment brushitique à base de wollastonite étudié dans cette partie est un ciment commercialisé sous le nom de Fotimine par la société Sulitec. Ce liant est composé d'une poudre, appelée Fotimine A et d'une solution appelée Fotimine B.

Dans ce paragraphe, les deux matières premières sont caractérisées et la préparation des pâtes de ciment est expliquée.

1.1.1. La Fotimine A

Une caractérisation par diffraction des rayons X et par analyse thermogravimétrique de la Fotimine A (Figure 24) révèle qu'elle est principalement composée de wollastonite (CaSiO_3) et contient des traces de quartz (SiO_2) et de calcite (CaCO_3). Cette dernière est mise en évidence par la perte de masse notée autour de 654°C sur le thermogramme, correspondant à sa décarbonatation ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$). La fraction massique de calcite est estimée à $1,6 \pm 0,1 \%$.

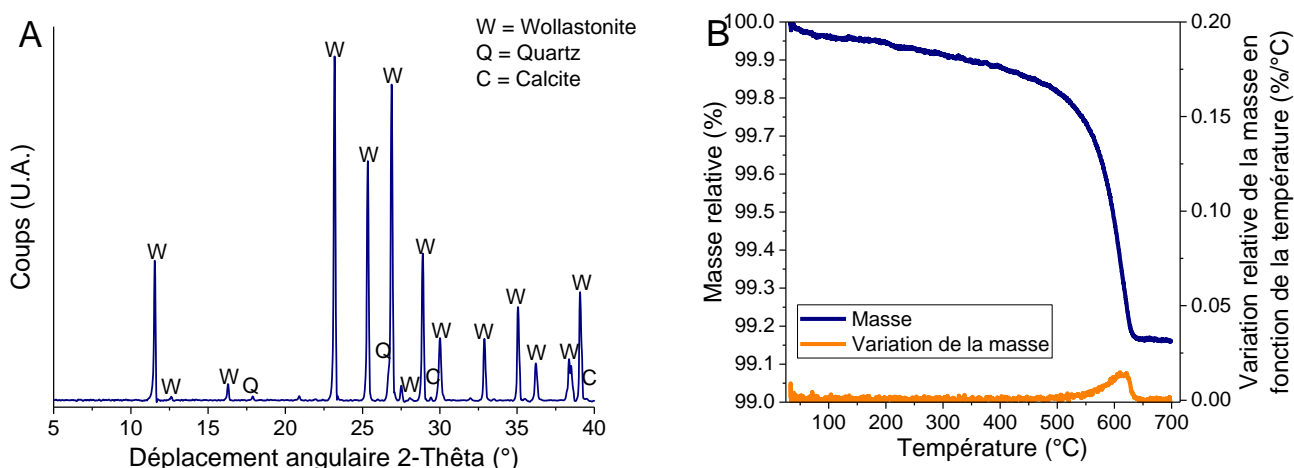


Figure 24 : Caractérisation de la minéralogie de la Fotimine A par (A) DRX (radiation $\text{CuK}\alpha$) et (B) ATG

La granulométrie de la wollastonite influant sur sa vitesse de dissolution et sur les propriétés finales du matériau [Semler, 1974], sa distribution granulaire est déterminée par granulométrie laser en voie

humide après application d'ultra-sons pour casser les agglomérats (Figure 25). Le mode principal est observé pour une taille de 23 μm et les 1^{er}, 5^{ème} et 9^{ème} déciles sont respectivement : $d_{10} = 2,8 \mu\text{m}$; $d_{50} = 15,2 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 48,3 \mu\text{m}$. La surface spécifique de la Fotimine A, déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), vaut $1,2 \pm 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

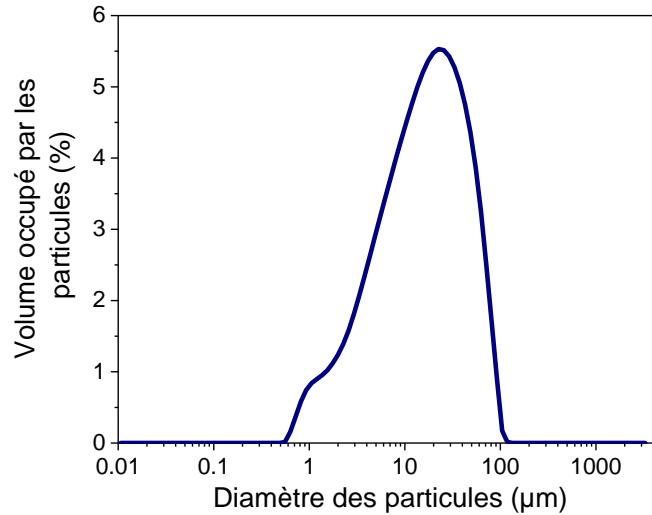


Figure 25 : Distribution granulométrique de la Fotimine A

Les cristaux de wollastonite ont une forme aciculaire (Figure 26). Leur facteur de forme est déterminé par analyse d'images obtenues par microscopie électronique à balayage sur 100 particules de wollastonite. En moyenne il vaut 5 ± 2 .

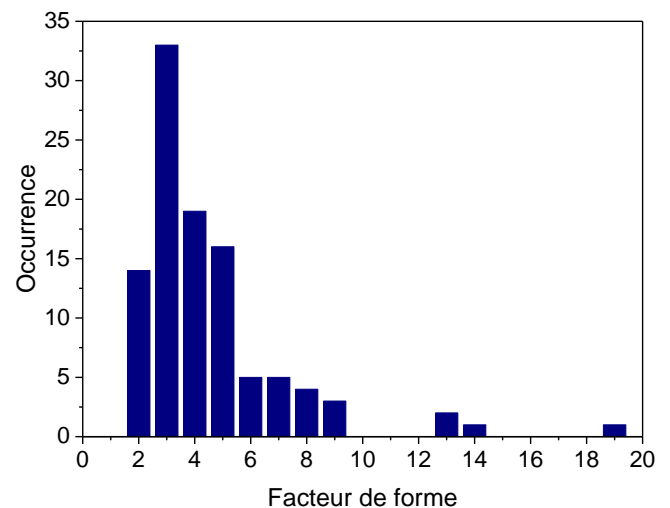
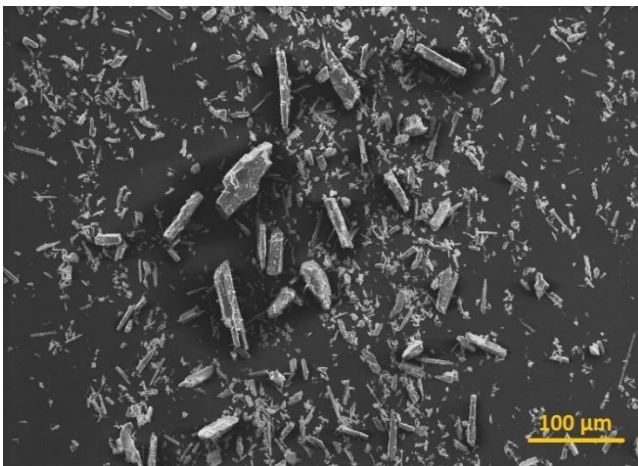


Figure 26 : Morphologie de la Fotimine A observée par MEB (SE ; 15 kV ; 9,7 mm) (à gauche), valeurs du facteur de forme de la Fotimine A (à droite)

1.1.2. La Fotimine B

La composition de la Fotimine B (solution de gâchage) est déterminée par ICP-AES (Tableau 17). La solution est constituée d'acide phosphorique, d'un composé boraté qui est vraisemblablement le

borax, le rapport molaire Na/B de 2 correspondant à celui de ce composé ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), et de cations métalliques (Al^{3+} et Zn^{2+}). Des analyses complémentaires par chromatographie anionique indiquent une absence de chlorures, de nitrates et de sulfates.

En outre, une analyse par COT-métrie et une mesure de l'azote total (par la méthode de chimiluminescence) montrent la présence d'un composé organique. Une analyse complémentaire par spectroscopie infrarouge indique qu'il contient une fonction amine (bande de vibration CO-NH_2 à 1600 cm^{-1} [Colthup *et al.*, 1990]) (Figure 27). Il pourrait s'agir d'un antifongique.

Tableau 17 : Composition de la Fotimine B

ICP-AES					COT & TN	
Al (mol/L)	B (mol/L)	Na (mol/L)	P (mol/L)	Zn (mol/L)	C inorganique (mg.L^{-1})	N total (mg.L^{-1})
$1,6 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,01$	$9,3 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,1$	21 ± 1	$2,2 \pm 0,1$

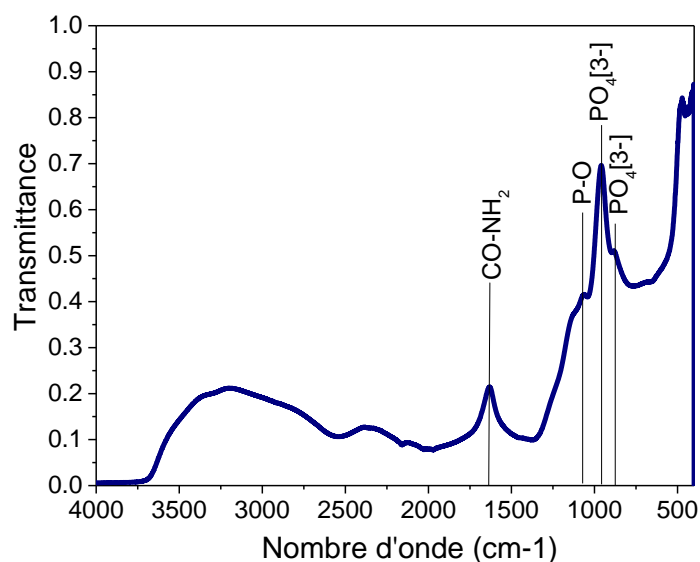


Figure 27 : Spectre IR de la Fotimine B

1.1.3. La préparation des pâtes

Les pâtes de ciment sont préparées en mélangeant les Fotimine A et B en utilisant un rapport massique liquide solide (l/s) égal à 1,25 selon les recommandations du fournisseur. Les matières premières sont mélangées à l'aide d'un agitateur IKA équipé d'une pale de type ancre de 45 mm maintenue en rotation à 250 tours par minute pendant 3 minutes.

Les pâtes de ciment sont ensuite directement introduites dans les dispositifs spécifiques aux différents outils de caractérisation ou sont coulées dans des flacons de 30 mL en polypropylène, qui sont ensuite hermétiquement fermés et stockés à 25°C .

1.2. Caractérisation des pâtes de ciment

1.2.1. Le déroulement de l'hydratation des liants hydrauliques

L'hydratation des liants hydrauliques est décrite par un processus de dissolution-précipitation (Figure 28). Juste après le mélange des matières premières, la solution est tout d'abord sous saturée par rapport aux phases anhydres qui commencent à se dissoudre. La solution devient rapidement sursaturée vis-à-vis des phases hydratées qui précipitent. La consommation des ions de la solution qui en résulte accélère la dissolution des phases anhydres et le processus se poursuit jusqu'à épuisement des réactifs.

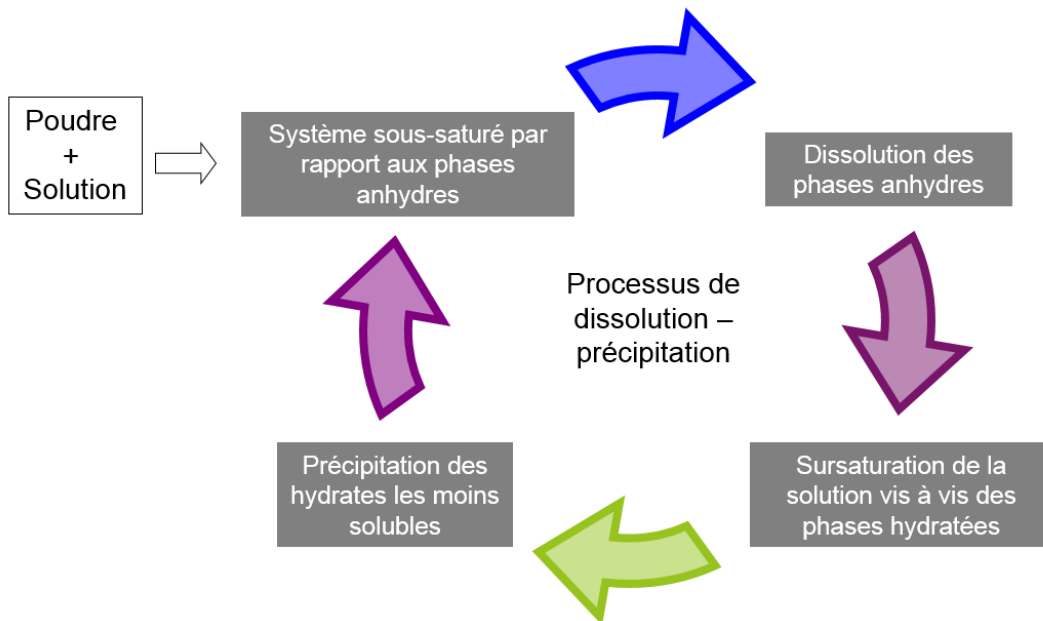


Figure 28 : Processus de dissolution-précipitation

Les processus de dissolution-précipitation peuvent être étudiés avec un large éventail de techniques d'analyse. Par exemple, la dissolution des phases anhydres libère des ions en solution et la précipitation des hydrates provoque une modification de la composition de la solution ainsi qu'une diminution de la mobilité des ions lorsque le matériau se structure : tous ces phénomènes induisent un changement de la conductivité ionique de la solution et peuvent donc être étudiés par conductimétrie. De plus, la dissolution de certaines phases anhydres et la précipitation de certains hydrates sont des phénomènes thermiques, ils peuvent donc être caractérisés par calorimétrie. Enfin, au cours de l'hydratation, des phases hydratées précipitent, conduisant à une consolidation progressive de la pâte et à une augmentation de son module élastique mesurable par rhéométrie dynamique.

Une démarche similaire est donc mise en place pour étudier l'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite.

1.2.2. Rhéométrie couplée conductimétrie

Les propriétés viscoélastiques et la conductivité ionique de la pâte sont mesurées simultanément grâce à une cellule spécialement conçue [Champenois *et al.*, 2013]. L'appareil (Figure 29) comprend une cellule cylindrique en plexiglas (rayon interne de 15 mm, pour un volume total de 70 mL), contenant deux électrodes en acier inoxydable. La cellule est thermostatée à 25°C grâce à une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau de refroidissement. Elle est connectée au conductimètre (Consort C 861) grâce à un canal EC branché sur un câble BNC. Un logiciel spécifique d'acquisition des données de conductivité ionique (Consort Dis Data) est utilisé. La cellule est calibrée à l'aide d'une solution standard de KCl à 12,9 mS.cm⁻¹ à 25°C.

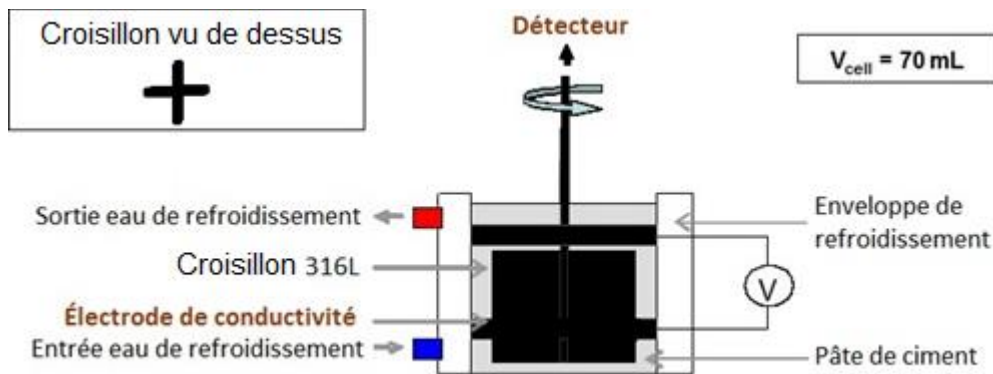


Figure 29 : Cellule de rhéologie couplée conductivité

L'évolution des propriétés viscoélastiques de la pâte est suivie par rhéométrie dynamique oscillatoire grâce à un rhéomètre à contrainte imposée piloté en déformation (AR G2 TA Instrument, USA). Une déformation sinusoïdale (γ) est appliquée à la pâte de ciment à fréquence (ω) constante. La contrainte (σ) résultante est alors mesurée par l'intermédiaire d'un couple et est aussi sinusoïdale avec un déphasage (δ) par rapport à la déformation appliquée.

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

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

Le rapport entre la contrainte et la déformation est alors égal au module de cisaillement complexe G^* , qui est défini par l'équation 3.

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

avec G' le module élastique et G'' le module visqueux.

Une expérience de balayage en déformation est menée à une fréquence de 1 rad.s⁻¹ sur des échantillons de pâtes de ciment avec différents temps d'hydratation (juste après le gâchage, à 10 h, 24 h et 30 h) : les modules G' et G'' restent approximativement constants pour des déformations inférieures à 10⁻³ puis chutent suite à une déstructuration du matériau pour des déformations supérieures (Figure 30). Ainsi, dans le but de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire, les mesures de rhéométrie dynamique sont réalisées en appliquant une déformation d'amplitude 10⁻⁴, à une fréquence de 1 rad.s⁻¹.

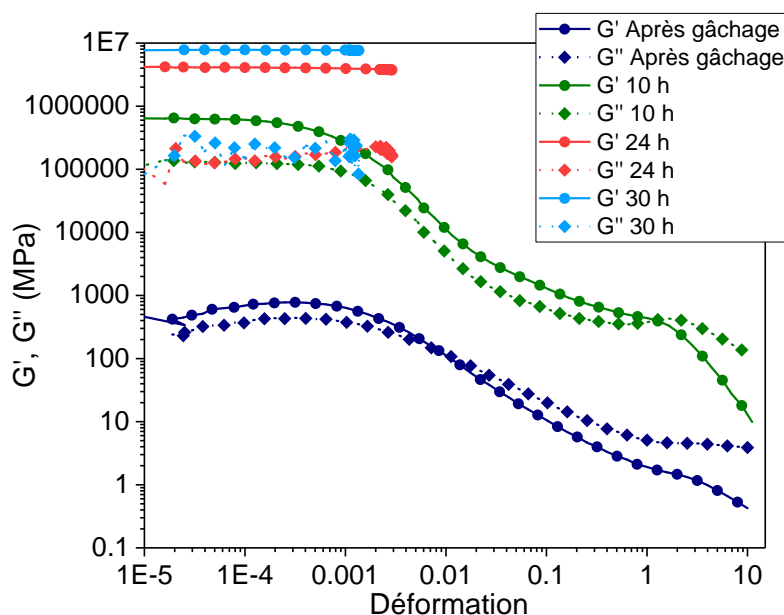


Figure 30 : Balayage en déformation d'échantillons de pâte de Wo-CB à différents stades de l'hydratation

Pour réaliser les expériences, une géométrie de type croisillon (en acier inoxydable, de diamètre 20 mm et de longueur 30 mm) est utilisée. Ce module est choisi pour deux raisons.

- Le même outil peut être utilisé pour réaliser les expériences et pour homogénéiser la pâte avant de commencer la caractérisation en réalisant un pré-cisaillement, ce qui permet d'analyser des matériaux avec le même historique.
- Elle est beaucoup moins sensible à la ségrégation que la géométrie plan-plan classique, tout en permettant d'obtenir des informations rhéologiques similaires sur un grand nombre de matériaux [Choplin *et al.*, 1996].

Le croisillon n'étant pas une géométrie classique, il est nécessaire de le calibrer afin de déterminer ses paramètres géométriques. La calibration s'effectue dans une huile standard (S6300, 1,41 Pa.s à 25°C, PSL) et dans un fluide non-newtonien (eau + 0,5 % de Xanthane à 25°C) [Aït-Kadi *et al.*, 2002].

1.2.3. Microcalorimétrie isotherme

L'hydratation des pâtes de ciment est étudiée par microcalorimétrie isotherme à 25°C grâce à un microcalorimètre TAM AIR. Les capacités calorifiques de la solution de gâchage et du ciment sont respectivement prises égales à 3,76 J.°C⁻¹.g⁻¹ (la solution de Fotimine B est assimilée à de l'eau partiellement liée) et 0,75 J.°C⁻¹.g⁻¹ (norme EN 196-9). La préparation de la pâte de ciment est effectuée en dehors de l'appareil. Environ 2,5 g de pâte sont ensuite introduits dans une ampoule en verre, avant scellement, puis descendus dans l'un des puits du calorimètre. Une référence constituée d'eau est également préparée (la masse d'eau est ajustée de façon à obtenir la même capacité calorifique que l'échantillon de pâte de ciment). La comparaison de la puissance thermique à extraire des deux échantillons pour maintenir l'isothermie de l'ensemble permet de connaître la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par les réactions d'hydratation du ciment. L'introduction des échantillons

perturbe la mesure des flux de chaleur pendant 30 min environ (ouverture des puits, frottements liés à la descente des flacons dans les puits...). Les premiers instants de l'hydratation ne peuvent donc pas être étudiés avec ce protocole.

1.2.4. Prise Vicat

Le temps de prise est mesuré par la méthode de la prise Vicat, en accord avec la norme européenne EN 196-3. Le prisomètre Vicat est composé d'une tige mobile verticale pesant 300g et prolongée d'une aiguille de section 1 mm². Le principe est que l'aiguille s'enfonce par gravité à intervalles de temps réguliers (ici toutes les 30 min) dans un moule (hauteur 40 mm) contenant l'enrobé frais. Le temps de début de prise est le temps au bout duquel l'aiguille ne transperce plus l'échantillon que de 39 mm ± 0,5 mm. Le temps de fin de prise est défini par le temps au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5 mm dans le matériau. Pour éviter la dessiccation de la pâte au cours de la prise, une couche d'huile de vaseline est déposée à sa surface avant de commencer l'expérience. De l'huile est utilisée en remplacement de l'eau dans ce cas précis, car la présence d'eau retarde de manière importante la prise des pâtes de Wo-CB. Ce retard est probablement dû à une diminution de l'acidité de la solution par dilution. La présence d'huile ne semble pas influencer la prise du ciment car les échantillons recouverts d'huile ont un temps de prise similaire à celui des échantillons stockés dans des pots de polypropylène hermétiquement fermés à 25°C.

1.3. Caractérisation de la solution interstitielle

1.3.1. Analyse de la solution interstitielle

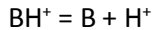
Au cours des sept premières heures d'hydratation, la solution interstitielle peut être extraite des pâtes de ciment en réalisant une compaction d'environ 20g d'échantillon à 34 MPa grâce à une presse mécanique RETSCH PP25.

La composition élémentaire de la solution est ensuite analysée par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES) (THERMOFISHER ICAP 3600 Duo). L'ICP-AES est préalablement calibrée avec des étalons externes (solutions de Al, B, Ca, Na, P, Si et Zn) et avec reconstitution de matrice. Les échantillons sont éventuellement dilués dans une solution d'acide nitrique à 2% avant leur analyse. L'incertitude sur les mesures par ICP-AES est de 5%.

1.3.2. Mesure de l'acidité par spectroscopie UV-Visible

Les solutions extraites, très concentrées en acide phosphorique, présentent une forte acidité. Ainsi, leur pH ne peut pas être mesuré directement par les méthodes de pH-métrie usuelles. La fonction

d'acidité H_0 , développée par Hammett [Hammett, 1928], permet de mesurer quantitativement l'acidité d'une solution à partir de l'équilibre d'ionisation d'un indicateur au sens de Brønsted-Lowry.



La fonction d'acidité est ensuite définie comme suit (Eq.4) :

$$H_0 = pK_{BH} + \log\left(\frac{C_B}{C_{BH}}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

Le rapport des concentrations entre les formes protonées (C_{BH}) et déprotonées (C_B) peut alors être déterminé par différentes techniques (pression de vapeur [Elmore *et al.*, 1946], électrochimie [Louis *et al.*, 1984], mesures spectroscopiques [Arnett *et al.*, 1966; Lee *et al.*, 1964; Paul *et al.*, 1957; Vinnick, 1966]). Dans cette étude, il a été choisi de déterminer ce ratio par spectroscopie UV-Visible. La 4-chloro-2-nitroaniline est sélectionnée comme indicatrice d'acidité pour deux raisons :

- son pK_{BH} vaut -0,89 à 19°C et se trouve donc dans la gamme d'intérêt pour les solutions à étudier,
- il a déjà été utilisé pour déterminer la fonction d'acidité de solutions d'acide phosphorique [Heibronner *et al.*, 1949].

La concentration d'indicateur est fixée à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (après optimisation cf. Annexe A). Le spectre est enregistré 30 minutes après le mélange de l'indicateur et de la solution (dans le but d'atteindre l'équilibre) et les valeurs d'absorbance sont mesurées à une longueur d'onde de 432 nm en utilisant un spectrophotomètre Genesis 10S UV-Vis (Thermo scientific). La fonction d'acidité est ensuite calculée en utilisant l'équation 5, où A_{432}^x est l'absorbance à 432 nm de la solution x et A_{432}^0 est l'absorbance à 432 nm d'une solution dans laquelle l'indicateur est totalement déprotoné.

$$H_0 = -0,89 + \log\left(\frac{A_{432}^x}{A_{432}^0 - A_{432}^x}\right) \quad (\text{Eq.5})$$

1.4. Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie

1.4.1. Arrêts d'hydratation

Dans le but d'étudier la fraction solide des pâtes de ciment, des arrêts d'hydratation sont réalisés par la méthode du déplacement de solvant [Zhang *et al.*, 2011]. Pour cela, les pâtes sont broyées dans l'isopropanol, puis filtrées sous vide et lavées à trois reprises à l'isopropanol. Une fois cette opération effectuée, les poudres sont placées en étuve à 38°C pendant 24 heures afin d'évaporer l'alcool résiduel. Cette méthode de séchage n'altère pas la microstructure des pâtes de ciment quelle que soit l'échéance de l'hydratation. La Figure 31 compare par exemple, des diffractogrammes de pâtes de ciment âgées de 30h et ayant subi ou non le séchage. Le même assemblage minéralogique est observé dans les deux cas. Des arrêts d'hydratation sur des morceaux de pâte de ciment sont également réalisés en les plongeant dans l'isopropanol pendant au moins 30 minutes, puis en les plaçant dans une étuve à 38°C pendant 7 jours. Les poudres et morceaux sont ensuite stockés dans des flacons hermétiquement fermés, à l'abri de l'humidité.

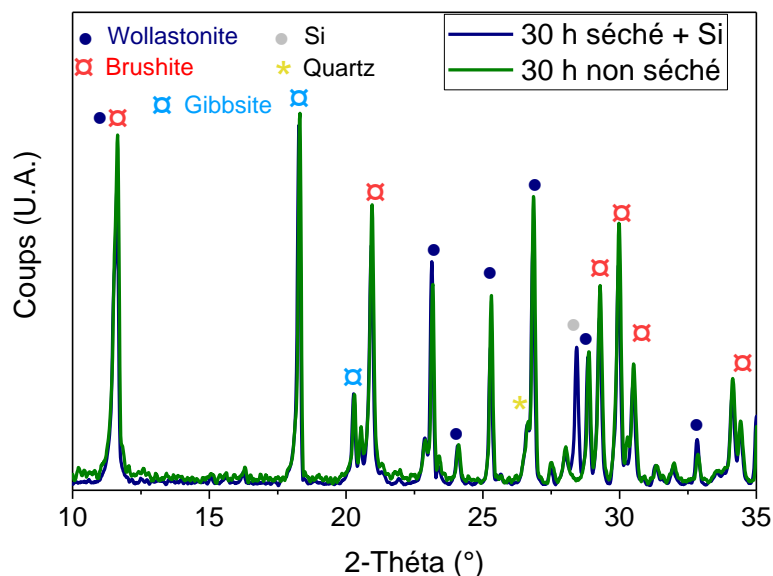


Figure 31 : Diffractogrammes d'échantillons âgés de 30 h séchés ou non

1.4.2. Diffraction des rayons X

Les phases cristallines sont analysées par diffraction des rayons X (DRX).

Deux configurations sont utilisées afin de réaliser ces analyses : une configuration classique de Bragg-Brentano pour les analyses de routine en réflexion, et une configuration de Debye-Scherrer pour les analyses quantitatives en transmission. En effet, les cristaux observés dans les ciments brushitiques se trouvent sous la forme de plaquettes ou d'aiguilles (cf. Chapitre 1). Ils possèdent une forte orientation préférentielle qui n'est pas corrigée dans une configuration de type Bragg-Brentano.

Dans les deux cas, le diffractomètre utilisé est un PANALYTICALX'PERT PRO, utilisant un générateur de rayons X Philips PW3040/60 muni d'une anticathode de cuivre ($K\alpha = 1,5456$ keV), générant les rayons X à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Le détecteur est un X'Celerator.

Pour les analyses de routine, l'acquisition est réalisée sur une plage de déplacements angulaires 2-Thêta de 5° à 70°, avec un pas de 0,017°, pour une durée d'acquisition de 42 min.

Pour les analyses quantitatives, les données sont acquises sur une plage de déplacements angulaires 2-Thêta de 5° à 120°, avec un pas de 0,017°, pour une durée d'acquisition de 7 heures. Les analyses sont réalisées sur des poudres finement broyées et tamisées à refus nul à 80 μm . Un étalon interne, le silicium, est mélangé intimement avec l'échantillon dans un rapport massique Si/échantillon de 10%. Les poudres sont ensuite introduites dans des tubes de Lindeman de 0,7 mm de diamètre.

Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Eva 12.0.

Les données recueillies suite aux expériences sur le montage en transmission sont affinées par la méthode Rietveld en utilisant la suite de logiciels Fullprof_suite [Frontera *et al.*, 2003]. Les numéros des fiches ICDS utilisées pour réaliser l'affinement par la méthode de Rietveld sont donnés dans l'annexe B. Un diffractogramme du silicium est également 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.

1.4.3. Analyse thermogravimétrique

La dégradation thermique de la phase solide des pâtes de ciment est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). L'appareil utilisé est un METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+, équipé d'un passeur d'échantillons. Cette analyse est effectuée sur des poudres préalablement broyées (après avoir effectué un arrêt d'hydratation) puis pesées dans des creusets en alumine de 30 μ L. Les thermogrammes sont acquis entre 25 et 700°C, avec une rampe de 2°C.min⁻¹. L'appareil est placé sous un flux d'azote de débit égal à 50 mL.min⁻¹.

1.4.4. Analyse élémentaire

L'analyse Rietveld permet d'obtenir le pourcentage massique de chaque phase cristalline et du total de phases amorphes. Il est donc nécessaire de connaître la masse totale de la fraction solide pour calculer la quantité de chaque phase au cours du temps. Or, les réactions mises en jeu au cours de l'hydratation de la wollastonite ne consomment pas seulement l'eau de la solution interstitielle mais également des espèces dissoutes en solution (phosphates, aluminium, zinc, etc.). Contrairement aux ciments silico-calciques, le gain de masse de la fraction solide du matériau à un temps d'hydratation donné ne peut pas être simplement calculé en ajoutant à la masse de solide initial la quantité d'eau liée déterminée par ATG. Une analyse élémentaire quantitative est nécessaire pour déterminer le gain de masse de la phase solide, et ainsi déterminer la masse de la wollastonite résiduelle et des produits formés. Pour cela, une dissolution totale des poudres est effectuée.

La dissolution totale est réalisée par fusion alcaline en utilisant le métaborate de lithium pour quantifier les éléments Ca, Al, Zn, Na, P et Si et en utilisant le carbonate de sodium pour quantifier le bore. Avec le métaborate de lithium, la fusion est réalisée à 950°C avec un rapport massique échantillon/métaborate de 0,25. Après dissolution, la pâte obtenue est solubilisée dans une solution de HCl à 20% massique. Les analyses avec le carbonate de sodium sont réalisées par le LERM selon un protocole non communiqué. Par la suite, les échantillons sont analysés par ICP-AES.

L'analyse de la phase liquide jusqu'à 7 h d'hydratation (cf. § 3.2.) montre que la concentration en silicium dans la phase liquide est très faible (inférieure à 2 mmol.L⁻¹). Ainsi, il est postulé que le silicium est uniquement présent dans la phase solide au cours de l'hydratation (sous forme de silice amorphe, de quartz ou sous forme de wollastonite). Selon la loi de conservation de la masse (Eq.6), la masse totale de silicium dans la phase solide (m_{Si}^{solide}) est supposée égale à la masse initiale de silicium (m_{Si}^{ini}) (présent dans la wollastonite et le quartz).

$$m_{Si}^{ini} = m_{Si}^{liquide} + m_{Si}^{solide} = m_{Si}^{solide} \quad (\text{Eq.6})$$

avec $m_{Si}^{liquide}$ la masse de Si dans la phase liquide, qui est négligée.

Ainsi, la masse totale de solide à un instant t est calculée grâce à l'équation 7.

$$m(\text{Solide})_t = \frac{m_{Si}^{\text{solide},t}}{\text{wt.}\%(Si)_{\text{solide},t}} = \frac{m_{Si}^{\text{ini}}}{\text{wt.}\%(Si)_{\text{solide},t}} \quad (\text{Eq.7})$$

avec $m_{Si}^{\text{solide},t}$ la masse de silicium dans le solide à un instant t , $\text{wt.}\%(Si)_{\text{solide},t}$ le pourcentage massique de silicium à un instant t déterminé par ICP-AES.

Connaissant la masse de solide au cours de l'hydratation et le pourcentage massique de chaque phase déterminé par analyse Rietveld, il est ainsi possible de calculer la masse de chaque phase pour un temps d'hydratation donné.

1.4.5. Microscopie électronique à balayage

L'évolution de la microstructure est observée par microscopie électronique à balayage (FEI Inspect S50, intensité du courant de sonde 50 nA, mode *high vacuum*, tension d'accélération 15 kV et distance de travail 9,7 mm). Deux types d'analyses sont réalisés : l'observation de fractures et la cartographie élémentaire sur sections polies.

L'observation de fracture est réalisée avec un détecteur d'électrons secondaires. Les échantillons préalablement séchés sont fixés sur un plot, puis métallisés au platine, avant d'être observés.

Les cartographies élémentaires sont réalisées sur sections polies. Les échantillons sont imprégnés dans une résine époxy (EPO-TEK 301), puis sont polis sous éthanol avec différentes granulométries (jusqu'à 1 μm sur pâte diamantée). Les sections polies sont ensuite métallisées au carbone (elles ne peuvent être métallisées au platine car il y a recouvrement de la raie M_α du platine avec la raie K_α du phosphore sur un spectre EDS). Les rapports Ca/P, Al/P et Zn/P des échantillons hydratés sont déterminés par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (détecteur EDS : BRUKER X-Flash SDD 10 mm^2 , analyses à 60 kcps). Le détecteur EDS est calibré avec des étalons de jadéite pour Na, d'alumine pour Al, de zinc métallique pour Zn, de GaP pour P et de wollastonite pour Ca et Si. En outre, le facteur du système (SF) est mesuré régulièrement sur un étalon de cuivre. Les rapports précédemment mentionnés sont calculés à partir d'une analyse statistique sur 20 à 30 points de mesure. Les images sont acquises grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE).

1.4.6. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{31}P et ^{27}Al

Les expériences de RMN (principe détaillé dans l'annexe C) sont réalisées sur un spectromètre VARIAN VNMRS 600 MHz (14.1 T), en utilisant une sonde de 3.2 mm T3 MAS (Magic Angle Spinning), avec un rotor en ZrO_2 , en rotation à 20 kHz.

➤ Le noyau aluminium (^{27}Al)

Le noyau ^{27}Al est un noyau quadropolaire, de spin 5/2. Il a une abondance naturelle de 100 %. Sa fréquence de résonance est de 11,09 $\text{MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ et son rapport gyromagnétique vaut $6,97\cdot 10^{-7} \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (NMR Frequency table Brucker). Dans les conditions expérimentales du spectromètre utilisé, la

fréquence de résonance du ^{27}Al de 156,30 MHz. Le déplacement chimique des raies de l'aluminium est défini par rapport à une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Son déplacement chimique est considéré égal à 0 ppm.

Pour les spectres ^{27}Al , le temps de recyclage est de 1s, et une impulsion de 15° est réalisée en 1 μs .

Le déplacement chimique des pics de l'aluminium dépend de son environnement. L'aluminium peut être en trois coordinences différentes : 4, 5 ou 6. La coordinance de l'aluminium, ainsi que les groupements qui l'entourent permettent de constituer une base de données de déplacements chimiques pour cette espèce (Figure 32).

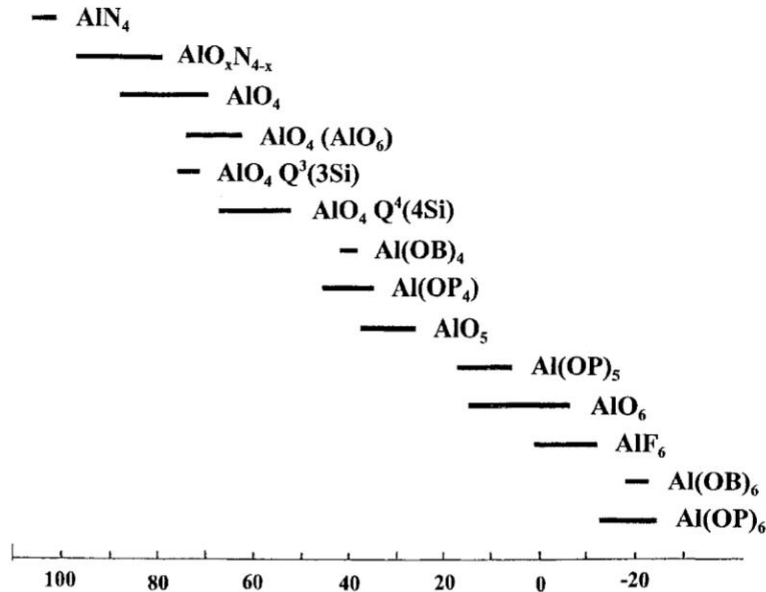


Figure 32 : Déplacements chimiques de l'aluminium [Mackenzie et al., 2002]

➤ Le noyau phosphore (^{31}P)

Le noyau ^{31}P est un noyau dipolaire, de spin $\frac{1}{2}$. Il a une abondance naturelle de 100%. Sa fréquence de résonance est de 17,23 $\text{MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ et son rapport gyromagnétique vaut $10,8\cdot 10^{-7} \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (NMR Frequency table Bruker). Dans les conditions expérimentales du spectromètre utilisé, la fréquence de résonance du ^{31}P est de 242,8 MHz. Les déplacements chimiques du phosphore sont calibrés avec une référence secondaire de K_2HPO_4 à 4,1 ppm (la référence primaire étant H_3PO_4 85% à 0 ppm).

Le temps de recyclage des spectres ^{31}P est de 240 s et une impulsion de 90° est réalisée en 3 μs . Des essais ont été effectués dans le but de déterminer le temps de recyclage optimal pour les noyaux phosphore. Le temps de relaxation des phases amorphes est bien respecté à partir de 10 s. En revanche, le temps de recyclage des phases cristallines est beaucoup plus long : les pics ne sont pas visibles avec un temps de relaxation de 10s, mais le sont à 240 s. Notons, néanmoins, que même si les pics des phases cristallines sont visibles, nous ne pouvons pas considérer ces spectres comme quantitatifs, le temps de recyclage des phases cristallines phosphatées étant beaucoup plus important [Legrand et al., 2009] (autour de 1000 s).

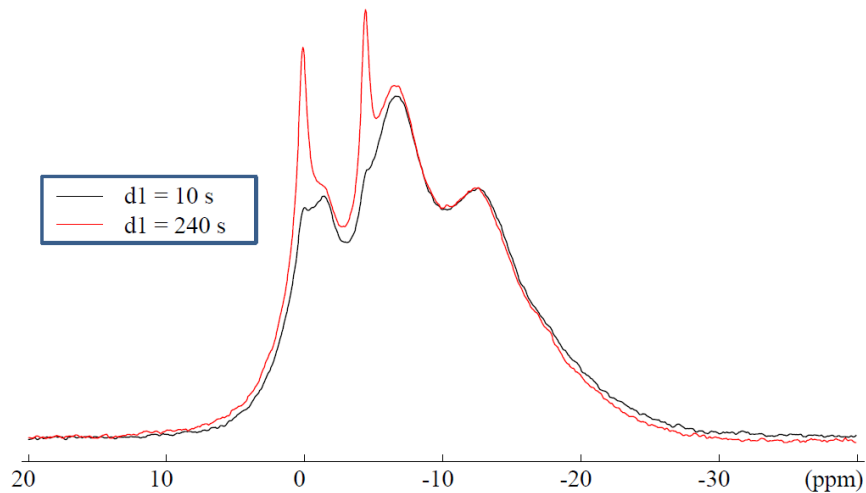


Figure 33 : Effet du temps de recyclage sur le spectre ^{31}P d'un échantillon de pâte de ciment âgé de 30 min

Le déplacement chimique des pics du phosphore dépend également de son environnement. L'introduction d'un cation dans le composé vitreux $v\text{-P}_2\text{O}_5$ dépolymérise le réseau en rompant les liaisons P-O-P et augmente donc le nombre d'oxygènes non pontants (la charge de l'oxygène est compensée par celle du cation). On distingue quatre types de tétraèdres PO_4 en fonction de leurs connectivités. Ces tétraèdres sont décrits selon la terminologie Q_n , où n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdre PO_4 , schématisée sur Figure 34. L'oxygène pontant répartit ses deux charges sur chacun des tétraèdres qu'il a en commun. Il apporte ainsi une charge négative par tétraèdre. Chacun des oxygènes non pontants apporte deux charges négatives au tétraèdre. Enfin l'atome de phosphore apporte cinq charges positives qui ne pourront pas, sauf pour l'unité Q_3 , compenser toutes les charges négatives. Quatre charges positives viennent compenser une charge négative d'un atome d'oxygène et la cinquième se répartit sur les liaisons P-O schématisées par des traits en pointillés sur la Figure 34. Nous pouvons alors en déduire la charge moyenne portée par chacun des oxygènes non pontants, par exemple pour Q_1 : $(-(3 \cdot 2 + 1) + 5) / 3 = -0,66$.

	Q_3	Q_2	Q_1	Q_0
Charge apportée par l'atome P	+5	+5	+5	+5
Charge apportée par les atomes O	-5	-6	-7	-8
Charge totale du tétraèdre Q_n	0	-1	-2	-3

Figure 34 : Notation Q_n

La notation Q_n est utilisée pour décrire les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore. Le spectre RMN est dominé par le tenseur de déplacement chimique qui traduit la géométrie et le nombre d'oxygènes pontants et non pontants des différentes unités Q_n . Les gammes

de déplacement chimique isotrope des différentes espèces Q_n dans les verres de phosphates sont rappelées sur la Figure 35. Comme dans les silicates, le déplacement chimique augmente à mesure que le nombre d'oxygènes non pontants augmente. De plus, cette technique permet une mesure quantitative des proportions des différentes espèces Q_n présentes dans un verre.

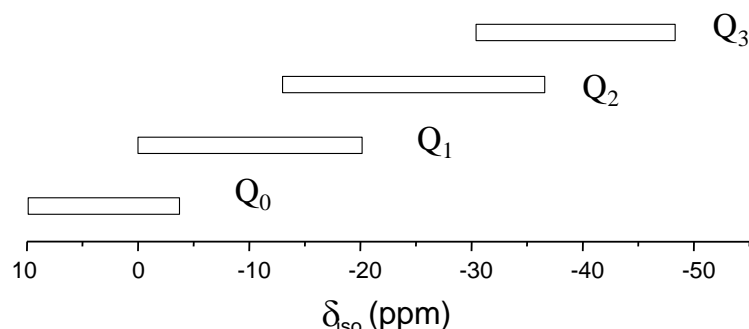


Figure 35 : Déplacements chimiques isotropes dans les verres de phosphates. Les déplacements sont référencés par rapport à une solution à 85% de H_3PO_4

➤ Les séquences RMN

Des expériences de RMN 1D et 2D sont réalisées selon des séquences détaillées en annexe D, pour obtenir des informations sur l'environnement des noyaux ^{31}P et ^{27}Al dans les pâtes de ciment (Tableau 18).

Tableau 18 : Récapitulatif des essais de RMN

Séquence	Type de spectre	Type d'interaction	Information structurale attendue
OP (One Pulse) ^{31}P	1D ^{31}P	Déplacement chimique	Environnement des ^{31}P et connectivité
OP (One Pulse) ^{27}Al	1D ^{27}Al	Déplacement chimique	Environnement des ^{27}Al et coordinance
INADEQUATE ^{31}P	1D ^{31}P	Couplage J entre les noyaux phosphore : couplage spin-spin via les électrons de liaison	Présence de liaison P-O-P dans la phase amorphe
REDOR ^{27}Al { ^{31}P }	1D ^{27}Al	Couplage dipolaire entre l'aluminium et le phosphore : couplage entre spins voisins	Proximité spatiale entre ^{27}Al et ^{31}P
HETCOR $^{31}P/^{1}H$	2D $^{31}P/^{1}H$	Couplage dipolaire entre le proton et le phosphore : couplage entre spins voisins	Proximité spatiale entre ^{31}P et ^{1}H

Notons que les décompositions des spectres sont réalisées avec le logiciel DM-Fit [Massiot *et al.*, 2001]. Elles sont détaillées dans l'annexe E. De plus, il est important de préciser que les spectres représentés sur les figures ne sont pas normalisés.

2. ÉVOLUTION DE LA PÂTE CIMENTAIRE DANS LES 48 PREMIERES HEURES

L'objectif de cette partie est d'étudier le processus d'hydratation du Wo-CB commercial présenté dans la première partie. Dans un premier temps, une étude de l'acidité de la solution interstitielle est menée. La structuration de la pâte et l'évolution de son assemblage minéralogique sont ensuite caractérisés. Enfin, la composition des solutions interstitielles est étudiée.

2.1. Évolution l'acidité

La solution interstitielle des pâtes de ciment âgées de moins de 7 h a été extraite dans le but d'analyser son acidité. Après 7h d'hydratation, la solution est trop visqueuse et ne peut être séparée de la phase solide. Aussi, les analyses suivantes ne concernent que les 7 premières heures d'hydratation.

L'évolution de la fonction d'acidité au cours des 7 premières heures d'hydratation est présentée sur la Figure 36. Les valeurs de H_0 augmentent au cours de cette période, signifiant que la solution devient moins acide avec le temps. Cette diminution de l'acidité peut être expliquée par la dissolution progressive de la wollastonite, qui consomme des protons de la solution selon l'équation bilan 8.

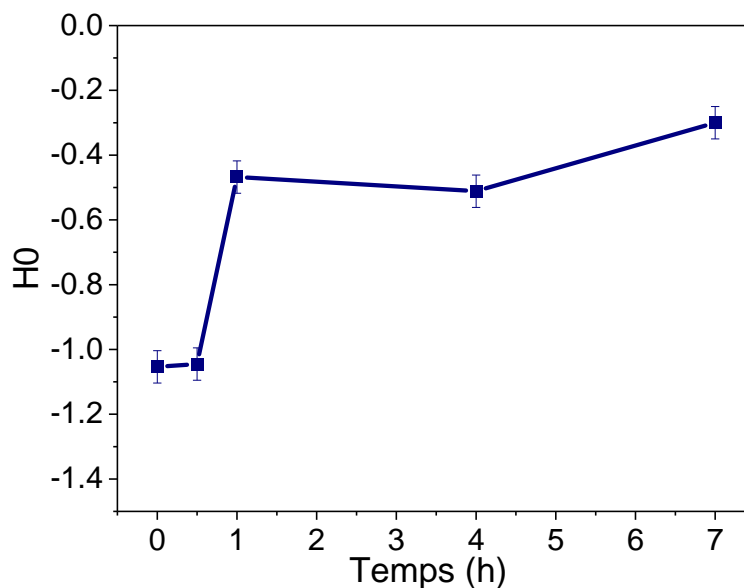
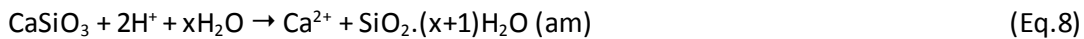


Figure 36 : Évolution de la fonction d'acidité de la solution interstitielle

2.2. Évolution de la minéralogie de la pâte en lien avec ses propriétés rhéologiques, sa conductivité ionique et sa chaleur d'hydratation

L'hydratation des pâtes de ciment est étudiée grâce à un ensemble de techniques de caractérisation (décrites dans le § 1.). La Figure 37 présente l'évolution des propriétés viscoélastiques, de la chaleur

d'hydratation et de la conductivité ionique de la pâte pendant les 48 h qui suivent le gâchage. Les temps de début et fin de prise sont également renseignés sur cette figure.

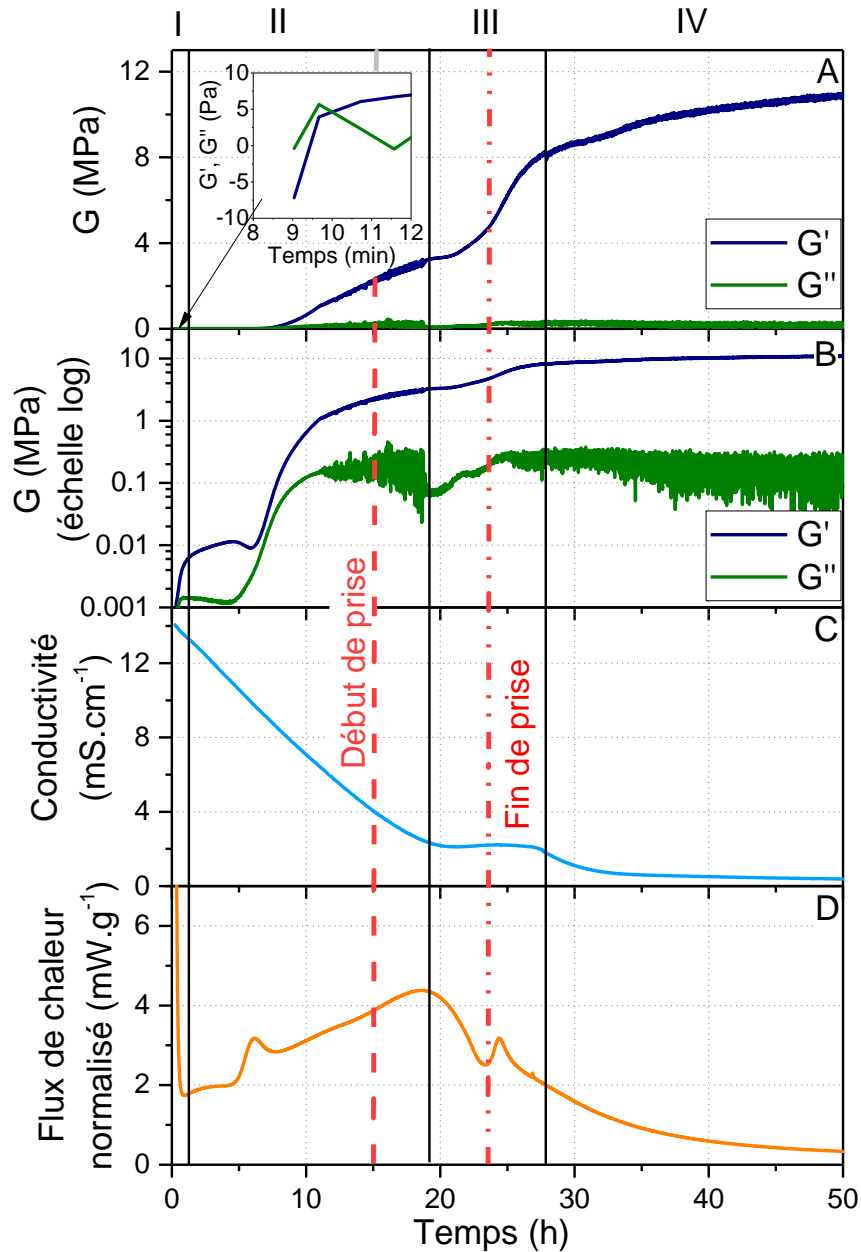


Figure 37 : Évolution des modules élastique et visqueux (A : échelle linéaire, B : échelle logarithmique), de la conductivité ionique (C) et du flux de chaleur normalisé (D) par rapport à la masse initiale de wollastonite

La minéralogie de la fraction solide des pâtes de ciment est également déterminée au cours de l'hydratation (Figure 38-a). La quantification des phases présentes est réalisée par analyse Rietveld et analyse chimique totale du solide (Figure 38-b). Pour information, des exemples de diffractogrammes simulés par la méthode de Rietveld sont donnés dans l'annexe F (pour un échantillon de 7 h et un échantillon de 48 h).

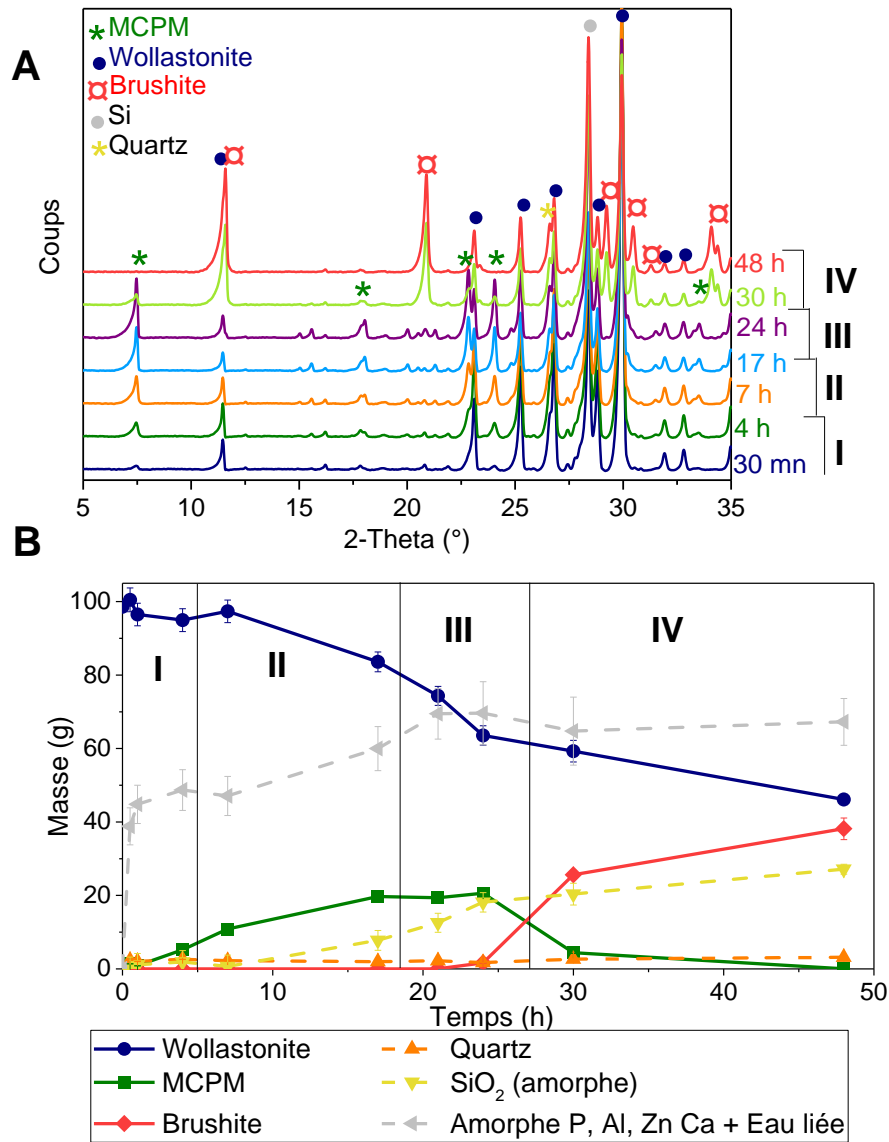


Figure 38 : Diffractogrammes des rayons X (A) et évolution de la masse de chaque phase au cours de l'hydratation (B) (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)

Les mesures rhéologiques permettent de définir un processus en 4 étapes, détaillé dans la suite.

2.2.1. Étape 1 : de 0 à 5 heures

Entre 0 et 5 h, les modules élastiques et visqueux augmentent une première fois, de manière peu prononcée et atteignent un plateau (Figure 37). Initialement, le module visqueux est supérieur au module élastique, ce qui témoigne d'un comportement liquide de la pâte. Cependant, le module élastique augmente rapidement et devient supérieur au module visqueux seulement quelques minutes après le gâchage. Ce phénomène indique la transformation d'une suspension de grains de ciment dans une solution en un réseau ayant les caractéristiques d'un solide (Figure 39). Notons néanmoins que même si la pâte possède une certaine cohésion après le gâchage, elle reste fluide en appliquant une légère sollicitation mécanique.

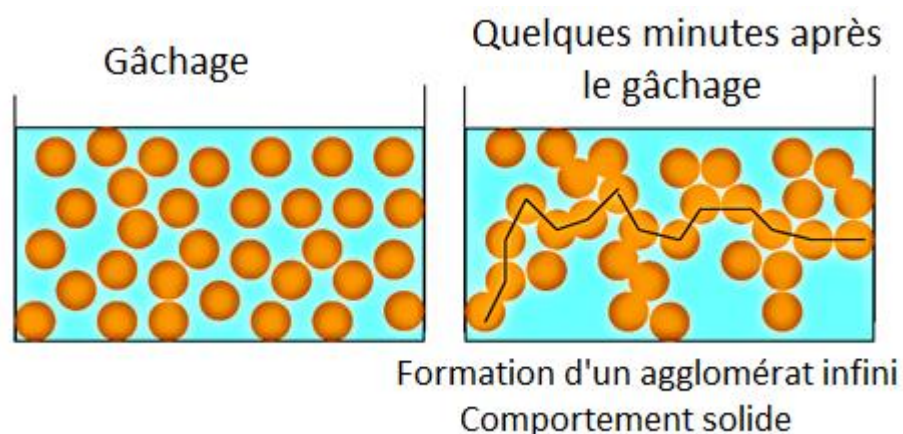


Figure 39 : Comportement de la pâte de ciment dans les premières minutes suivant le gâchage [Gaboriaud et al., 2002]

Au cours de cette première étape, la conductivité ionique commence à décroître. Ce comportement peut être expliqué par la diminution de l'acidité de la solution interstitielle et par la précipitation des premiers hydrates. D'un point de vue thermique, les premières minutes sont caractérisées par la présence d'un pic de chaleur intense pouvant provenir de différents facteurs :

- le début de la dissolution exothermique de la wollastonite (Tableau 19),
- mais également des frottements dus à l'introduction de l'ampoule dans le puits du calorimètre, qui biaisent le signal pendant 30 à 45 min et le rendent inexploitable.

Tableau 19 : Enthalpies de réactions pouvant être mises en jeu au cours de l'hydratation du ciment Sulitec [Helgeson et al., 1978; Vieillard et al., 1984]

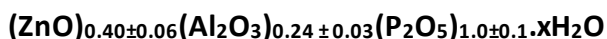
Nom	Équation de réaction	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
Dissolution de la wollastonite	$\text{CaSiO}_3 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4$	-88,20
Précipitation du MCPM	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-4,36
Précipitation de la brushite	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-0,77
Conversion MCPM → brushite	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	3,59

Les diffractogrammes des rayons X montrent qu'une faible quantité de MCPM précipite au cours de cette période (Figure 38). En outre, la présence de phase(s) amorphe(s) est également mise en évidence par l'analyse Rietveld. Un des produits d'hydratation attendus selon Mosselmans *et al.* [Mosselmans *et al.*, 2007] est la silice amorphe. Cependant, la précipitation de silice amorphe provenant de la dissolution non congruente de la wollastonite ne permet pas à elle seule d'expliquer la quantité de phase amorphe calculée par la méthode de Rietveld. Par exemple, à l'échéance de 4 h, le solide contient 40 g de phase(s) amorphe(s) alors que seulement 5 g de wollastonite ont réagi, ce qui produirait au maximum 2,6 g de SiO_2 . Ainsi, une autre phase amorphe doit être présente.

Selon les analyses élémentaires, cette phase amorphe contient de l'aluminium, du phosphore, du zinc et du calcium. D'après les affinements Rietveld, seule une petite fraction de wollastonite est dissoute au cours de cette étape, produisant de faibles quantités de MCPM et de silice amorphe. Cela

signifie donc que la phase amorphe contenant les phosphates est le produit obtenu majoritairement au cours de cette période. Les observations au MEB d'un échantillon âgé de 30 min confirment la présence d'un produit riche en phosphore contenant de l'aluminium et du zinc (en bleu sur la Figure 41), correspondant à la phase amorphe. Selon les analyses EDS, ses rapports molaires Ca/P, Al/P et Zn/P sont respectivement égaux à $0,13 \pm 0,06$, $0,28 \pm 0,05$ et $0,22 \pm 0,04$ (Figure 40). La précipitation au jeune âge d'un produit amorphe a déjà été reportée pour des ciments dentaires de phosphate de zinc [Jabri *et al.*, 2012], mais n'a jamais fait l'objet d'une caractérisation approfondie.

Selon le bilan de matière réalisé à partir des analyses Rietveld et élémentaires, cette phase a la composition suivante :



Les rapports Al/P et Zn/P sont en bon accord avec les résultats obtenus par MEB-EDS. Cependant, la composition calculée ne contient pas de calcium alors que cet élément est détecté par EDS. Deux hypothèses peuvent être faites pour expliquer cet écart :

- la phase amorphe contient une faible quantité de calcium qui n'est pas mise en évidence par les analyses élémentaires du fait des erreurs expérimentales,
- le volume de matériau (de l'ordre du μm^3) analysé par EDS contient la phase amorphe en mélange avec d'autres minéraux contenant du calcium (wollastonite, MCPM).

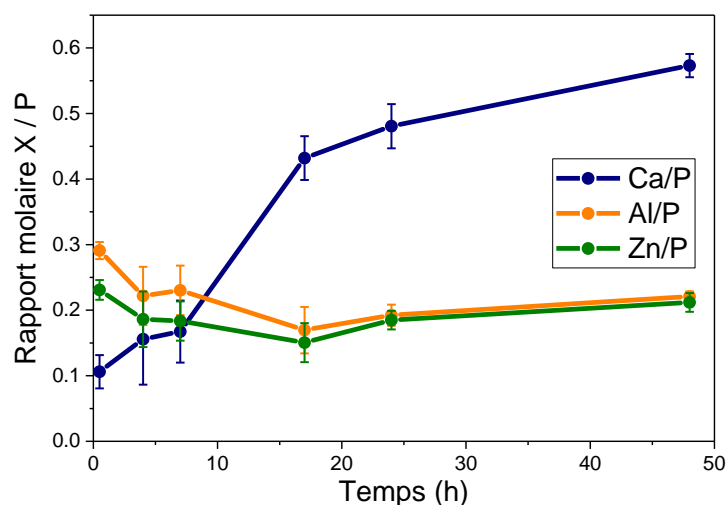


Figure 40 : Évolution des rapports molaire Ca/P, Al/P et Zn/P au cours de l'hydratation (MEB-EDS)

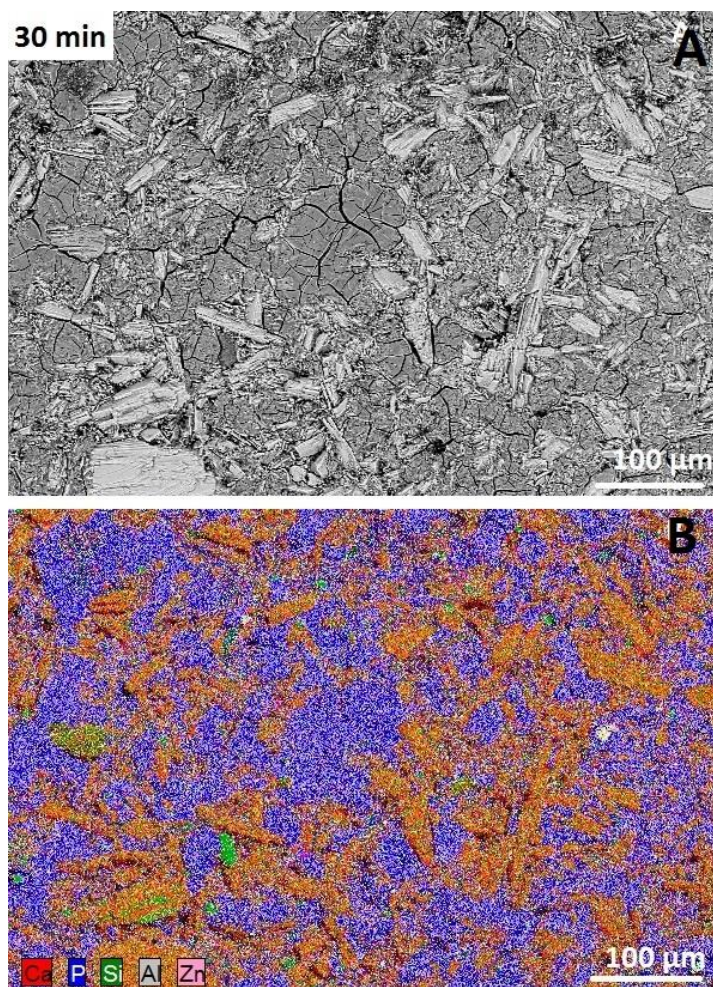


Figure 41 : Observation au MEB d'une section polie d'un échantillon âgé de 30 min (BSE, 9,7 mm, 15 kV), A : image en électrons rétrodiffusés, B : cartographie élémentaire avec Ca, P, Si, Al et Zn

Enfin, l'échantillon de 30 min est caractérisé par analyse thermogravimétrique (Figure 42). Une perte de masse largement supérieure à celle du ciment initial est détectée (7%), en deux événements thermiques : le premier entre 55 et 130°C et le second à 148°C. Cette perte de masse excède largement la valeur calculée pour la déshydratation des phases cristallines (MCPM) (0,07 %). Différentes explications peuvent être postulées :

- la perte de masse à 55°C peut être assignée partiellement à l'évaporation d'isopropanol résiduel utilisé pour les arrêts d'hydratation,
- la silice amorphe hydratée se déshydrate entre 45 et 100°C, puis entre 135 et 150°C, selon une étude précédente [Huseynov, 2013],
- l'aluminophosphate amorphe pourrait aussi être hydraté et perdre de l'eau dans cette gamme de température.

A 30 minutes, la teneur en eau liée du solide mesurée par ATG vaut 7,3 %, ce qui correspond à 10,4 g d'eau dans le solide. Si l'on suppose que seule la silice amorphe est hydratée, le rapport molaire eau-silice serait égal à 16,7 à ce stade de l'hydratation. La littérature montre que ce rapport est au maximum égal à 11,2 [Cervený *et al.*, 2012]. Ainsi une valeur de 16,7 paraît peu vraisemblable, ce qui tend à montrer que l'aluminophosphate amorphe est également hydraté.

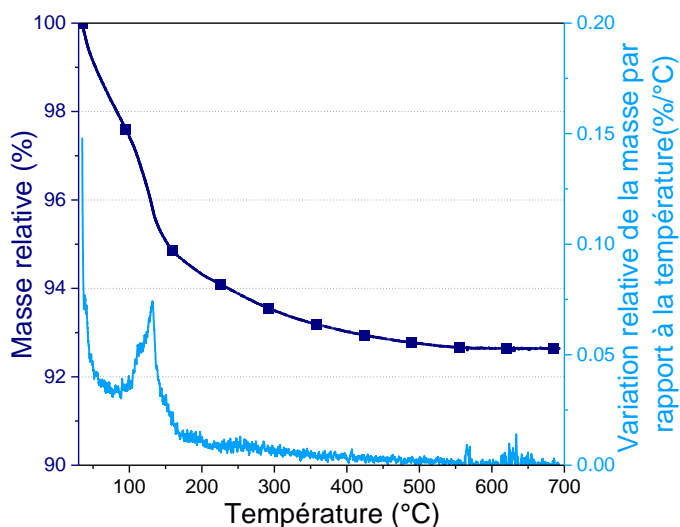


Figure 42 : Analyse thermogravimétrique d'un échantillon âgé de 30 minutes

2.2.2. Étape 2 : de 5 à 18 heures

Entre 5 et 18 h, les modules élastiques et visqueux augmentent une seconde fois (Figure 37). Le module élastique est, à la fin de cette étape, largement supérieur au module visqueux (de plus d'une décade). La pâte commence progressivement à se consolider, avec un début de prise Vicat se situant autour de 15 h. L'analyse de l'assemblage minéralogique montre que la wollastonite est consommée beaucoup plus rapidement que dans la première étape. Les quantités de MCPM et de silice amorphe précipitées augmentent significativement (Figure 38). La quantité d'aluminophosphate amorphe continue également à croître, mais moins rapidement qu'au cours de la première étape.

La formation de MCPM n'est que faiblement exothermique. Cependant, la consommation des ions calcium en solution pour former le MCPM accélère la dissolution exothermique de la wollastonite. Il en résulte un pic à 6 h sur la courbe du flux de chaleur, suivi par une seconde augmentation.

La conductivité ionique ne cesse de décroître, ce qui peut provenir de la diminution de l'acidité de la solution (observée jusqu'à 7 heures) et de la précipitation des hydrates.

Sur les thermogrammes d'échantillons âgés de 5 à 18 h, quatre événements thermiques sont observés : à $\approx 60^\circ\text{C}$, 130-170°C (trois pics à 130, 148 et 170°C), à 210°C et à 320°C (Figure 43). Leur attribution est relativement complexe, car plusieurs processus de déshydratation interviennent dans les mêmes gammes de température :

- la déshydratation du MCPM implique un départ d'eau de cristallisation ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$) s'effectuant en deux étapes (à 120 et 140-170°C), ainsi qu'un départ d'eau de structure ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaP}_2\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$), se produisant entre 270 et 300 °C [Boonchom, 2009] ;
- la silice amorphe se déshydrate entre 45 et 100°C, puis entre 135 et 150°C [Huseynov, 2013] ;
- comme mentionné dans la première étape, l'aluminophosphate amorphe est également hydraté et peut se déshydrater dans ces gammes de température.

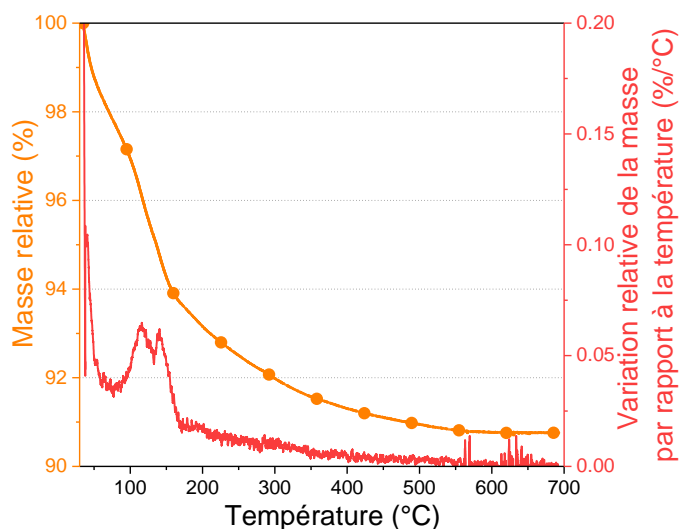


Figure 43 : Thermogramme d'un échantillon âgé de 7 h

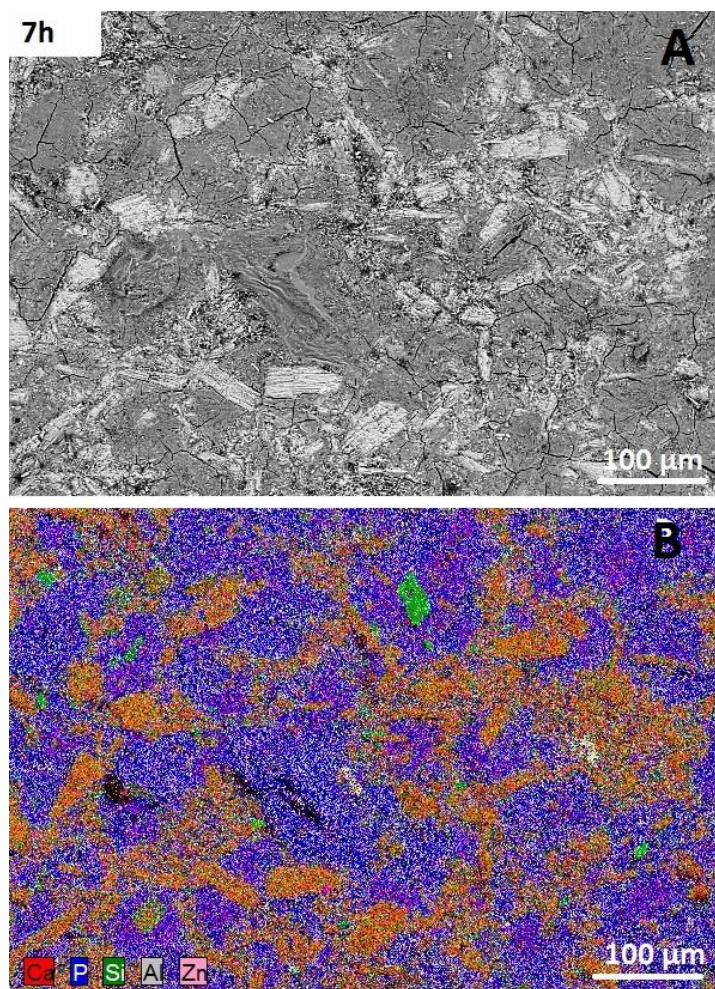


Figure 44 : Images MEB d'un échantillon âgé de 7 h, A : image en électrons rétrodiffusés et B : cartographie élémentaire Al, Ca, P, Zn et Si

Encore une fois, la perte de masse d'un échantillon âgé de 7 h ($9,2 \pm 0,1$ %) est significativement supérieure à la perte de masse attendue en ne prenant en compte que les phases cristallines (≈ 1 %), ce qui indique que la phase amorphe contient un taux significatif d'eau dans sa structure.

Des analyses MEB-EDS montrent que la phase amorphe (en bleu) est toujours présente à ce stade de l'hydratation (Figure 44). De même, de la wollastonite (en orange), du MCPM (en violet) et de la silice (en vert) sont également observés. Les rapports Al et Zn/P tendent à diminuer légèrement, alors que le rapport Ca/P augmente fortement. Il passe de $0,16 \pm 0,06$ dans l'échantillon âgé de 30 min à $0,44 \pm 0,03$ dans celui âgé de 7 h (Figure 40).

2.2.3. Étape 3 : de 18 à 27 heures

Au cours de la troisième étape, le module élastique augmente une troisième fois et excède largement le module visqueux (d'un facteur 16 à la fin de la période), ce qui témoigne du caractère solide de la pâte (Figure 37). En outre, la fin de prise Vicat a lieu à 19h, au début de cette période.

La dissolution de la wollastonite s'accélère encore, de même que la formation de silice amorphe (Figure 38). La quantité de MCPM reste approximativement constante, avant d'entamer une décroissance à 24 h, au profit de la formation de brushite. Concernant l'aluminophosphate amorphe, il est toujours mis en évidence au MEB-EDS et son rapport Ca/P continue à augmenter pour atteindre une valeur de $0,48 \pm 0,03$ à 24 h (Figure 40).

Entre 18 h et 27 h d'hydratation, la conductivité ionique atteint un plateau à $2,2 \text{ mS.cm}^{-1}$, qui peut s'expliquer par des réactions aux effets antagonistes :

- la conversion du MCPM en brushite, qui relargue des ions H^+ et H_2PO_4^- en solution ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$),
- la dissolution de la wollastonite, qui continue à consommer des ions H^+ ($\text{CaSiO}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Le flux de chaleur commence à décroître, avant d'admettre un troisième pic à 24 h. Il dépend également des vitesses respectives des réactions mises en jeu au cours de cette étape : la dissolution de la wollastonite est fortement exothermique, alors que la conversion du MCPM en brushite est légèrement endothermique (Tableau 19). Entre 24 h et 25 h, les réactions exothermiques l'emportent sur les réactions endothermiques.

2.2.4. Étape 4 : de 27 à 48 heures

Entre 27 h et 48 h, le module élastique augmente moins fortement et finit par atteindre un plateau à 10 MPa en fin de période (Figure 37), correspondant à la limite de mesure du rhéomètre. De plus, la conductivité ionique décroît jusqu'à une valeur proche de zéro.

Le MCPM est totalement épuisé après 30 h (Figure 38). La wollastonite continue de réagir pour former principalement de la silice amorphe et de la brushite. Des cartographies élémentaires (MEB-EDS) montrent que la silice amorphe (en vert) est présente sous forme de reliquats de wollastonite (Figure 45). Ceci suggère que la dissolution de la wollastonite est incongruente, ce qui a déjà été mentionné précédemment dans la littérature [Casey *et al.*, 1990]. Dans la structure de la wollastonite (cf. chapitre 1), les atomes de calcium sont faiblement liés et facilement échangés par des protons, se

liant de manière covalente au réseau siliceux pour former une silice enrichie en hydrogène, se dissolvant beaucoup plus lentement.

De même, au cours de cette période, la quantité de phase aluminophosphate amorphe n'évolue pas, mais sa teneur en calcium continue d'augmenter, avec un rapport Ca/P atteignant $0,57 \pm 0,02$ à 48 h (Figure 40). Les rapports Al/P et Zn/P restent constants.

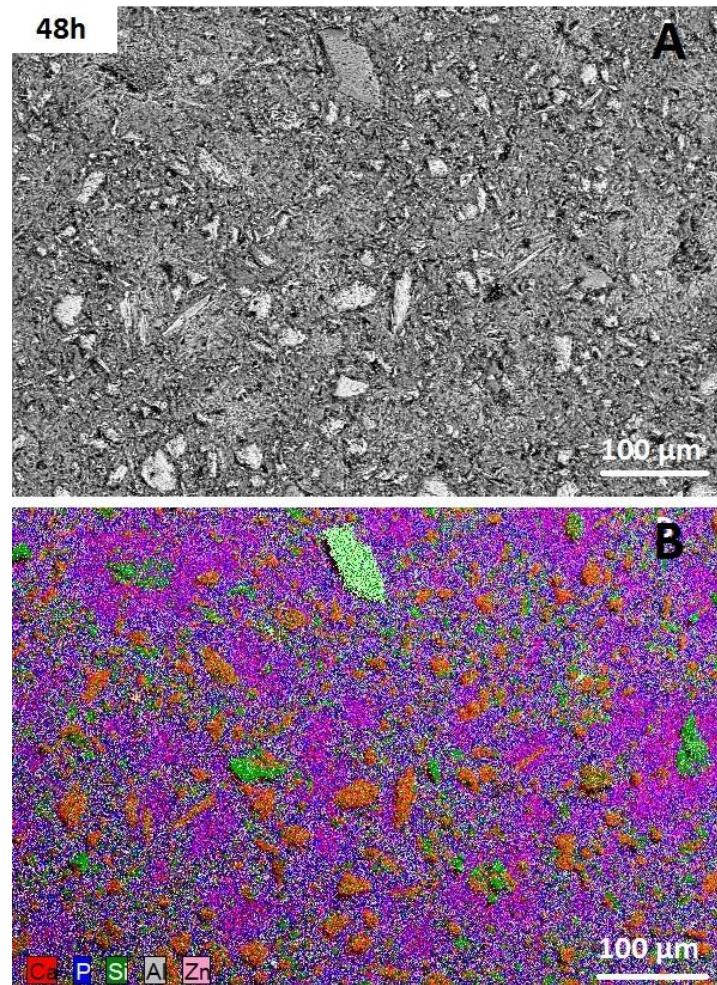


Figure 45 : Images MEB d'un échantillon âgé de 48 h, A : image en électrons rétrodiffusés et B : cartographie élémentaire Al, Ca, P, Zn et Si

La microstructure d'un échantillon de 30 h a également été étudiée par MEB. Sur la Figure 46, la wollastonite est observée sous forme de bâtonnets, la brushite et le MCPM précipitent respectivement sous forme d'aiguilles et de plaquettes. L'aluminophosphate de calcium et de zinc n'a pas de morphologie caractéristique. La composition en oxydes de cette phase peut encore une fois être déterminée grâce aux données des analyses Rietveld et élémentaires. Elle est calculée à 48 h comme suit :



Notons tout d'abord que l'incertitude sur la teneur en calcium est plus importante que pour les éléments Al et Zn, car Al et Zn sont présents uniquement dans cette phase, alors que Ca est présent également dans la wollastonite et la brushite. Il est donc nécessaire de tenir compte de leur teneur

pour calculer celle de la phase amorphe. Les rapports Al/P et Zn/P sont proches des valeurs obtenues par EDS (respectivement $0,22 \pm 0,01$ and $0,21 \pm 0,01$). En revanche, une déviation est à nouveau observée pour le rapport Ca/P, qui vaut $0,57 \pm 0,02$ selon les analyses EDS contre $0,35 \pm 0,2$ selon les analyses élémentaires. Cet écart peut être modéré par le fait que :

- l'incertitude associée au résultat de l'analyse quantitative est importante,
- le calcium mesuré par analyse EDS peut provenir d'autres phases intimement mélangées à la phase amorphe.

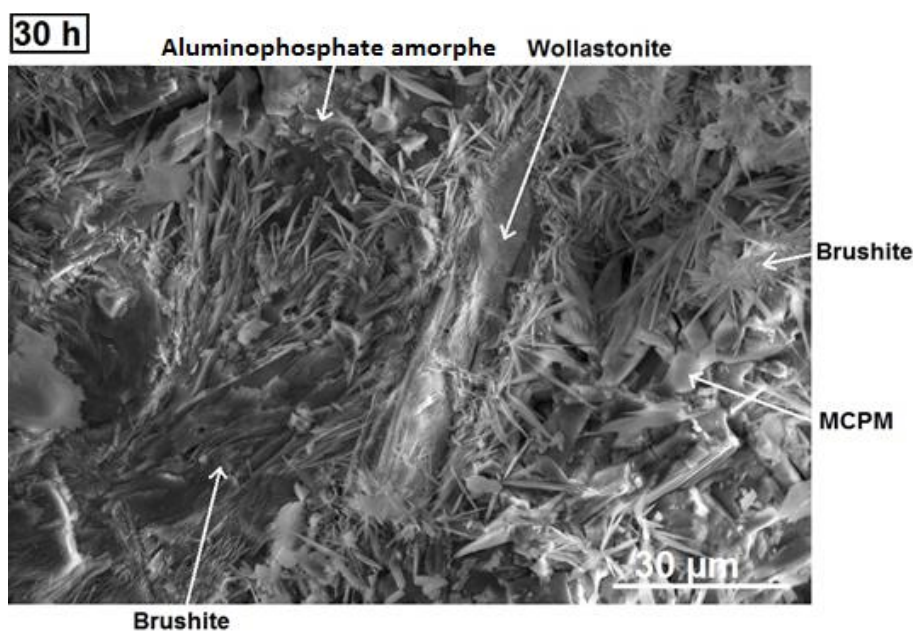


Figure 46 : Image MEB (15kV, 9,7 mm) en électrons secondaires d'une fracture d'un échantillon âgé de 30 h

2.3. Évolution de la composition de la solution

La Figure 47 représente l'évolution des concentrations en Ca, Al, B, Na, P, Si et Zn au cours des 7 premières heures d'hydratation. La concentration en Ca, provenant de la dissolution de la wollastonite, augmente au cours du temps et atteint un plateau à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. De façon opposée, la concentration en P diminue vraisemblablement du fait de la précipitation d'hydrates phosphatés. La concentration en silicium dans la solution reste très faible quelle que soit l'échéance d'hydratation (inférieure à 2 mmol.L^{-1}). Les concentrations en sodium et bore restent approximativement constantes au cours des 7 h de suivi (respectivement $0,26$ et $0,52 \text{ mol.L}^{-1}$) et sont gouvernées par la solubilité du borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20°C [Dean, 1999]). De même, les concentrations en Al et Zn varient faiblement.

Une variation de concentration d'une espèce dans la solution interstitielle peut être causée par plusieurs facteurs :

- la consommation ou le relâchement d'espèces en solution par les réactions de précipitation ou de dissolution,
- mais aussi une variation de la teneur en eau de cette solution.

Pour s'affranchir de ce deuxième effet, le nombre de moles de chaque espèce dans la solution interstitielle est calculé à chaque échéance de caractérisation. Le volume de phase liquide est estimé en utilisant l'équation 9, avec V le volume de solution, n_p^{initial} et n_p^{solide} les quantités de phosphates initialement en solution et dans le solide à un instant t respectivement, et $C(P)_{\text{liquide}}$ la concentration en phosphates dans la solution au temps t .

$$V = \frac{n_p^{\text{initial}} - n_p^{\text{solide}}}{C(P)_{\text{liquide}}} \quad (\text{Eq.9})$$

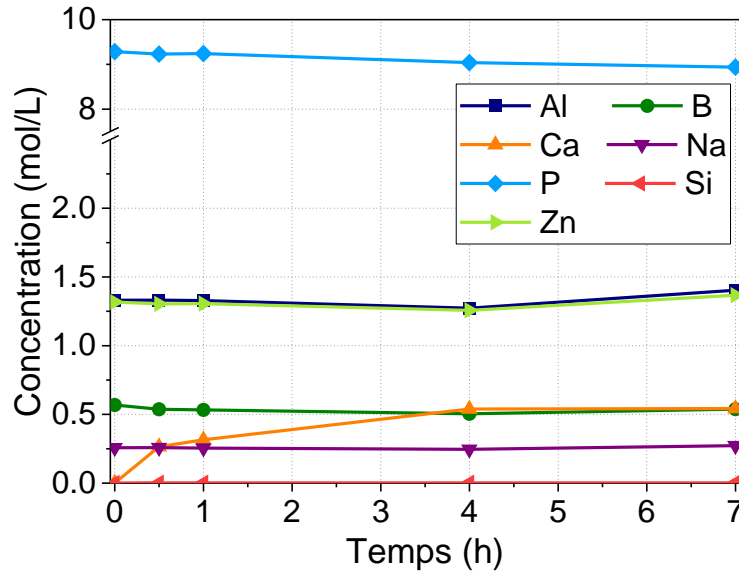


Figure 47 : Evolution des concentrations de Ca, Al, B, P, Na, Si et Zn dans la solution interstitielle au cours des 7 premières heures d'hydratation

La Figure 48 représente la distribution des quantités de matière des différents éléments dans les phases solide et liquide. Une fraction significative d'Al, P et Zn est insolubilisée dès les premières échéances de caractérisation, ce qui est en bon accord avec la précipitation de la phase aluminophosphate de zinc amorphe détectée précédemment (§ 2.2.). Une partie du bore et du sodium est également insolubilisée avec un rapport B/Na de 2, le même que pour le borax. Ainsi, il est probable qu'une partie du borax dissous reprécipite au cours de l'hydratation, suite à la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation. En outre, la quantité de silicium en solution est négligeable. La fraction de calcium en solution est très inférieure à celle de la phase solide. Notons enfin que pour chaque élément, le total de leur quantité dissoute (en phase liquide) et précipitée (en phase solide) est en assez bon accord avec la quantité initialement introduite (compte tenu des erreurs expérimentales), ce qui valide la démarche analytique utilisée.

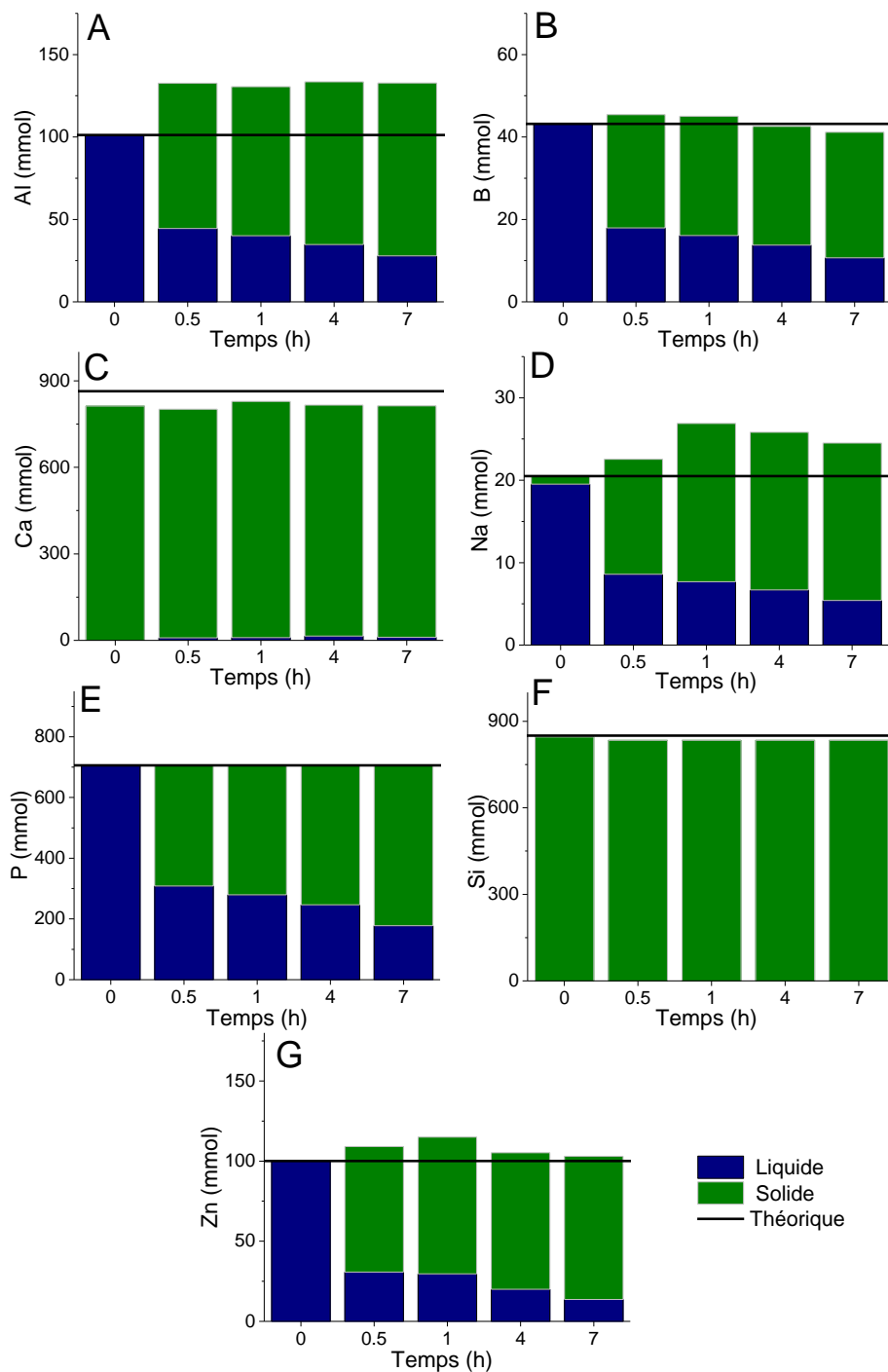


Figure 48 : Distribution des quantités d'aluminium (A), bore (B), calcium (C), sodium (D), phosphore (E), silicium (F) et zinc (G) entre les phases liquide et solide au cours des 7 premières heures d'hydratation

2.4. Bilan

L'hydratation de la wollastonite par une solution d'acide phosphorique contenant des cations métalliques et du borax est un processus en plusieurs étapes (Figure 49), au cours desquelles de la

silice amorphe se forme suite à la dissolution incongruente de la wollastonite. En outre, différentes phases phosphatées sont formées :

- le MCPM, précipite transitoirement,
- la brushite se forme lorsque le MCPM est déstabilisé,
- un aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe précipite massivement au cours des premiers instants de l'hydratation, puis s'enrichit en calcium au cours du temps.

L'acidité de la solution interstitielle diminue au cours de l'hydratation.

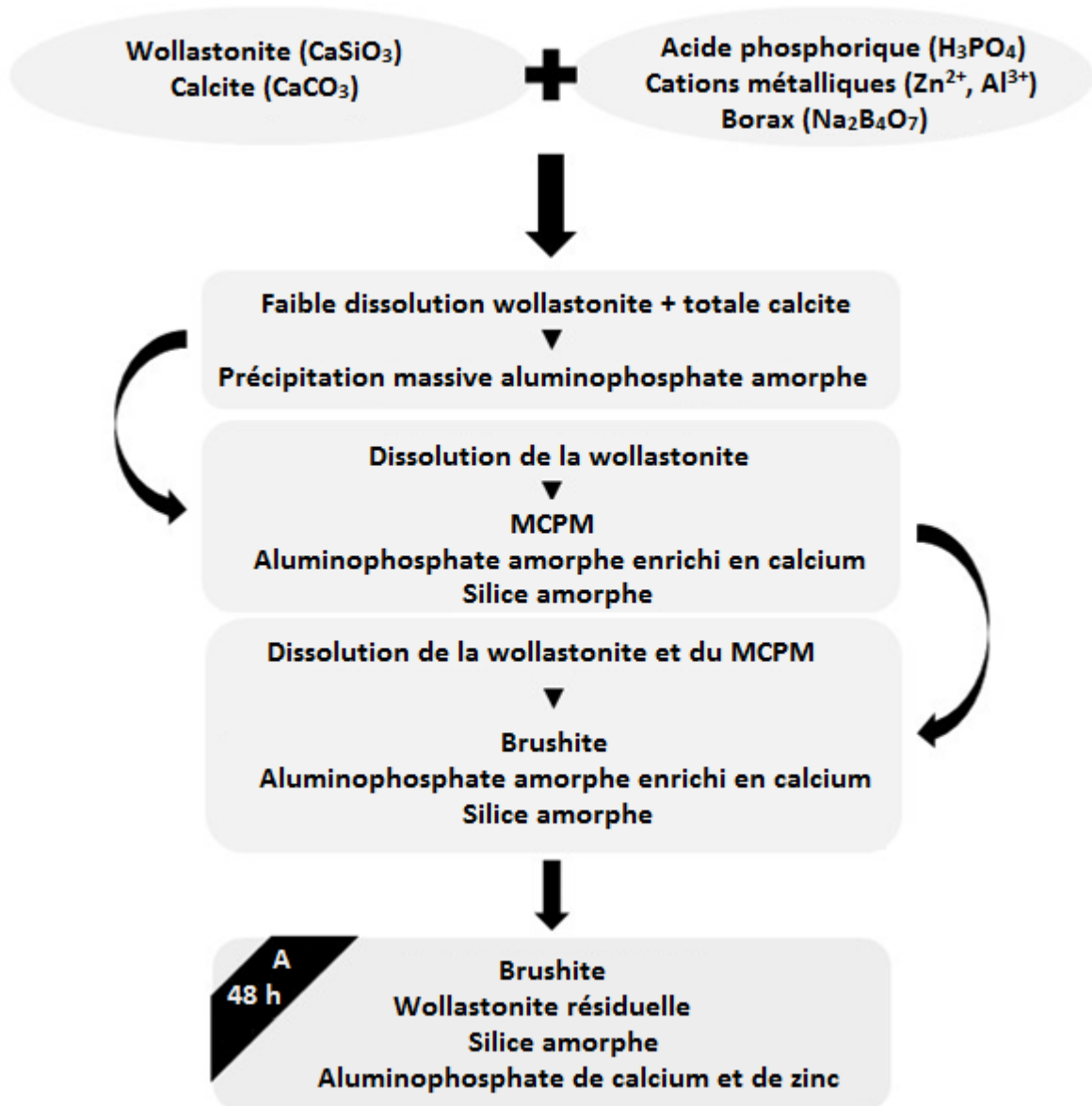


Figure 49 : Bilan de l'hydratation

La consolidation progressive de la pâte s'effectue en trois grandes étapes, au cours desquelles, le module élastique augmente : de manière faible en tout début d'hydratation, puis de manière plus prononcée lors de la précipitation massive de MCPM et de brushite. La fin de prise Vicat a lieu au lorsque la brushite commence à précipiter.

Une importante question reste en suspens concernant la phase amorphe. Les caractérisations ont montré qu'il s'agit d'un aluminophosphate de zinc et de calcium s'enrichissant en calcium au cours du temps. Néanmoins, il serait intéressant de déterminer de manière plus approfondie sa structure en utilisant principalement la spectroscopie RMN. C'est ce que nous tenterons de faire par la suite.

3. ÉTUDE DE LA PHASE AMORPHE

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence la présence d'une phase amorphe riche en aluminium, phosphore, zinc et dont la teneur calcium croît au cours du temps. La phase amorphe est maintenant étudiée de manière plus approfondie, grâce aux essais de RMN décrits dans la partie 1.4.6. et en annexe D.

Les spectres RMN 1D ^{31}P et ^{27}Al montrent des évolutions de structure au cours de l'hydratation (Figure 50). Les spectres ^{31}P à 30 min et 7 heures possèdent plusieurs séries de pics mis en évidence par décomposition du signal mesuré (annexe E) :

- des pics fins caractéristiques des noyaux ^{31}P en environnement Q_0 du MCPM à -0,1 et -4,3 ppm [Legrand *et al.*, 2009]. Ces pics sont en bon accord avec la structure décrite dans le chapitre 1.
- des pics plus larges correspondant à la phase amorphe à -1,3 ppm, -6,7 ppm et -12,5 ppm. Ces pics se situent dans la gamme des Q_0 du ^{31}P .

Le spectre ^{31}P de l'échantillon à 48 h présente des pics différents :

- un pic fin caractéristique de l'environnement Q_0 des phosphates de la brushite à 1,4 ppm. Ce pic est en bon accord avec la structure cristalline décrite dans le chapitre 1.
- un pic fin peu intense à -1,5 ppm correspondant à de la monétite. Normalement, la monétite présente deux pics à -0,2 et -1,5 ppm. Le pic à -0,2 ppm est moins intense que celui à -1,5 ppm. Cela explique pourquoi le pic à -0,2 ppm n'est pas visible sur le spectre.
- des pics assignés à la phase amorphe à 2,4 ppm, -5,5 ppm et -10,2 ppm. Ici, encore, les pics associés à la phase amorphe sont situés dans la gamme des Q_0 du ^{31}P .

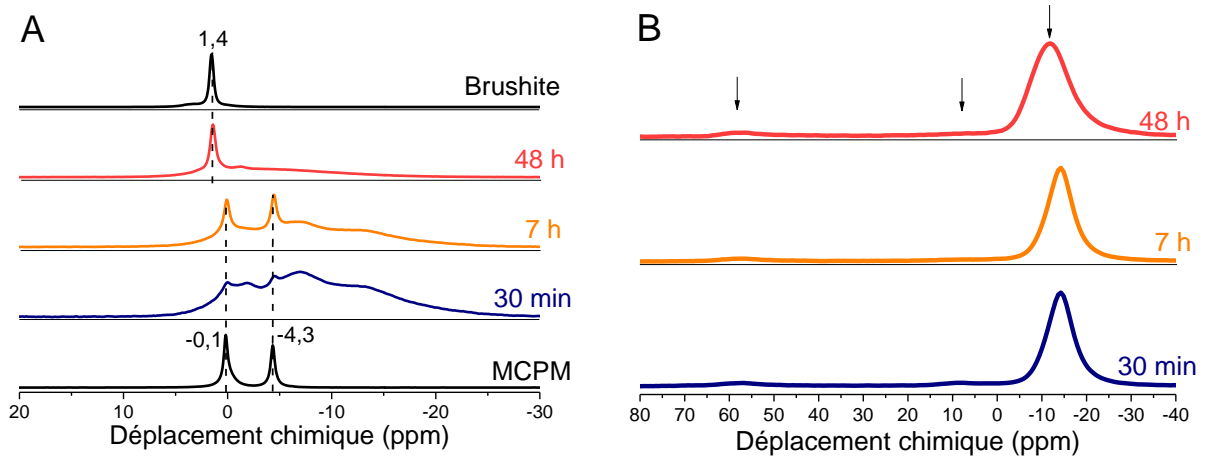


Figure 50 : Spectres RMN 1D de pâtes de ciment âgées de 30 min, 7 h et 48 h, A : ^{31}P et B : ^{27}Al ($B_0 = 14,1\text{ T}$). Comparaison avec les spectres de la brushite et du MCPM

Pour illustrer ces propos, un exemple de décomposition d'un spectre RMN ^{31}P obtenu pour un échantillon âgé de 30 min est donné dans la Figure 51. Les paramètres extraits de la décomposition sont donnés dans le Tableau 20. Notons que les contributions dont l'aire des raies est inférieure à 1 % ne sont pas considérées comme significatives.

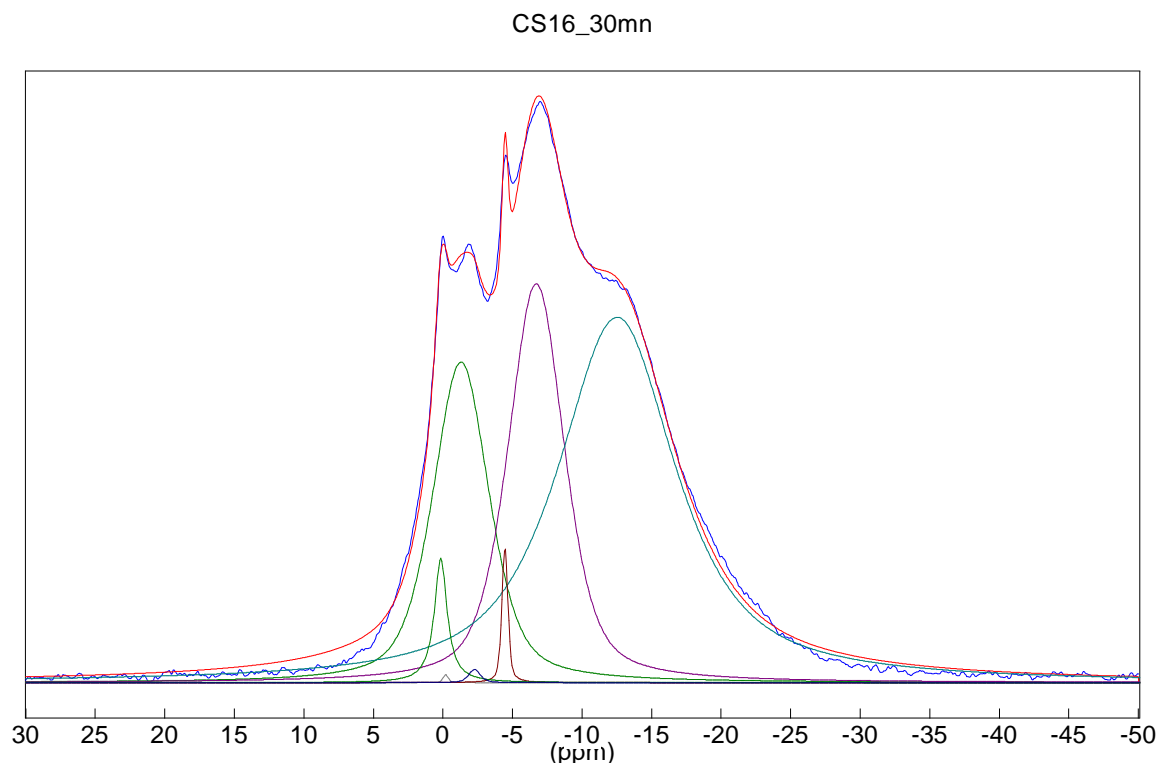


Figure 51 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 30 min

Tableau 20 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 30 min

Raie	Position (ppm)	Amplitude (U.A.)	% Raie (aire)	Aire (ppm)	Largeur mi-hauteur (ppm)	Gauss-Lorent
1	0,1	20,9	2,2	8635	1,1	0,0
2	-0,2	1,4	0,1	180	0,4	0,5
3	-1,3	53,8	20,1	80039	4,8	0,5
4	-2,3	2,2	0,2	701	1,0	0,5
5	-4,5	22,7	1,0	3692	0,5	0,0
6	-6,7	67,0	25,1	99936	4,8	0,5
7	-12,5	61,3	51,5	204833	10,0	0,2

Les paramètres important concernant les pics correspondant à la phase amorphe aux trois échéances données sont récapitulés dans le Tableau 21. Globalement, un décalage des pics vers les déplacements chimiques positifs est observé. Cela signifie donc que les électrons sont de plus en plus éloignés du noyau, en ayant un effet dit de « déblindage », participant ainsi à la formation de liaisons à caractère covalent plus fort [Videau *et al.*, 2010].

Tableau 21 : Position (ppm) et aire (%) des pics associés à la phase amorphe aux trois échéances

Echéance	Pic 1		Pic 2		Pic 3	
	Position (ppm)	% Raie	Position (ppm)	% Raie	Position (ppm)	% Raie
30 min	-1,3	20,1	-6,7	25,1	-12,5	51,5
7 h	-1,3	16,8	-6,7	21,8	-12,5	44,6
48 h	2,4	8,5	-5,5	16,9	-10,2	21,6

Une étude précédente concernant la formation d'aluminophosphates dans les matériaux dentaires a permis de déterminer la signature RMN ^{31}P de complexes aluminophosphate en phase liquide [O'Neill *et al.*, 1982] (Tableau 22). Dans notre étude, certains des déplacements chimiques mesurés sur des phases solides sont proches de ceux mentionnés par O'Neill *et al.* Le phosphore pourrait présenter un environnement proche de celui des composés formés en solution d'acide phosphorique. En outre, il est mentionné dans l'article que la présence de zinc en plus de l'aluminium augmente la largeur des pics. Or, ici les pics sont larges.

Tableau 22 : Déplacements chimiques en RMN du ^{31}P des complexes aluminophosphate en solution [O'Neill *et al.*, 1982]

Déplacements chimiques	Espèce phosphatée
1,5 à -0,3 ppm	Acide phosphorique
-12,8 à -14,4 ppm	complexes $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ et $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$
-15 à -16,3 ppm	Complexe $(\text{AlH}_3\text{PO}_4)^{3+}$
-6,1 à -9,6 ppm	molécules d'acide phosphoriques rassemblées en complexes dimères, trimères ou tétramères avec de l'aluminium tels que le ratio P/Al vaut 3

Concernant les spectres ^{27}Al , ils présentent trois pics (Figure 50) : un autour de 57 ppm, correspondant à de l'aluminium en coordinence 4 (AlO_4), un autre autour de 10 ppm, correspondant à de l'aluminium en coordinence 6 (AlO_6) et un dernier autour de -10 ppm, assigné à de l'aluminium en coordinence 6 couplé à des noyaux phosphore [MacKenzie *et al.*, 2002]. Au cours de l'hydratation, seul le pic autour de -10 ppm évolue : il passe de -14,1 à -10,7 ppm entre 30 min et 48 h. Encore une fois, il existe un déblindage du noyau, indiquant un caractère plus covalent de la liaison. Un pic situé à de telles valeurs de déplacement chimique fait référence à de l'aluminium en coordinence 6 couplé avec du phosphore, d'après la littérature [Tricot *et al.*, 2017]. Ainsi, d'après ces résultats, il semblerait que la liaison Al-O-P ait un caractère de plus en plus covalent au fur et à mesure que l'hydratation se poursuit.

Pour aller plus loin dans l'étude de l'environnement de l'aluminium et du phosphore dans la phase amorphe, des spectres REDOR $^{27}\text{Al} \{^{31}\text{P}\}$ sont acquis. Les courbes obtenues à partir de ces données sont représentées sur la Figure 53. Les courbes expérimentales des échantillons sont comparées à des courbes de composés de référence : la VPI-5 (courbe expérimentale, couplage dipolaire de l'aluminium avec 4 noyaux P), l' AlPO_4 et l' $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [cheetham *et al.*, 2000] (couplage dipolaire de l'aluminium avec 6 noyaux P). Tout d'abord, les courbes expérimentales acquises sur les échantillons cimentaires se superposent, ce qui montre que le couplage Al/P ne varie pas en fonction de l'échéance d'hydratation. Notons que des fluctuations sont observées pour l'échantillon âgé de 30 min. Elles résultent d'un mauvais rapport signal sur bruit.

De plus, les courbes des échantillons de pâtes de ciment brushitique se confondent avec celle de la VPI-5, indiquant que le couplage Al/P est le même que pour ce composé.

La VPI-5 est une zéolithe d'aluminophosphate de formule $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sa structure cristalline (Figure 52) admet trois types d'aluminium [Cheetham, G. *et al.*, 1996] : deux Al(IV), couplés à deux P et un Al(VI), couplé à 4 P. Son signal ^{27}Al présente donc trois pics. Le pic de la VPI-5 intégré pour établir la courbe de REDOR est le pic correspondant à de l'aluminium en coordinence 6 entouré de 4 phosphores. Ainsi, l'aluminophosphate amorphe des échantillons cimentaire contient de l'aluminium en coordinence 6 couplé à 4 phosphores.

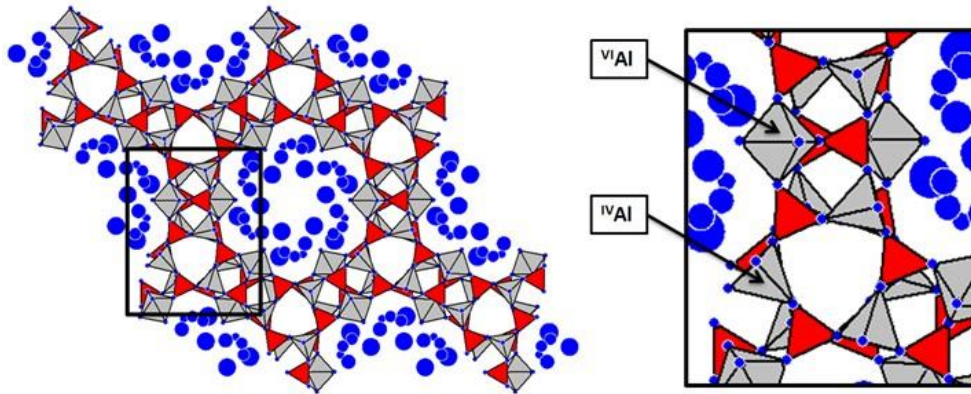


Figure 52 : Structure de la VPI-5

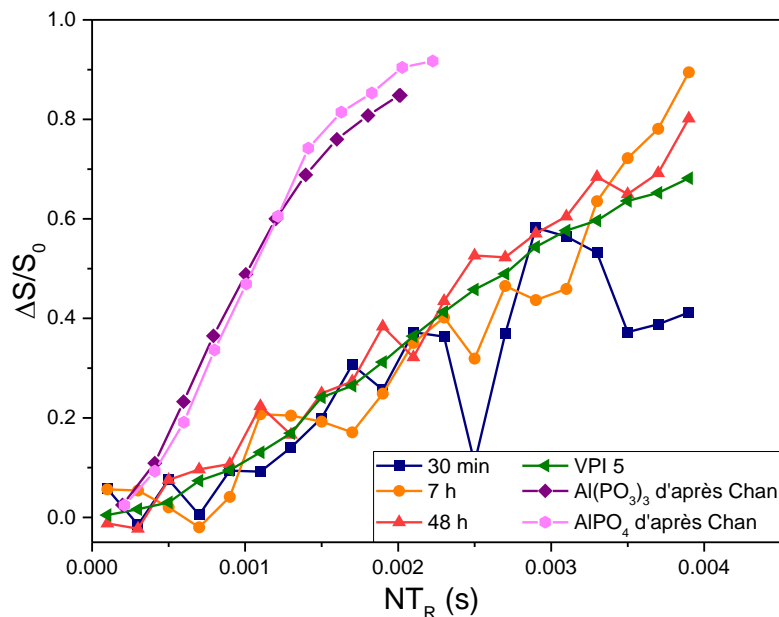


Figure 53 : Courbes REDOR $^{27}\text{Al} \{^{31}\text{P}\}$ des échantillons de 30 min, 7 h et 48 h comparées à celles obtenues pour des composés de référence

Notons également que les courbes REDOR de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ et AlPO_4 sont situées au-dessus des courbes des échantillons cimentaires, signifiant que le couplage Al-P est moins important dans les échantillons cimentaires que dans ces composés.

En complément, des essais de couplage J P-O-P (couplage spin-spin via les électrons de liaison) ont été effectués grâce à la séquence INADEQUATE ^{31}P . Le spectre obtenu ne présente aucun pic, signifiant

qu'il n'existe pas de couplage J entre les noyaux ^{31}P et qu'il n'y a pas de liaison P-O-P. Concrètement, la phase amorphe ne contient pas de pyrophosphates. Notons que le bon fonctionnement de la séquence est préalablement vérifié en passant un échantillon de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Enfin, une séquence HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ a été effectuée sur un échantillon âgé de 30 min, dans le but de déterminer le couplage $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ (Figure 54). Les phosphores du MCPM sont tous les deux couplés à des noyaux d'hydrogène, ce qui est en bon accord avec la structure (cf. Chapitre 1). Les pics de phosphores associés à la phase amorphe à -6,7 et -12,5 ppm sont également couplés à des protons, ce qui n'est pas le cas du pic à -1.3 ppm.

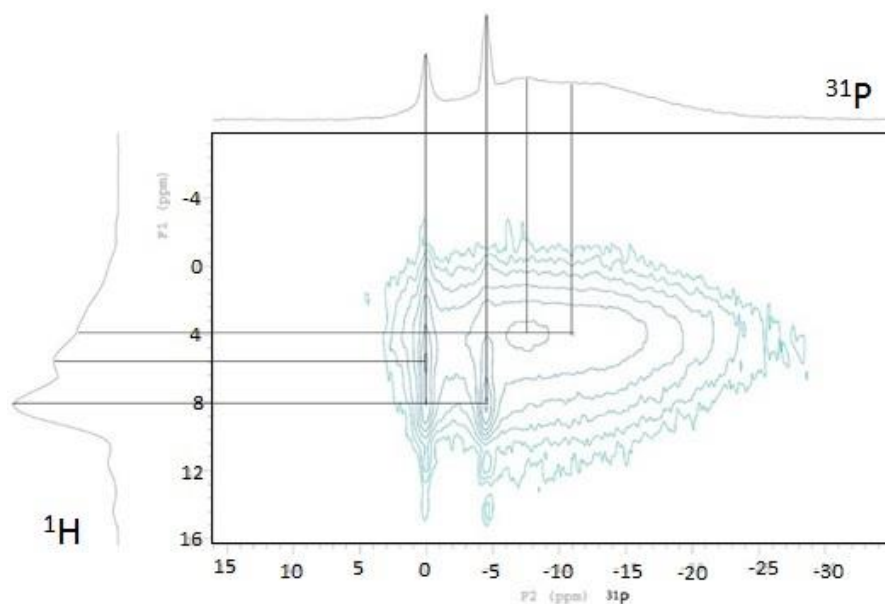


Figure 54 : Spectre 2D HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ d'un échantillon âgé de 30 min

En conclusion, les analyses par RMN permettent de confirmer la présence d'un aluminophosphate amorphe dans la pâte cimentaire. Cette phase ne possède qu'un seul type de sites pour l'aluminium et 3 pour le phosphore. L'aluminium est en coordinence 6 et est couplé à 4 noyaux phosphore. La phase amorphe ne contient pas d'espèces pyrophosphate. Enfin, pour deux des environnements du phosphore, un couplage avec les protons est observé.

4. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE LA WOLLASTONITE AVEC UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

L'étude des pâtes de ciment présentée dans les paragraphes précédents a montré des évolutions minéralogiques importantes au cours de l'hydratation, avec la formation transitoire de MCPM avant celle de la brushite. Dès lors, la question suivante se pose : cette évolution est-elle contrôlée par la thermodynamique ou par des considérations cinétiques ? Pour tenter de répondre à cette question, nous avons cherché à simuler, à partir d'un modèle thermodynamique, la réaction de la wollastonite avec une solution concentrée d'acide phosphorique.

4.1. Présentation du logiciel et construction d'une base de données

CHESS est un logiciel de spéciation géochimique permettant de simuler l'évolution d'un système chimique initial vers son état d'équilibre thermodynamique [Van der Lee, 1998]. L'ensemble des calculs repose sur les constantes de formation d'espèces chimiques renseignées dans une base de données thermodynamiques. De manière simplifiée, CHESS calcule les produits d'activité ionique et fait évoluer le système par des réactions en solution, de précipitation ou encore de dissolution afin de satisfaire aux constantes de formation renseignées dans la base de données. La validité de la simulation repose principalement sur la justesse des valeurs des constantes de formation des espèces répertoriées. Les différentes bases de données thermodynamiques existantes, telles que chess.tdb [Wolery, 1992], EQ3/6.tdb [Wolery, 1992], MINTEQ.tdb [Allison *et al.*, 1991],..., ne sont pas exhaustives et nécessitent d'être complétées lorsque certains systèmes sont considérés. L'ajout d'espèces dans une base de données thermodynamique doit respecter le formalisme de celle-ci afin de permettre au code de fonctionner correctement, mais aussi d'obtenir des calculs thermodynamiques fiables.

La première partie de la base de données, liée au code CHESS, définit les espèces de base qui serviront à la définition des autres composés. En ce qui concerne le système étudié, les principales espèces de base sont les suivantes :

- H₂O ; SiO₂ (aq) ; B(OH)₃
- H⁺ ; Ca²⁺ ; Al³⁺ ; Zn²⁺ ; Na⁺
- HPO₄²⁻

Le reste de la base de données concerne les espèces minérales, aqueuses, gazeuses, organiques, colloïdales. Chacune de ces espèces est obtenue par réaction des espèces de base et est associée à une constante thermodynamique dépendant de la température (tous les calculs sont effectués à une pression de 1 atm). Cette constante thermodynamique, exprimée en log(K) (Eq.11), est par conséquent liée à l'équation 9.

$$\sum_i (v(\text{espèce de base}))_i = \sum_j (\text{espèce formée})_j \quad (\text{Eq.10})$$

$$\log(K)_T = \log\left(\frac{\prod_j a_j}{\prod_i a_i}\right) = \log\left(\frac{\prod_j \gamma_j \cdot [j]}{\prod_i \gamma_i \cdot [i]}\right) \quad (\text{Eq.11})$$

avec T, la température, a_i , l'activité de l'espèce i, γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i et $[i]$, la concentration de l'espèce i.

Les informations relatives aux espèces formées sont renseignées dans la base de données de la manière suivante :

```
H3PO4(aq) {
  composition = 1 HPO4[2-], 2 H[+]
  logK = 9.3933(0), 9.3751(25), 9.5434(60), 9.8805(100)\
          10.4425(150), 11.1429(200), 12.0169(250), 13.1928(300)
  radius = 1.5e-10
}
```

Ce champ indique que l'acide phosphorique est obtenu par la réaction décrite par l'équation 12 et régie par les constantes de formation $\log(K)$ à différentes températures ($\log(K(T))$). Le rayon ionique des espèces est indiqué en mètres.



4.2. Éléments ajoutés à la base de données chess.tdb et vérification de la base de données créée

La qualité d'une bonne simulation dépend de l'exhaustivité de la base de données utilisée [Damidot *et al.*, 2011]. Ainsi, il s'agit dans un premier temps de compléter les bases de données existantes avec les espèces importantes pour l'étude. En effet, le liant Fotimine comporte un nombre important d'espèces pouvant participer à l'hydratation du ciment brushitique. La base de données Chess.tdb, déjà modifiée lors des thèses de Jean-Baptiste Champenois [Champenois, 2012] (chess_especes_boratees.txt) et d'Hugo Lahalle [Lahalle, 2016] (chess_B_Li_P.txt) est complétée avec des phosphates de calcium, de zinc et d'aluminium, dans le but de modéliser les réactions pouvant participer à l'hydratation des ciments brushitiques. A partir des données bibliographiques sur les phosphates de calcium, de zinc et d'aluminium, une nouvelle base de données est créée et se nomme chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt.

Le Tableau 23 présente les espèces phosphatées déjà contenues dans la base de données chess_B_Li_P.txt et celles introduites dans la base de données chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt, ainsi que les constantes de formation qui leur sont associées.

Tableau 23 : Liste comparative des espèces d'intérêt dans la base de données chess_B_Li_P.txt et chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt

Espèces de base		HPO ₄ ²⁻ ; SiO ₂ (aq)			
Type	Espèces aqueuses	Équation de réaction associée	chess_B_Li_P.txt LogK à 25°C	chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt LogK à 25°C	Référence
P	H ₃ PO ₄ (aq)	HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ = H ₃ PO ₄	9.3751		
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ = H ₂ PO ₄ ⁻	7.2054		
	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻ = PO ₄ ³⁻ + H ⁺	-12.3218		
Zn	Zn ₂ (OH) ₆ ²⁻	2Zn ²⁺ + 6H ₂ O = Zn ₂ (OH) ₆ ²⁻ + 6H ⁺		-57.80	[Baes <i>et al.</i> , 1981]
	Zn ₂ (OH) ₃ ⁺	2Zn ²⁺ + H ₂ O = Zn ₂ (OH) ₃ ⁺ + H ⁺		-9.0	[Baes <i>et al.</i> , 1981]
Al	AlH ₃ SiO ₄ ²⁺	SiO ₂ (aq) + Al ³⁺ + 2H ₂ O = AlH ₃ SiO ₄ ²⁺ + H ⁺		-2.38	[BRGM]

Ca-P	CaPO_4^-	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaPO}_4^- + \text{H}^+$	-5.8618		
	CaHPO_4 (aq)	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaHPO}_4$ (aq)	2.74		
	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	8.712		
Al-P	AlHPO_4^+	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Al}^{3+} = \text{AlHPO}_4^+$	7.4		
	$\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^+ = \text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$		10.3454	[BRGM]
Zn-P	ZnHPO_4 (aq)	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+} = \text{ZnHPO}_4$ (aq)	3.26		
	ZnPO_4^-	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+} = \text{ZnPO}_4^- + \text{H}^+$	-4.3018		
	$\text{ZnH}_2\text{PO}_4^+$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ = \text{ZnH}_2\text{PO}_4^+$		8.7954	[BRGM]
Type	Espèces minérales	Équation de réaction associée	LogK à 25°C	LogK à 25°C	Référence
Ca	Wollastonite	$\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2$ (aq) + $\text{H}_2\text{O} = \text{CaSiO}_3 + 2\text{H}^+$	-13.7605		
Zn	Zn(OH)_2 (a)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_2$ (a) + 2H^+		-12.4500	[Allison <i>et al.</i> , 1991]
	Zn(OH)_2 (c)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_2$ (c) + 2H^+		-12.2000	[Allison <i>et al.</i> , 1991]
	ZnSiO_3	$\text{Zn}^{2+} + \text{SiO}_2$ (aq) + $\text{H}_2\text{O} = \text{ZnSiO}_3 + 2\text{H}^+$		-2.9300	[Allison <i>et al.</i> , 1991]
	Willemite	$2\text{Zn}^{2+} + \text{SiO}_2$ (aq) + $2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+$	-13.8695		
Al	γ -Corundum	$2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$		9.3654	[BRGM]
	Gibbsite	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al(OH)}_3$	-7.74		
	Al(OH)_3 (am)	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al(OH)}_3$ (am)		-10.58	[BRGM]
Ca-P	Hydroxylapatite	$5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 4\text{H}^+$		7.5595	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	Brushite	$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		6.59	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	Monétite	$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_4$		6.89	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	MCPM	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		17.3808	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	OCP	$8\text{Ca}^{2+} + 6\text{HPO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$		19.8428	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	CDHA	$9\text{Ca}^{2+} + 6\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}) + 6\text{H}^+$		12.7859	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	α -Whitlockite	$3\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_3 + 2\text{H}^+$		0.8564	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	β -Whitlockite	$3\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_3 + 2\text{H}^+$		4.2764	[Janot <i>et al.</i> , 2001]

	Hilgenstockite	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+$		-8.5238	[Janot <i>et al.</i> , 2001]
	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	$4\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 2.5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		9.8062	[BRGM]
	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		11.4962	[BRGM]
Zn-P	α -Hopeite	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		25.0208	[BRGM]
	β -Hopeite	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		5.9408	[BRGM]
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		6.1508	[BRGM]
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		3.4808	[BRGM]
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+$		-0.0792	[BRGM]
	$\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$5\text{Zn}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 4\text{H}^+$		8.3962	[BRGM]
	ZnHPO_4	$\text{Zn}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{ZnHPO}_4$		9.5254	[BRGM]
	Spencerite	$4\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$		-2.4292	[BRGM]
Tarbuttite	$2\text{Zn}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) + 2\text{H}^+$		-1.0546	[BRGM]	
Al-P	Variscite	$\text{Al}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$		9.3654	[BRGM]
	Augetite	$2\text{Al}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$		-3.0746	[BRGM]
	Wavellite	$3\text{Al}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}^+$		2.2508	[BRGM]
	Berlinite	$\text{Al}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{AlPO}_4 + \text{H}^+$	7.2087		
Ca-Zn-P	Schlozite	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Zn}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		6.9708	[BRGM]
Ca-Al-P	$\text{CaAl}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 + \text{H}^+$		14.3564	[Stumm <i>et al.</i> , 1996]
	$\text{CaAl}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$		28.7108	[BRGM]
	Crandallite	$\text{Ca}^{2+} + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{H}^+$		-6.6392	[BRGM]
Al-Zn-P	Faustite	$\text{Zn}^{2+} + 6\text{Al}^{3+} + 4\text{HPO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} = \text{ZnAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$		9.1816	[BRGM]

Une fois les espèces et leur constante de solubilité renseignées, il est nécessaire de vérifier la base de données, dans le but d'évaluer si les résultats simulés sont conformes à des valeurs connues de la littérature. Le Tableau 24 recense les valeurs du pH de dissolution congruente et de la concentration

en calcium à l'équilibre issues de la littérature [Janot *et al.*, 2001] et calculées grâce à la base de données mise à jour. Les deux jeux de valeurs sont proches, ce qui montre la cohérence des minéraux phosphatés dans la base de données *chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt*.

Tableau 24 : Comparaison des données de solubilité des principaux orthophosphates de calcium issues de la littérature et calculées avec le logiciel CHESS et la base *chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt* [Janot *et al.*, 2001]

Espèces	Littérature		CHESS	
	pH de dissolution congruente	[Ca ²⁺] à l'équilibre (mmol.L ⁻¹)	pH de dissolution congruente	[Ca ²⁺] à l'équilibre (mmol.L ⁻¹)
Brushite	8,18	0,77	8,16	0,86
Monétite	8,25	0,51	8,24	0,55
MCPM	4,13	32,0	4,09	28,1
OCP	9,54	0,12	9,54	0,12
Hydroxyapatite	8,71	6,46.10 ⁻³	8,70	6,3.10 ⁻³

4.3. Modélisation de la réaction de la wollastonite avec une solution d'acide phosphorique concentrée

La dissolution de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique est modélisée à l'aide du logiciel CHESS, en utilisant la base de données *chess_B_Li_P_Zn_Ca_Al.txt*. La force ionique de la solution de gâchage est initialement très élevée, les activités des espèces dissoutes ne peuvent donc pas être directement assimilées à leur concentration. Selon Cherif *et al.* [Cherif *et al.*, 2000], une solution concentrée d'acide phosphorique (9 mol.L⁻¹) contient 5 mol.L⁻¹ de H⁺, 1,5 mol.L⁻¹ de H₂PO₄⁻ et 3,5 mol.L⁻¹ de H₅P₂O₈⁻. Néanmoins, la force ionique décroît très vite à des valeurs inférieures à 0,75 mol.L⁻¹ lorsque les premiers hydrates précipitent. En première approche, le modèle B-dot est utilisé pour estimer les coefficients d'activité des différentes espèces [Helgeson, 1967]. Ce modèle, qui est une extension du modèle de Debye-Hückel, permet de prendre en considération les interactions électrostatiques et stériques et est considéré comme raisonnablement précis pour la prédiction des activités des ions Na⁺ et Cl⁻ jusqu'à des concentrations autour de 1 mol.kg⁻¹ et pour des concentrations jusqu'à 0,3 à 1 mol.kg⁻¹ pour les autres espèces. Il a l'avantage d'être beaucoup plus simple à utiliser que le modèle de Pitzer dont les paramètres ne sont pas tous connus pour les espèces du système étudié.

La simulation thermodynamique de la réaction de la wollastonite avec une solution d'acide phosphorique concentrée est réalisée pour un système proche de celui étudié expérimentalement. Il est constitué de 100 g de wollastonite et 76 mL d'une solution d'acide phosphorique à 9 mol.L⁻¹ avec 0,15 mol.L⁻¹ de Na₂B₄O₇. Les rapports molaires Ca/P, B/P et Na/P, ainsi que le rapport liquide/solide sont les mêmes que ceux du liant étudié expérimentalement. En première approche, le zinc et l'aluminium sont omis du fait du manque de données thermodynamiques concernant le phosphate amorphe formé au cours de l'hydratation de la wollastonite. Grâce à la densité des minéraux d'intérêt (Tableau 25), l'évolution du volume de chaque phase est calculée en fonction de la quantité de wollastonite consommée et est comparée aux valeurs obtenues expérimentalement (Figure 55). La

simulation fait apparaître trois étapes principales au cours du processus d'hydratation de la wollastonite.

- Étape A (de 0 et 39 % de wollastonite consommée) : le pH augmente de plus de deux unités et le MCPM (qui est l'orthophosphate de calcium le plus acide [Dorozhkin, 2009]) précipite, de même que de la silice amorphe.
- Étape B (39 à 82 % de wollastonite consommée) : le pH atteint un plateau à 3,1 et le MCPM commence à se dissoudre, alors que la brushite précipite.
- Étape C (82 à 100 % de wollastonite consommée) : le pH augmente encore de deux unités avant d'atteindre un nouveau plateau à 4,8, provoquant la dissolution d'une faible fraction de brushite et la formation d'hydroxyapatite (le plus insoluble des orthophosphates en milieu faiblement acide, neutre ou basique).

Tableau 25 : Densité et volume molaire des espèces utilisées pour les calculs thermodynamiques [Janot et al., 2001]

Espèce	Formule	Densité (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol)
Wollastonite	CaSiO ₃	2.909	39.88
Brushite	CaHPO ₄ .2H ₂ O	2.32	74.13
Silica	SiO ₂	2.072	28.96
MCPM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	2.23	113.00
Hydroxyapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	3.15	159.36

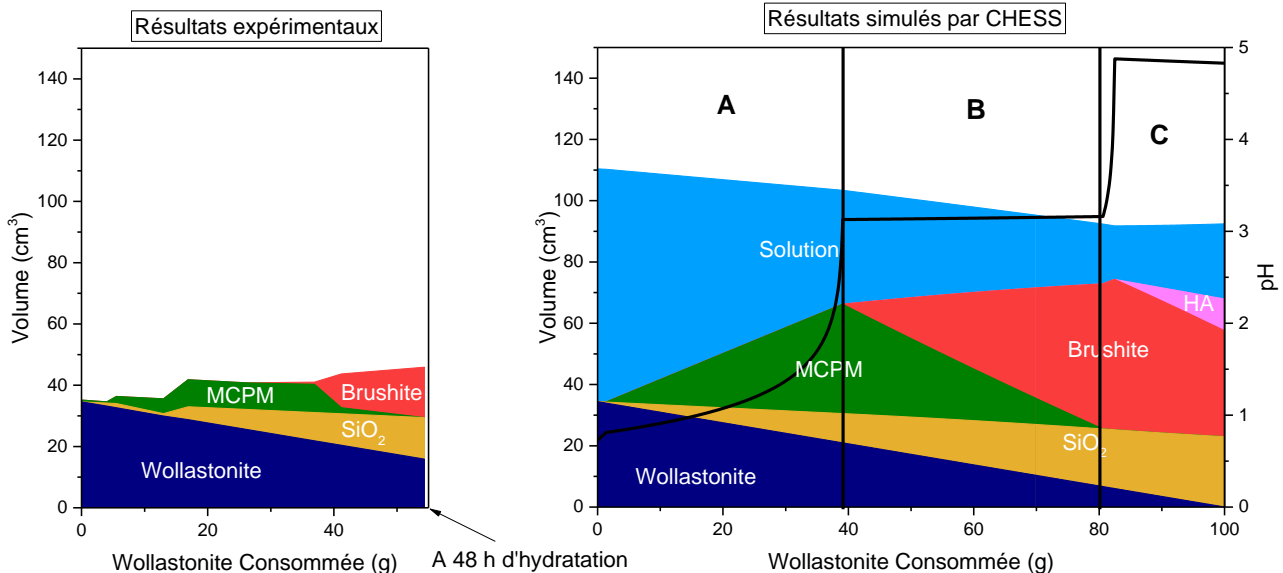


Figure 55 : Variation de volume et de minéralogie lors de la réaction entre la wollastonite et une solution d'acide phosphorique concentrée. Comparaison des résultats simulés par CHESS (droite) avec les résultats expérimentaux obtenus sur pâte de ciment (gauche)

La simulation thermodynamique reproduit donc bien la séquence de précipitation observée expérimentalement : $\text{CaSiO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2(\text{am}) + \text{MCPM} \rightarrow \text{SiO}_2(\text{am}) + \text{Brushite}$. La précipitation

transitoire du MCPM est donc gouvernée par des considérations thermodynamiques : le MCPM est le plus stable des orthophosphates de calcium au début de l'hydratation, lorsque le pH est faible. Ensuite, le pH augmente et contribue à la déstabilisation du MCPM et à la précipitation de la brushite. La précipitation d'hydroxyapatite n'est pas observée expérimentalement car la wollastonite n'est pas suffisamment consommée pour atteindre le domaine de stabilité de l'HA : à 48 h d'hydratation, 40% massique de wollastonite n'a pas encore réagi. Une autre différence entre simulation et expérience concerne les quantités de MCPM et de brushite ayant précipités : elles sont surestimées par la simulation du fait de la non prise en compte de la précipitation de l'aluminophosphate de calcium.

La simulation prédit une diminution du volume total du matériau (solide et liquide) lors de la réaction de la wollastonite. Cette réduction atteint 18 cm³ lorsque les 100 g de wollastonite sont consommés.

5. BILAN

Dans ce chapitre, nous avons déterminé le processus d'hydratation d'un liant brushitique commercial à base de wollastonite. Nous avons mis en évidence les évolutions minéralogiques associées à la structuration de la pâte, ainsi que les variations de composition de la solution porale. Finalement, la simulation de la réaction entre la wollastonite et une solution d'acide phosphorique a permis de confirmer que la précipitation successive du MCPM et de la brushite observée expérimentalement est gouvernée par la thermodynamique. Le Tableau 26 récapitule les principaux résultats acquis dans ce chapitre.

Tableau 26 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre 2

Processus d'hydratation du ciment brushitique étudié	<ul style="list-style-type: none"> • Processus en 4 étapes selon les variations du module élastique <ul style="list-style-type: none"> • 3 augmentations du module élastique • Début de prise Vicat à 15 h et fin de prise Vicat à 19 h, avec $l/s = 1,25$ et $T = 25^{\circ}\text{C}$
Évolution de la solution interstitielle pendant 7 h	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution de l'acidité de la solution • Consommation des éléments Al, P et Zn dès les premières minutes • Diminution de la quantité de Na et B suite à la reprécipitation de borax <ul style="list-style-type: none"> • Pas de Si en solution • Faible augmentation de la concentration et de la quantité de Ca en solution
Évolutions minéralogiques pendant 48 h	<ul style="list-style-type: none"> • Précipitation transitoire du MCPM entre 30 min et 30 h • Formation de brushite lorsque le MCPM est déstabilisé à partir de 24 h <ul style="list-style-type: none"> • Dissolution incongruente de la wollastonite conduisant à l'apparition de silice amorphe

	<ul style="list-style-type: none"> • Précipitation massive d'un aluminophosphate de zinc et de calcium amorphe dès les premières minutes, s'enrichissant en calcium au cours du temps.
<p>Étude la phase amorphe phosphatée</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Aluminophosphate • Ne contient pas de pyrophosphate • Possède 1 environnement pour l'Al et 3 (ou 4) environnements pour le phosphore • Possède un couplage dipolaire $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ • Possède un couplage dipolaire $^{27}\text{Al}-^{31}\text{P}$ avec 4 P
<p>Simulation thermodynamique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne reproduction de la séquence de précipitation MCPM puis brushite • Conversion du MCPM en brushite gouvernée par l'augmentation du pH • Prévion de précipitation d'hydroxyapatite si toute la wollastonite est consommée

Enfin, certaines questions restent posées à la fin de ce chapitre. Notamment, nous pouvons nous demander quelle sera l'évolution minéralogique de ce type de matériau à plus long terme et sous différentes conditions de stockage. En outre, il serait intéressant d'étudier les propriétés mécaniques de ces pâtes de ciment en lien avec leur porosité. L'étude de l'évolution du matériau durci de 48 h à 1 an fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 3

Évolutions des propriétés des Wo-CB à l'état durci

CHAPITRE 3 : ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DES Wo-CB A L'ÉTAT DURCI

1. PROCOLES EXPÉRIMENTAUX.....	100
1.1. Préparation des matériaux.....	100
1.2. Les différents modes de cure.....	100
1.3. Caractérisation de la résistance mécanique et de la stabilité dimensionnelle et pondérale des pâtes de ciment.....	101
1.4. Caractérisation de la texture poreuse.....	102
1.4.1. Porosimétrie à eau.....	102
1.4.2. Porosimétrie par adsorption d'azote.....	103
2. ÉVOLUTION DE LA MINÉRALOGIE DES PÂTES DE CIMENT CONSERVEES SOUS DIFFERENTES CONDITIONS JUSQU'À L'ECHEANCE DE 1 AN.....	104
2.1. Évolution minéralogique des pâtes de ciment conservées en milieu sec.....	104
2.1.1. Eprouvettes conservées en sac scellé.....	104
2.1.2. Eprouvettes conservées sous air.....	108
2.2. Évolution minéralogique des pâtes de ciment conservées en milieu humide.....	109
2.2.1. Cure sous eau.....	109
2.2.2. Cure sous eau cimentaire.....	111
2.3. Bilan.....	113
3. POROSITE, RESISTANCES MECANIQUES ET VARIATIONS DIMENSIONNELLES ET PONDERALES DE PÂTES DE CIMENT Wo-CB JUSQU'À 1 AN.....	114
3.1. Évolution de la texture poreuse de pâtes de ciment jusqu'à 1 an.....	114
3.1.1. Echantillons conservés en sac.....	114
3.1.2. Influence du mode de conservation sur la texture poreuse des pâtes âgées de 90 j.....	115
3.2. Influence de la durée et du type de cure sur la résistance mécanique.....	116
3.3. Influence de la durée et du type de cure sur les variations dimensionnelles et pondérales d'éprouvettes de pâtes de ciment.....	117
4. BILAN.....	120

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'hydratation du ciment brushitique commercial au cours des 48 heures suivant le gâchage. Il s'agit maintenant de déterminer son évolution minéralogique et microstructurale à plus long terme, jusqu'à l'échéance d'un an, et de corrélérer les résultats obtenus aux résistances mécaniques et aux variations dimensionnelles mesurées sur éprouvettes. Quatre conditions de cure à température ambiante sont plus particulièrement investiguées :

- en sac scellé de façon à limiter la dessiccation,
- sous air (humidité relative non contrôlée),
- sous eau, condition propice au développement de réactions différées pouvant endommager le matériau,
- sous «eau cimentaire», solution alcaline en équilibre avec une pâte de ciment hydratée, représentative d'une solution susceptible de resaturer la matrice Wo-CB dans un site de stockage contenant des éléments de structure en béton.

OBJECTIFS

Déterminer des conditions de cure des pâtes de Wo-CB sur :

- leur évolution minéralogique et microstructurale
- leurs propriétés mécaniques et leur stabilité dimensionnelle.

1. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

Dans cette partie, le mode de préparation des matériaux est tout d'abord détaillé, puis les différents modes de cure sont explicités. Les différentes techniques de caractérisation des matériaux sont ensuite présentées.

1.1. Préparation des matériaux

Les pâtes de ciment sont élaborées à partir du liant commercialisé par la société Sulitec, avec un rapport liquide/solide massique de 1,25. Le malaxage s'effectue dans un bol de 5 L, en mélangeant la pâte à environ 150 rpm pendant 15 minutes avec une pale de type ancre de 15 cm.

Pour le suivi des résistances mécaniques et des variations dimensionnelles et pondérales, les pâtes sont coulées dans des moules de polystyrène de dimensions $4 \times 4 \times 16$ cm³, contenant un plot à chaque extrémité. Les moules sont recouverts d'une plaque de PVC et sont placés dans une enceinte climatique à 20°C et 95% d'humidité relative (HR) pendant 2 jours. Les éprouvettes sont ensuite démoulées, pesées, mesurées à l'aide d'un comparateur, puis placées en cure.

Les échantillons destinés au suivi de la minéralogie et de la porosité sont coulés dans des flacons de polypropylène de 30 mL et placés dans l'enceinte climatique à 20°C et 95 % HR. Après 2 jours, ils sont démoulés et stockés dans les mêmes conditions que les éprouvettes.

Les matériaux sont caractérisés aux échéances de 7, 28, 90, 180 et 365 jours. La détermination de leur minéralogie est réalisée selon les protocoles décrits dans le chapitre 2.

1.2. Les différents modes de cure

Le comportement des matrices cimentaires destinées au conditionnement des déchets est généralement étudié pour différents modes de conservation à température ambiante.

- La conservation en sac scellé, à l'abri de la dessiccation, représente la situation nominale d'évolution d'une matrice isolée du milieu extérieur dans son conteneur hermétiquement fermé.
- La conservation sous air favorise le retrait et permet d'évaluer le risque de fissuration associé.
- La conservation sous eau est propice au développement de réactions différées pouvant conduire, dans certains cas, à une expansion et un endommagement du matériau.
- Enfin, la conservation sous «eau cimentaire», solution alcaline en équilibre avec une pâte de ciment Portland hydratée, simule la situation où la matrice cimentaire se retrouverait en contact avec une eau ayant percolé au travers des ouvrages en béton (le plus souvent à base de ciment Portland) du site de stockage.

Notons que, dans ce dernier cas, le gradient de pH entre la solution interstitielle du matériau et la solution de cure est susceptible d'induire des évolutions minéralogiques au sein du matériau : la brushite est déstabilisée pour un pH supérieur à 6 et l'hydrate le plus stable devient l'hydroxyapatite.

D'un point de vue pratique, les cures sont réalisées selon les protocoles suivants.

- Cure en sac : Pour isoler au mieux les matériaux de l'environnement extérieur, ils sont emballés dans du papier aluminium, puis sont placés dans des sacs plastiques scellés.
- Cure sous air : Les échantillons sont placés dans un bac dans le laboratoire.
- Cure sous eau : Pour ce type de conservation, une adaptation du protocole est nécessaire avec les ciments brushitiques. En effet, les éprouvettes sont traditionnellement placées sous eau au démoulage, soit dans ce cas à 2 j. Or les expériences ont montré que si l'on place des pâtes de ciment Wo-CB sous eau avant 28 j, les éprouvettes perdent considérablement en résistance mécanique. Les éprouvettes sont donc immergées à 28 j. Avant cette échéance, elles sont conservées en sac scellé. Le rapport de la surface de matériau en contact avec la solution et du volume d'eau (S/V) est de $0,014 \text{ cm}^{-1}$.
- Cure sous «eau cimentaire» : La mise sous eau cimentaire des éprouvettes s'effectue de la manière suivante :
 - Une pâte de ciment Portland (référence : CEMI 52,5 N PM-ES Calcia Beaucaire) est préparée avec un rapport massique eau/ciment de 0,4. La pâte de ciment est ensuite conservée en sac scellé pendant 28 jours.
 - La pâte de ciment CEMI est ensuite broyée et tamisée à rejet nul à 1 mm. Les solutions cimentaires sont préparées de la manière suivante : 300 g de pâte de ciment broyée sont placés dans un dessiccateur, puis 6 L d'eau déminéralisée sont ajoutés. Les solutions sont laissées à l'équilibre pendant 7 j. Le pH d'équilibre est alors de 13. Les solutions sont placées sous vide, dans le but d'éviter leur carbonatation.
 - Des éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm de pâte de ciment brushitique sont placées dans cette eau à 28 j. Au maximum 3 éprouvettes peuvent être placées dans chaque dessiccateur. Le rapport S/V obtenu est alors de $0,043 \text{ cm}^{-1}$.
 - Les dessiccateurs sont ensuite placés sous vide.
 - Les variations dimensionnelles et pondérales, la résistance en compression et en flexion ainsi que la minéralogie des éprouvettes sont caractérisées à 90 et 180 j.

1.3. Caractérisation de la résistance mécanique et de la stabilité dimensionnelle et pondérale des pâtes de ciment

Les propriétés mécaniques des éprouvettes sont déterminées par la mesure de leur résistance à la flexion et à la compression. La résistance à la flexion est mesurée sur deux éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm selon un dispositif de flexion 3 points conforme à la norme EN 196-1. La résistance en compression est ensuite déterminée selon le protocole de la norme EN 196-1 sur les quatre demi-prismes obtenus.

La stabilité pondérale est mesurée grâce à une balance de précision 0,01 g. La variation pondérale est déterminée par différence par rapport à la masse pesée après démoulage et est exprimée en %.

La stabilité dimensionnelle est déterminée par mesure de la longueur de l'éprouvette $4 \times 4 \times 16$ cm, grâce à un rétractomètre. La variation dimensionnelle est déterminée par différence entre la valeur mesurée au démoulage et la valeur à l'échéance donnée. Elle est ensuite exprimée en $\mu\text{m.m}^{-1}$.

1.4. Caractérisation de la texture poreuse

Toutes les méthodes de caractérisation de la texture poreuse utilisées dans ce travail sont des méthodes dites intrusives. Elles consistent à introduire un fluide, gaz ou liquide, dans la porosité du matériau afin d'obtenir des informations sur sa porosité.

1.4.1. Porosimétrie à eau

La porosimétrie à eau est une technique thermogravimétrique permettant d'obtenir une estimation du volume poreux accessible à l'eau. Elle concerne les pores dont la taille supérieure à 0,5 nm [Gallé, 2001]. La porosité ε (exprimée en %) est donnée par l'équation 13.

$$\varepsilon = \frac{V_{pores}}{V_{\text{échantillon}}} \quad (\text{Eq.13})$$

Pour chaque échéance de mesure, trois échantillons cylindriques d'environ 15 g sont testés. Les échantillons sont placés dans un dessiccateur sous vide primaire pendant 48 heures, puis sont saturés avec de l'eau pendant 24 heures. La masse des échantillons saturés est ensuite mesurée et est notée par la suite $m_{\text{saturée}}$. Une pesée hydrostatique (m_{hydro}), consistant à mesurer la masse de l'échantillon saturé dans l'eau, est également réalisée. La différence de ces deux masses permet de mesurer le volume d'échantillon (Eq.14).

$$V_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{saturée}} - m_{\text{hydro}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (\text{mL}) \quad (\text{Eq.14})$$

où ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau.

Enfin, les échantillons sont séchés dans une étuve à une température modérée (incrémentée en trois fois de 55 à 75°C), jusqu'à stabilisation de la masse (moins de 0,1 % de perte de masse pendant 24 heures consécutives). La masse stabilisée ($m_{\text{sèche}}$) permet alors de calculer le volume des pores (Eq.15).

$$V_{pores} = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{saturée}} - m_{\text{sèche}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (\text{Eq.15})$$

Notons qu'une comparaison de la minéralogie des échantillons avant et après la cure thermique à 55, 65 et 75°C a été réalisée. Les diffractogrammes (Figure 56) montrent que la minéralogie ne varie pas au cours des différents traitements thermiques et que la brushite est stable au cours de l'expérience.

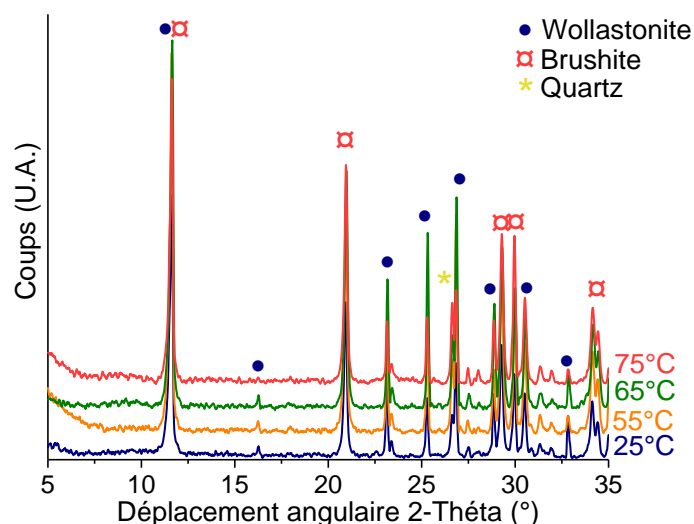


Figure 56 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâte de ciment brushitique âgés de 28 j ayant subi un traitement thermique

1.4.2. Porosimétrie par adsorption d'azote

La porosimétrie à eau permet de connaître la porosité ouverte accessible à l'eau des matériaux. En revanche, elle ne permet pas de conclure sur la morphologie et la structure du réseau poreux. L'adsorption d'azote est une technique complémentaire très intéressante pour caractériser le réseau poreux. En effet, l'allure des isothermes d'adsorption et de désorption permet d'obtenir des informations qualitatives, à la fois sur le type de matériau adsorbant, ainsi que sur la morphologie et la connectivité des pores. Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz sont classées selon 6 catégories établies par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (Figure 57). En outre, à partir du phénomène de condensation capillaire et de l'équation de Kelvin, cette technique permet d'obtenir des informations quantitatives sur le volume poreux accessible au gaz, la surface spécifique et la distribution en taille de pores.

La porosimétrie par adsorption-désorption de gaz nécessite un séchage de l'échantillon. Ce séchage est effectué par lyophilisation à l'azote liquide. Notons que, des analyses DRX avant et après lyophilisation de l'échantillon ont été réalisées : aucune modification de la minéralogie n'a été caractérisée. Néanmoins, ce procédé ne permet pas d'évacuer l'eau adsorbée à la surface des pores et les impuretés gazeuses. L'échantillon subit donc un dégazage de 12 heures, sous vide, à 75°C avant l'analyse (température n'affectant pas la minéralogie de l'échantillon).

Les essais sont réalisés sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 équipé de deux postes de dégazage et d'un poste d'analyse. Les analyses sont réalisées à la température de l'azote liquide (77 K) et dans une gamme de pressions relatives P/P_0 allant de $5 \cdot 10^{-6}$ à 0,99. La surface spécifique est déterminée par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). La distribution en taille de pores est calculée grâce au modèle de Barret-Joyner-Halenda (BJH), imposant des hypothèses lourdes sur la forme des pores, qui est supposée cylindrique. Les diamètres de pores accessibles par cette méthode sont compris entre 20 et 400 Å.

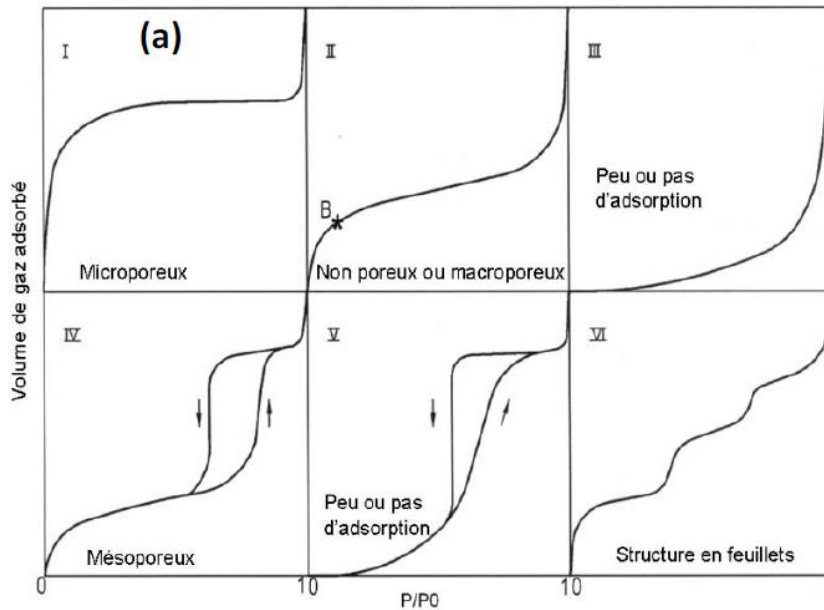


Figure 57 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption de gaz selon l'IUPAC [Rouquerol et al., 1994] qui permet de distinguer des matériaux adsorbants typiques

2. ÉVOLUTION DE LA MINÉRALOGIE DES PÂTES DE CIMENT CONSERVÉES SOUS DIFFÉRENTES CONDITIONS JUSQU'À L'ÉCHEANCE DE 1 AN

Cette partie a pour objectif de réaliser une étude de l'évolution de la minéralogie du matériau dans les différentes conditions de conservation décrites dans le paragraphe 1.

2.1. Évolution minéralogique des pâtes de ciment conservées en milieu sec

2.1.1. Epruvettes conservées en sac scellé

À 7 j, la pâte de ciment conservée en sac scellé contient les phases cristallines suivantes (Figure 58) :

- brushite (produit d'hydratation) ;
- wollastonite résiduelle, témoignant d'une réaction incomplète du ciment ;
- quartz, impureté présente au départ dans le ciment.

L'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, associée aux analyses élémentaires quantitatives réalisées après dissolution du matériau, met en évidence la présence de silice amorphe, provenant de la dissolution incongruente de la wollastonite, ainsi que d'un aluminophosphate amorphe (Figure 59).

Notons que les phases observées à 7 j sont les mêmes que celles observées à 48 h (cf. chapitre 2).

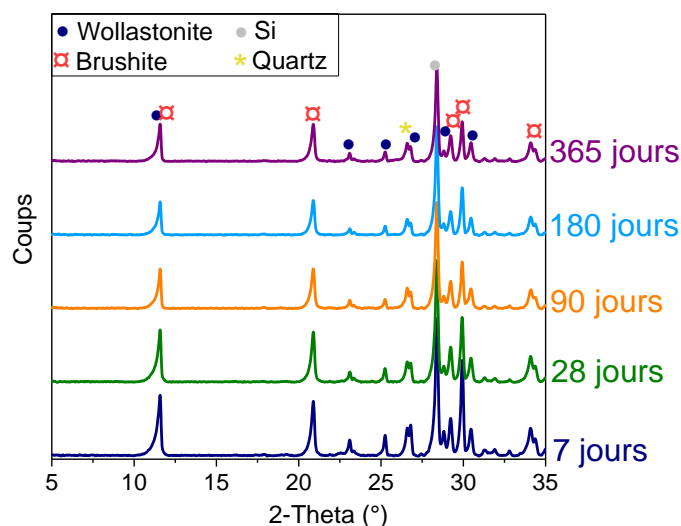


Figure 58 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB conservés en sac entre 7 et 365 j

Entre 7 et 365 j, peu de modifications sont observées. Les phases cristallines détectées sont toujours les mêmes : l'assemblage minéralogique est donc stable au cours du temps. La proportion de wollastonite diminue entre 7 et 90 j tandis que celle de la phase phosphatée amorphe augmente (Figure 59). Une stabilisation est ensuite observée. La quantité de brushite formée reste stable au cours du temps, à toutes les échéances de caractérisation entre 7 j et 1 an.

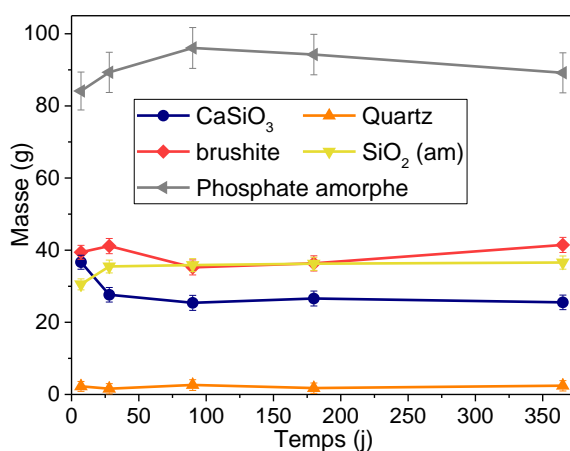


Figure 59 : Masse de chaque phase présente dans la pâte de ciment en fonction du temps (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)

Il est également intéressant de déterminer si la composition de la phase aluminophosphate amorphe évolue au cours du temps. Pour cela, des spectres EDS sont acquis au MEB sur des sections polies de pâtes de ciment âgées de 7 à 365 j. Les résultats sont donnés sur la Figure 60. Les rapports molaires Al/P et Zn/P sont constants sur la période étudiée. En revanche, le rapport Ca/P augmente entre 7 et 90 j, puis se stabilise à une valeur de $0,9 \pm 0,1$. Les analyses par la méthode de Rietveld, associées aux analyses élémentaires quantitatives permettent également de calculer les rapports molaires Ca/P, Al/P et Zn/P :

- ils valent respectivement $0,6 \pm 0,2$; $0,2 \pm 0,1$ et $0,2 \pm 0,2$ à 7 jours,
- le rapport Ca/P augmente entre 7 et 28 jours et se stabilise à $0,8 \pm 0,2$.

Les rapports élémentaires déterminés par les deux techniques sont donc en bon accord. Une incertitude demeure cependant sur l'origine de l'augmentation du rapport Ca/P au cours de l'hydratation. Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- un enrichissement de la phase amorphe en calcium,
- une précipitation à l'échelle submicronique de brushite intimement mélangée avec la phase amorphe.

Dans ce dernier cas, le volume de matière analysée par EDS ($\approx 1 \mu\text{m}^3$) serait un mélange des deux phases, ce qui viendrait biaiser la détermination du rapport Ca/P de la phase amorphe. Il serait intéressant de compléter ces résultats par une observation de la phase amorphe à une échelle nanométrique grâce à un microscope électronique à transmission.

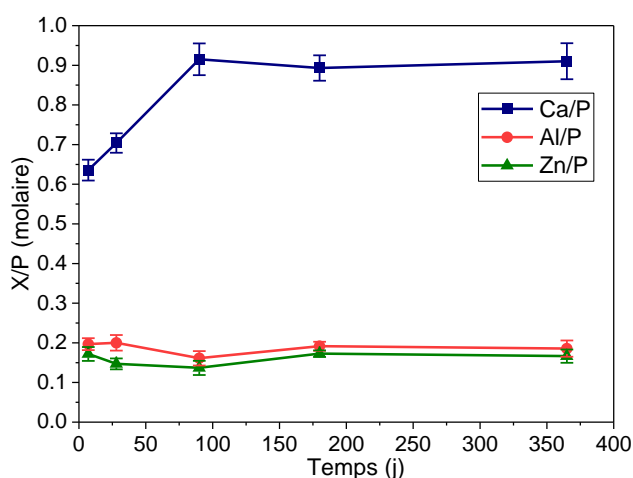


Figure 60 : Evolution des rapports Ca/P, Al/P et Zn/P de la phase amorphe dans des échantillons de pâte de ciment Wo-CB âgés de 7 à 365 j

La pâte de ciment âgée de 90 j est également analysée par spectroscopie RMN ^{31}P et ^{27}Al . Les spectres de cet échantillon sont comparés à ceux d'un échantillon de pâte âgé de 48 h sur la Figure 61. La décomposition des spectres est donnée en annexe D.

Nous observons que le spectre ^{31}P la pâte âgée de 90 j contient plusieurs pics (Figure 61-A) :

- un pic fin à 1,4 ppm caractéristique de l'environnement Q_0 des noyaux phosphore de la brushite [Legrand *et al.*, 2009] ;
- un pic moins intense à -1,5 ppm correspondant à la monétite ;
- des pics assignés à la phase amorphe à 3,8, 2,4, -5,5 et -10,4 ppm,, qui se situent également dans la gamme de déplacements chimiques de l'environnement Q_0 des noyaux phosphore.

L'échantillon âgé de 90 j présente un pic supplémentaire (à 3,8 ppm) par rapport à celui âgé de 48 h.

Le spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 90 j (Figure 61-B) présente quant à lui les mêmes pics que le spectre de l'échantillon âgé de 48 h :

- un pic intense à -8,6 ppm, correspondant à de l'aluminium en coordinence 6 couplé à des noyaux phosphore [MacKenzie *et al.*, 2002] ;

- un pic de très faible intensité à 16 ppm, assigné à de l'Al en coordinence 6 (AlO_6) ;
- un pic à 64 ppm, correspondant à de l'Al en coordinence 4 (AlO_4).

Ce dernier pic est plus intense à 90 j qu'à 48 h. En outre, un décalage vers des valeurs plus grandes de déplacement chimique du pic à -8,6 ppm (Al en coordinence 6 couplé aux noyaux phosphore) est observé. Ce déblindage du noyau Al est caractéristique de la formation d'une liaison à caractère plus covalent.

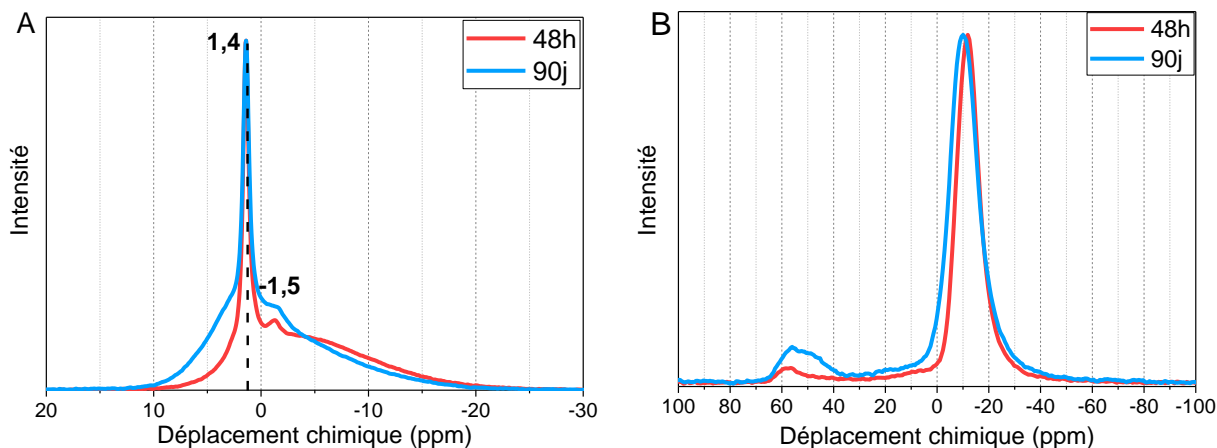


Figure 61 : Spectres RMN 1D de la pâte de ciment âgée de 48 h et 90 j conservée en sac, A : ^{31}P et B : ^{27}Al ($B_0 = 14,1 \text{ T}$)

Une question reste encore en suspens à ce stade : est-ce que l'environnement de l'aluminium par rapport aux noyaux phosphore évolue entre 48 h et 90 j ? Pour y répondre, une analyse REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ a été réalisée.

Sur la Figure 62, nous observons que la courbe REDOR de l'échantillon âgé de 90 j se superpose à celles de l'échantillon âgé de 48 h et de la VPI-5. Ainsi, l'environnement des noyaux aluminium vis-à-vis des noyaux phosphore n'a pas évolué entre 48 h et 90 j. A 90 j, l'aluminium de la phase amorphe est principalement en coordinence 6 couplé à 4 noyaux phosphore (cf. chapitre 2).

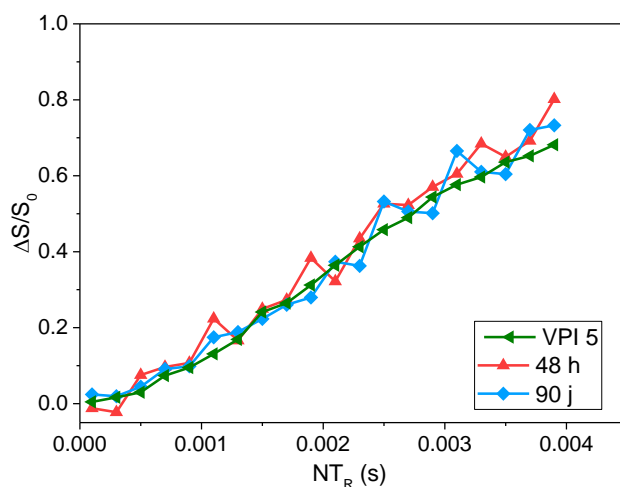


Figure 62 : Courbes REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ des pâtes de ciment âgées de 48 h et 90 j comparées à celle de la VPI-5

2.1.2. Epruvettes conservées sous air

Les minéraux cristallins présents dans la pâte stockée sous air n'évoluent pas entre 90 et 365 j (Figure 63). Tous les échantillons analysés sont constitués de brushite, de wollastonite résiduelle et de quartz.

Une analyse quantitative des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld est effectuée (Tableau 27). La proportion des différentes phases n'évolue pas significativement au cours de la période étudiée, à l'exception de la brushite qui semble diminuer faiblement.

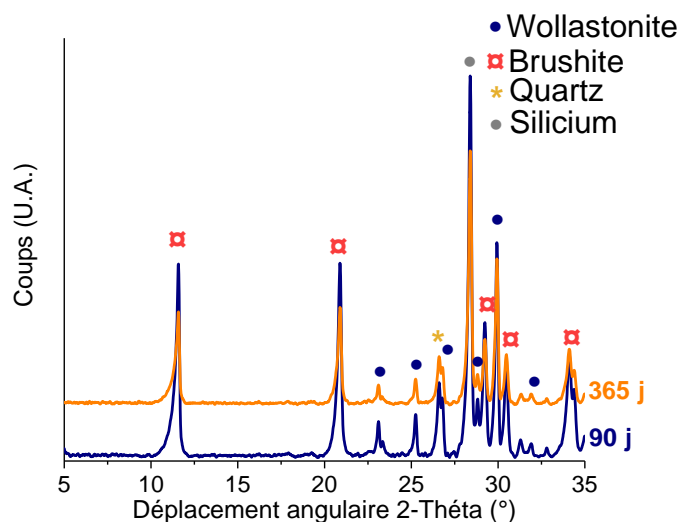


Figure 63 : Diffractogrammes de rayons X des pâtes de ciment Wo-CB conservées sous air pendant 90 et 365 j

Dans la littérature, Alshaaer *et al.* détectent la formation de monétite lorsque la pâte de ciment évolue sous air pendant 20 mois [Alshaaer *et al.*, 2011a]. Ici, la monétite n'a pu être mise en évidence par les analyses Rietveld, ce qui signifie que la quantité éventuellement formée est inférieure à la limite de détection par DRX ou que la phase est mal cristallisée. Deux hypothèses pourraient permettre d'expliquer la faible diminution de la masse de brushite entre 90 et 365 j :

- sa déstabilisation au profit de la phase amorphe,
- sa conversion partielle en monétite mal cristallisée (la masse de monétite formée représenterait alors 4 % de la masse de l'échantillon).

Tableau 27 : Résultats de l'analyse Rietveld des diffractogrammes d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB conservés sous air pendant 90 et 365 j (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)

Echéance	Wollastonite	Brushite	Quartz	Silice amorphe	Aluminophosphate amorphe
j	g	g	g	g	g
90	35 ± 3	46 ± 2	2,1 ± 1,5	25 ± 1	91 ± 8
365	33 ± 3	35 ± 4	2,2 ± 1,5	25 ± 1	104 ± 8

2.2. Évolution minéralogique des pâtes de ciment conservées en milieu humide

Lorsque les échantillons sont conservés en milieu humide, il est important de faire la différence entre la minéralogie de surface et la minéralogie au cœur de l'échantillon. En effet, ces conditions provoquent une lixiviation du matériau conduisant à une évolution de la minéralogie à proximité de la surface lixiviée. Ainsi, nous appellerons minéralogie moyenne la minéralogie de l'échantillon en son cœur et à la surface, analysée sur pâte de ciment broyée, et minéralogie de surface la minéralogie à la surface de l'échantillon.

2.2.1. Cure sous eau

La minéralogie moyenne des phases cristallines contenues dans les pâtes de ciment Wo-CB placées sous eau après 28 j de cure en sac ne présente pas d'évolutions entre 90 et 365 j (Figure 64). De la brushite, de la wollastonite résiduelle et du quartz sont détectés à toutes les échéances.

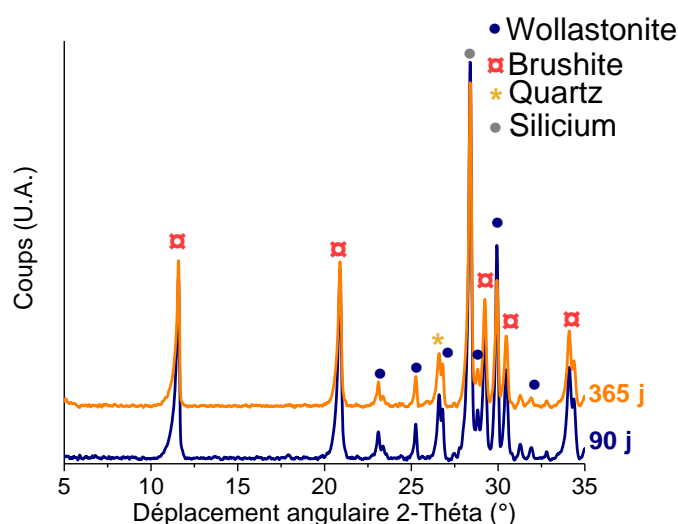


Figure 64 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB âgés de 90 et 365 j et conservés sous eau

Les résultats de l'analyse quantitative des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld sont donnés dans le Tableau 28. La proportion des différentes phases n'évolue pas significativement au cours de la période étudiée.

Tableau 28 : Résultats de l'analyse Rietveld de diffractogrammes de pâtes de ciment Wo-CB conservés sous eau et âgés de 90 et 365 j (pour une masse initiale de wollastonite de 100 g)

Echéance	Wollastonite	Brushite	Quartz	Silice amorphe	Aluminophosphate amorphe
j	g	g	g	g	g
90	28 ± 2	40 ± 2	1,6 ± 1,5	25 ± 1	106 ± 7
365	25 ± 3	35 ± 2	2,2 ± 1,6	25 ± 1	112 ± 8

Bien que la minéralogie moyenne n'évolue pas notablement au cours du temps, il est intéressant de déterminer si la surface du matériau en contact avec l'eau est altérée ou non. Pour cela, des

analyses au MEB-EDS sont réalisées sur la section polie d'une coupe transverse d'un échantillon âgé de 365 j. Les résultats (Figure 65) montrent une altération de la surface sur une épaisseur d'environ 100 µm. Dans cette zone, un appauvrissement en calcium et en phosphore est mis en évidence. En revanche, les teneurs en silicium, zinc et aluminium ne semblent pas évoluer notablement en fonction de la profondeur d'échantillon. De la brushite pourrait donc se dissoudre à la surface de l'échantillon.

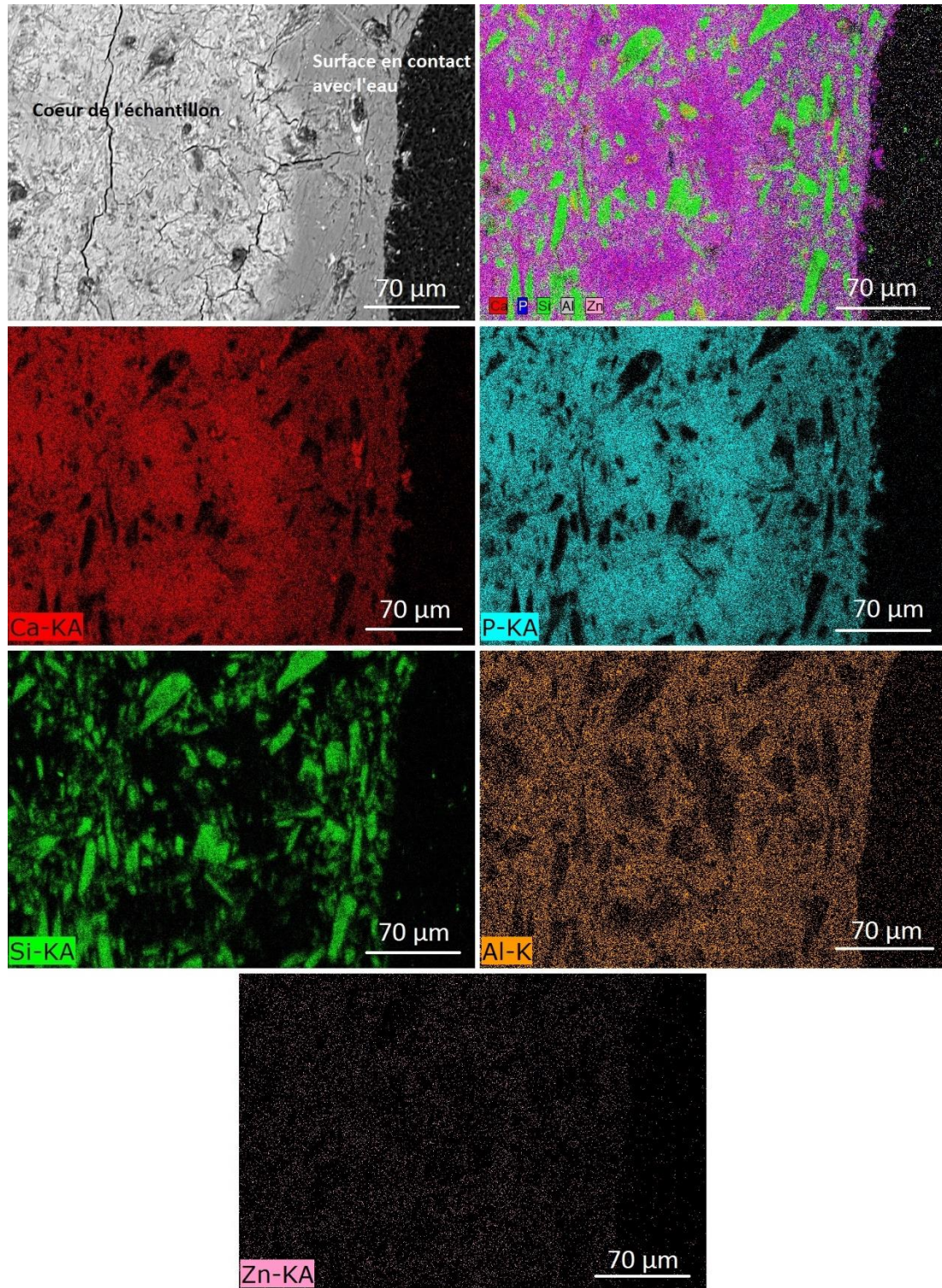


Figure 65 : Images MEB (BSE, 15 kV, 9,5 mm) et cartographies élémentaires d'une section polie d'un échantillon de pâte de ciment âgé de 365 j et conservé sous eau

2.2.2. Cure sous eau cimentaire

Ici encore, la minéralogie moyenne de l'échantillon ne présente pas d'évolution entre 90 et 180 j (Figure 66). Les pâtes sont constituées de brushite, de wollastonite résiduelle et de quartz.

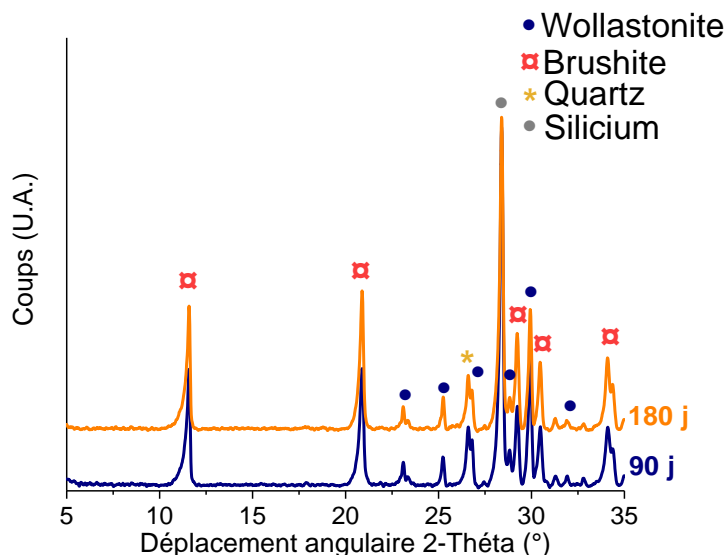


Figure 66 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB âgés de 90 et 180 j et conservés sous eau cimentaire

L'analyse Rietveld (Tableau 29) montre que la proportion des différentes phases n'évolue pas significativement au cours de la période étudiée.

Tableau 29 : Résultats de l'analyse Rietveld de diffractogrammes d'échantillons de pâte de ciment Wo-CB conservés sous eau cimentaire pendant 90 et 365 j (pour 100 g de wollastonite initiale)

Echéance	Wollastonite	Brushite	Quartz	Silice amorphe	Aluminophosphate amorphe
j	g	g	g	g	g
90	24 ± 3	28 ± 2	1,8 ± 1,6	24 ± 1	121 ± 8
365	24 ± 3	32 ± 2	2,1 ± 1,6	24 ± 1	117 ± 8

Comme pour le stockage sous eau, il est intéressant d'observer la surface de l'échantillon en contact avec la solution lixiviante afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications minéralogiques localisées. Les analyses MEB-EDS (Figure 67) montrent un appauvrissement en silicium et un enrichissement en calcium et en phosphore sur une épaisseur d'une dizaine de μm à proximité de la surface. Il est donc possible qu'un minéral phosphocalcique ait précipité à la surface de l'échantillon de pâte. En effet, des ions calcium peuvent être apportés par la solution cimentaire ou par la dissolution de phases du ciment Wo-CB pour favoriser la précipitation d'un nouvel hydrate. La couche altérée semble densifier la surface de l'échantillon. Il est possible qu'elle permette de protéger le cœur de l'échantillon. En outre, le pH de la solution cimentaire à 180 j est de 12,5. A ce pH de l'hydroxyapatite est susceptible de se former. Notons enfin la présence d'une couche micrométrique riche en calcium à l'extrême surface de l'échantillon. Il pourrait s'agir de calcite vu le pH de la solution lixiviante.

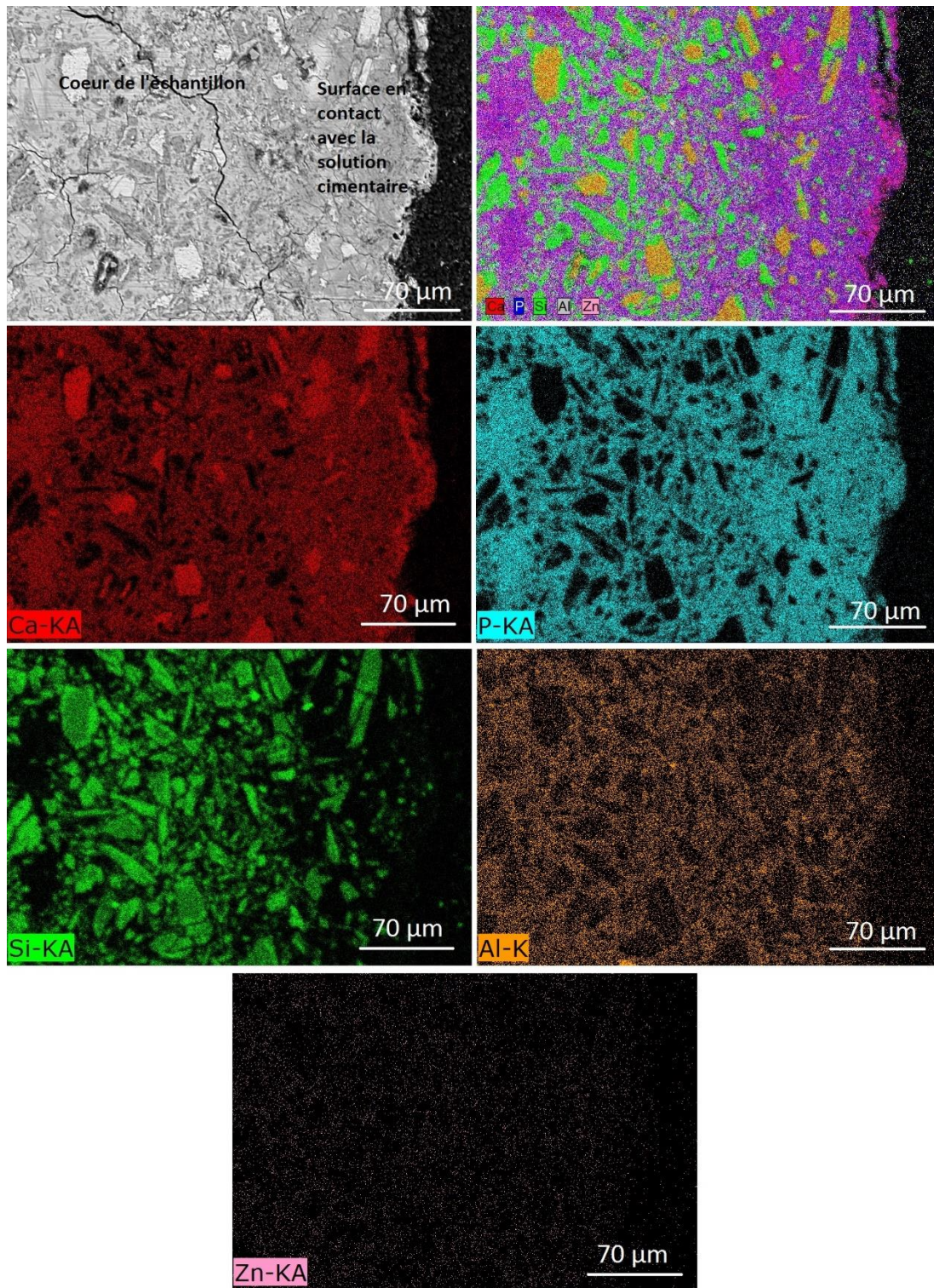


Figure 67 : Images MEB (BSE, 15 kV, 9,5 mm) et cartographies élémentaires d'une section polie d'un échantillon de pâte de ciment âgé de 180 j conservé sous eau cimentaire

Pour vérifier cette hypothèse, une analyse par DRX est réalisée sur la surface de l'échantillon âgé de 180 j (Figure 68). De la brushite et de l'hydroxyapatite déficiente en calcium sont clairement mises en évidence. La calcite n'est pas observée.

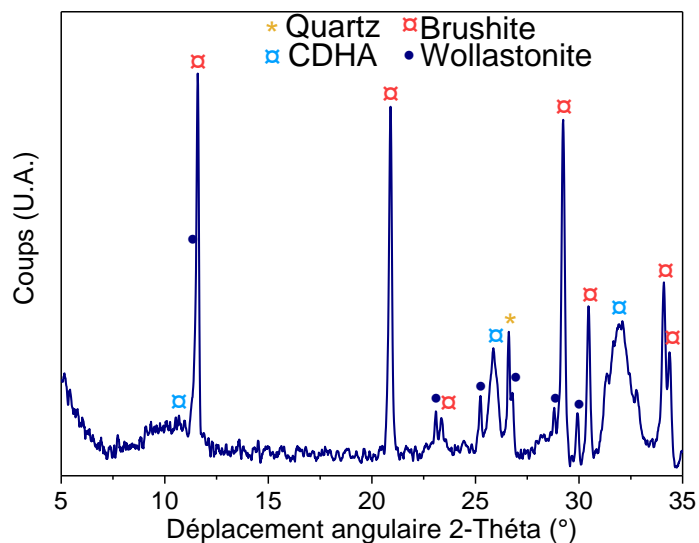


Figure 68 : Diffractogramme des rayons X de la surface d'un échantillon de pâte de ciment Wo-CB âgé de 180 j et conservé sous eau cimentaire

2.3. Bilan

Nous retiendrons que, lors d'une conservation en sac, une poursuite de l'hydratation est détectée jusqu'à l'échéance de 90 j, conduisant à la consommation de la wollastonite et à la précipitation d'aluminophosphate de zinc et de calcium amorphe. En revanche, la quantité de brushite formée n'évolue pas significativement après 7 j.

Quel que soit le mode de conservation, les phases présentes au cœur du matériau sont les mêmes. Les pâtes sont constituées de brushite, de wollastonite résiduelle, de quartz, de silice amorphe et d'aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe.

Pour chaque mode de conservation, l'avancement de réaction a été calculé à partir de la quantité de wollastonite consommée (Figure 69). Il est sensiblement identique pour les échantillons placés en milieu humide ou en sac. En revanche, une conservation sous air semble induire un avancement légèrement inférieur. Il est donc possible que la perte d'eau résultant de la dessiccation induite par ce mode de cure limite l'hydratation de la pâte de ciment.

Enfin, il est important de noter qu'en milieu humide, des modifications localisées de la minéralogie sont observées à proximité de la surface lixiviée de l'échantillon.

- Sous eau, la brushite semble se dissoudre sur une épaisseur atteignant environ 80 μm après 1 an. La détérioration de la surface ne la rend pas pour autant friable.
- Sous eau cimentaire, de l'hydroxyapatite déficiente en calcium est caractérisée à la surface de l'échantillon en contact avec la solution alcaline. La couche observée est de faible épaisseur (environ 10 μm) et semble densifier la surface de l'échantillon. Il est possible que cette couche de phosphate de calcium permette de protéger le cœur de l'échantillon.

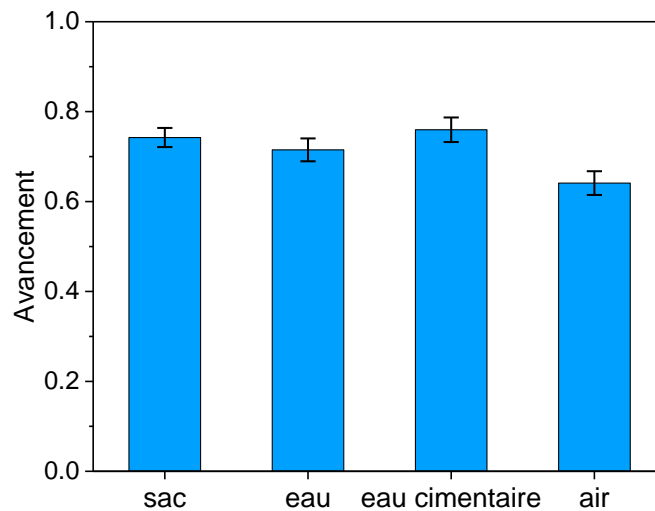


Figure 69 : Avancement de la réaction (calculé à partir de la quantité de wollastonite consommée) à 90 j selon les différents modes de conservation

3. POROSITE, RESISTANCES MECANIQUES ET VARIATIONS DIMENSIONNELLES ET PONDERALES DE PÂTES DE CIMENT Wo-CB JUSQU'À 1 AN

3.1. Évolution de la texture poreuse de pâtes de ciment jusqu'à 1 an

3.1.1. Échantillons conservés en sac

La porosité totale des pâtes est mesurée par porosimétrie à eau (Tableau 30). Les valeurs ne varient pas significativement entre 28 et 365 j. La porosité des pâtes est d'environ 28 %. A titre de comparaison, les porosités totales de pâtes de ciment Portland (CEMI) de rapport e/c 0,35 et 0,45 sont respectivement égales à 30,3 % et 40,5 % [Baroghel-Bouny, 1994]. La porosité totale des pâtes de ciment brushitiques à base de wollastonite est donc proche de celle de pâtes de ciment silico-calciques de e/c 0,35.

Tableau 30 : Valeurs de porosité déterminées par porosimétrie à eau

Echéance	Porosité
j	%
28	27,3 ± 0,7
90	29,8 ± 0,3
180	27,3 ± 0,1
365	28,7 ± 0,2

La texture poreuse est déterminée par analyse BJH. Les isothermes d'adsorption-désorption sont représentées sur la Figure 70-A. Pour toutes les échéances, il s'agit d'isothermes de type IV, indiquant la présence de mésopores [Rouquerol *et al.*, 1994].

Le diamètre moyen des pores diminue entre 90 j et 6 mois (Tableau 31), puis il se stabilise à une valeur proche de 80 Å. L'observation des courbes de la Figure 70-B montre une distribution avec un mode principal voisin de 15 nm pour toutes les échéances.

Tableau 31 : Valeurs du diamètre moyen des mésopores en fonction de l'échéance de caractérisation

Échéance	Diamètre moyen des pores
j	Å
90	107
180	75
365	80

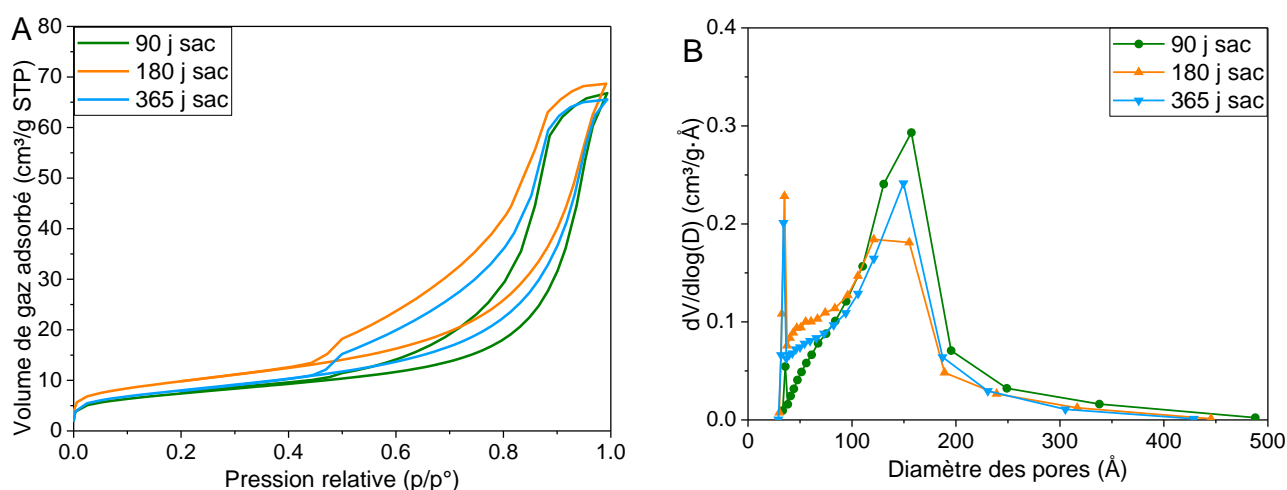


Figure 70 : Résultats de l'analyse BJH des échantillons de pâte de ciment âgés de 90 j à 1 an et conservés en sac scellé. A : isothermes d'adsorption-désorption ; B : variation du diamètre moyen des pores

3.1.2. Influence du mode de conservation sur la texture poreuse des pâtes âgées de 90 j

La porosité des pâtes âgées de 90 j déterminée par porosimétrie à eau varie peu en fonction de leurs conditions de stockage et est comprise entre 30 et 35 % (Tableau 32). La porosité mesurée au cours de ces essais est proche de la valeur déterminée par Alshaaer pour un échantillon conservé sous air à température ambiante. En effet, il indique une porosité de l'ordre de 30% [Alshaaer *et al.*, 2011a] après la prise (échéance non précisée), déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure (non utilisée dans ce travail).

Tableau 32 : Valeurs de porosité déterminées par porosimétrie à eau sur des pâtes âgées de 90 j

Type de cure	Porosité
	%
Sac	29,8 ± 0,3
Eau	35,7 ± 0,3
Eau cimentaire	31,1 ± 0,1
Air	35,3 ± 0,2

Les isothermes d'adsorption-désorption mesurées par la méthode BJH (Figure 71) sont des isothermes de type IV, caractéristiques d'un réseau mésoporeux. Le volume adsorbé est approximativement le même pour toutes les conditions de cure, sauf pour la cure sous air, pour laquelle le volume adsorbé est bien plus faible. En revanche la taille de pores mesurée est plus élevée. Ce diamètre moyen de pores plus élevé sous air pourrait résulter de l'avancement plus faible de l'hydratation (cf. Figure 69). La valeur obtenue est en bon accord avec celle mentionnée par Alshaaer pour un matériau également conservé sous air [Alshaaer *et al.*, 2011a].

Les pâtes conservées sous eau, sous eau cimentaire et en sac présentent des distributions de mésoporosité très voisines.

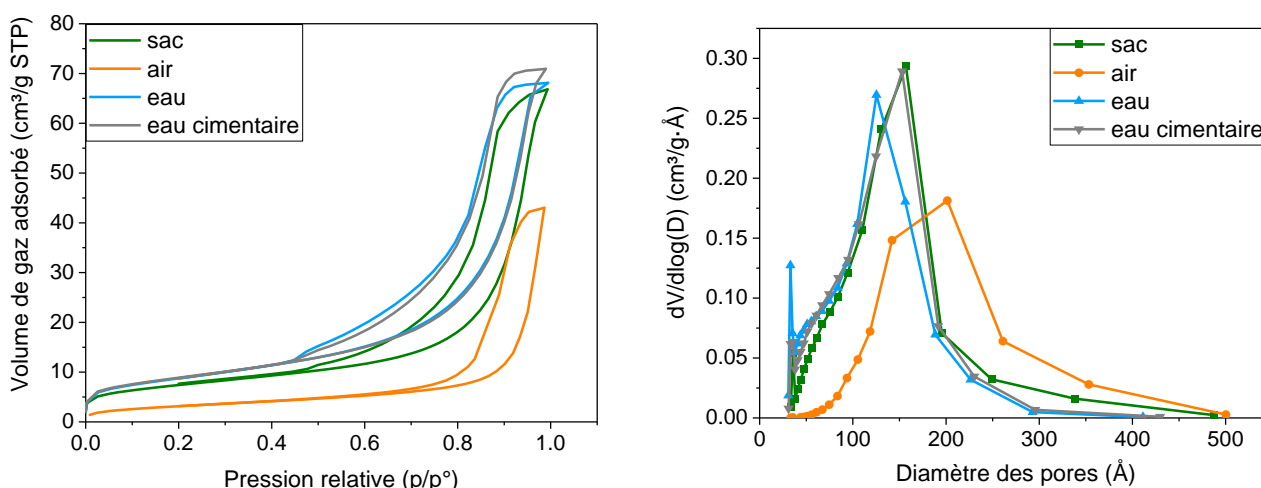


Figure 71 : Résultats de l'analyse BJH des échantillons de pâte de ciment âgés de 90 j et conservés en sac, sous air, sous eau et sous eau cimentaire. A : isothermes d'adsorption-désorption ; B : variation du diamètre moyen des pores

Tableau 33 : Valeurs du diamètre moyen des mésopores de pâtes âgées de 90 j en fonction du mode de conservation

Mode de cure	Diamètre moyen des pores
	Å
Sac	107
Eau	85
Eau cimentaire	91
Air	162

3.2. Influence de la durée et du type de cure sur la résistance mécanique

La Figure 72 présente l'évolution de la résistance en compression et en flexion des éprouvettes au cours du temps pour chaque type de cure.

La résistance en flexion, comprise entre 7 et 8 MPa, ne varie pas significativement en fonction de l'échéance de mesure (de 7 à 365 j) et du type de cure. Alshaaer *et al.* rapportent également une résistance en flexion de 8 MPa pour leur matériau Vubonite après la prise (échéance non précisée), mais celle-ci augmente jusqu'à 12 MPa après 12 mois de cure sous air [Alshaaer *et al.*, 2011a].

Des variations plus importantes sont observées sur la résistance en compression. Pour une échéance donnée, la résistance est minimale pour une cure sous eau, intermédiaire pour une cure en sac et maximale pour une cure sous air. Ce résultat pourrait suggérer que les forces capillaires jouent un rôle important dans la cohésion du matériau. La résistance en compression des pâtes conservées en sac et sous air tend à augmenter entre 7 et 28 j, ce qui peut s'expliquer par la poursuite de l'hydratation durant cette période. La résistance des pâtes placées sous eau à 28 j n'évolue pas notablement jusqu'à l'échéance d'un an. Enfin, l'eau cimentaire n'induit aucun endommagement des éprouvettes sur la durée de l'expérience.

Aucune corrélation n'a pu être établie entre la résistance à la compression des pâtes et leur porosité à l'eau (celle-ci demeurant approximativement constante).

Les valeurs de résistance à la compression mesurées dans cette étude sont inférieures à celles décrites par Alshaaer *et al.* (45 MPa après la prise, 70 MPa après 20 mois de cure sous air) [Alshaaer *et al.*, 2011a]. Des différences de formulation peuvent expliquer ces écarts. Nous verrons dans le chapitre suivant que la composition de la solution de gâchage influe fortement sur la résistance obtenue. D'autres paramètres pourraient également intervenir, comme la pureté de la wollastonite utilisée. Une plus faible teneur en calcite du ciment permet de limiter la formation de macropores résultant de la décomposition de la calcite en milieu acide avec libération de dioxyde de carbone, et améliore ainsi les performances mécaniques du matériau durci.

Soulignons enfin que, dans la perspective d'une application au conditionnement de déchets, toutes les résistances mesurées excèdent largement 20 MPa, valeur minimale requise pour une matrice de blocage de déchets hétérogènes.

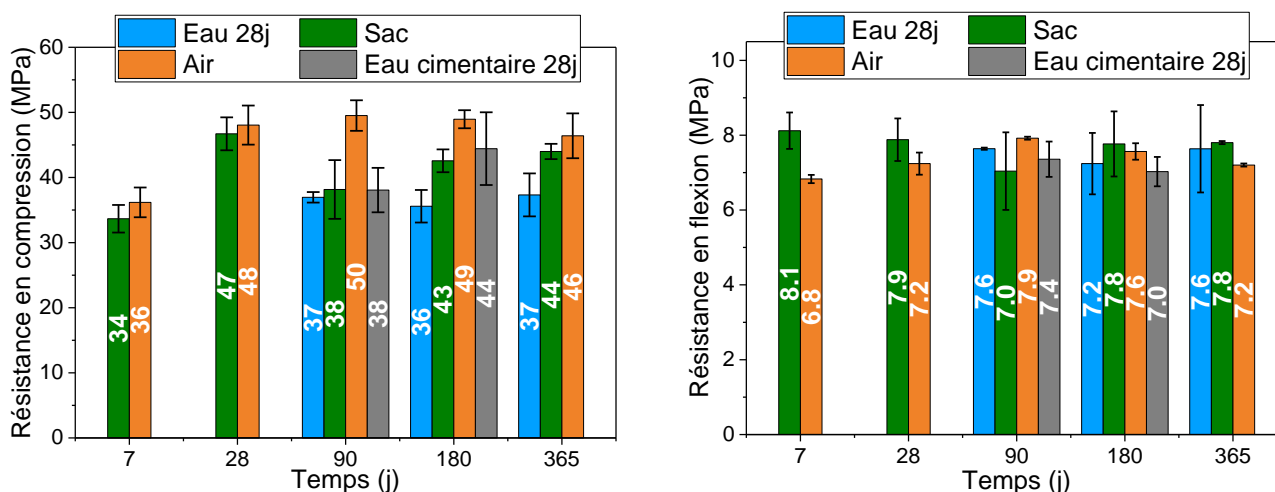


Figure 72 : Évolution en fonction du temps de la résistance en compression (gauche) et en flexion (droite) de pâtes stockées dans différentes conditions

3.3. Influence de la durée et du type de cure sur les variations dimensionnelles et pondérales d'éprouvettes de pâtes de ciment

Les variations dimensionnelles et pondérales de pâtes de ciment conservées pendant 1 an sous air, sous eau, sous eau cimentaire et en sac sont représentées sur la Figure 73.

Les éprouvettes conservées en sac présentent une perte de masse, qui atteint une valeur de 4 % à l'échéance d'un an. Ce résultat, caractéristique d'une dessiccation du matériau, témoigne d'une étanchéité imparfaite des sacs de conservation. Un retrait du matériau est observé entre 7 j et 6 mois. Il se stabilise par la suite et atteint $-3000 \mu\text{m.m}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle des pâtes de ciment silico-calciques traditionnelles, qui est de l'ordre de $-1400 \mu\text{m.m}^{-1}$ dans les mêmes conditions de conservation [Alrifai *et al.*, 2013]. Il est néanmoins important de noter que même si les variations dimensionnelles et pondérales sont importantes, elles n'entraînent aucune fissuration du matériau ni de variation de porosité et n'affaiblissent pas la résistance mécanique. Notons que le retrait a une double origine : l'auto-dessiccation du matériau suite à l'avancement de l'hydratation jusqu'à 90 j, mais également la dessiccation suite au mauvais scellement des sacs.

Sous air, un retrait est également observé, s'accompagnant d'une perte de masse. Bien que le retrait soit très important, il n'altère pas les propriétés mécaniques, que ce soit en compression ou en flexion. Au contraire, nous avons vu précédemment que la résistance en compression augmente entre 7 et 28 j puis se stabilise. La dessiccation entraîne une désaturation de la porosité du matériau. Il est généralement admis que deux phénomènes antagonistes se produisent :

- la désaturation entraîne une augmentation des tensions capillaires dont l'action serait semblable à une mise en précontrainte du matériau, améliorant ainsi sa résistance [Burlion *et al.*, 2005; Yurtdas *et al.*, 2004],
- des tensions capillaires peuvent également être à l'origine de microfissurations endommageant le matériau. A l'échelle locale, la contraction de retrait de la pâte gênée par des inclusions granulaires rigides engendre en effet une microfissuration à l'interface entre les deux phases.

Le premier mécanisme semble prépondérant dans notre cas puisqu'aucun affaiblissement des résistances (flexion et compression) n'est mis en évidence.

Après la mise sous eau à l'échéance de 28 j, les éprouvettes présentent une bonne stabilité dimensionnelle. En revanche, leur masse augmente. Ainsi, dans ces conditions, la porosité des échantillons semble se remplir d'eau, sans provoquer de gonflement. La pénétration d'eau au sein des éprouvettes peut avoir plusieurs origines :

- une succion capillaire conduisant à la resaturation du réseau poreux partiellement désaturé par l'hydratation et le séchage,
- une consommation d'eau par reprise de l'hydratation (celle-ci n'est cependant pas mise en évidence à l'échéance de 90 j),
- une différence de pression osmotique entre la solution de cure (peu concentrée) et la solution interstitielle (très concentrée). Pour équilibrer les potentiels chimiques de ces deux solutions, les ions de la solution interstitielle tendent à diffuser vers la solution de cure tandis que l'eau pénètre dans les éprouvettes.

Enfin, sous eau cimentaire, les éprouvettes présentent un gonflement entre 28 et 60 j, qui ne semble pas endommager le matériau. En outre, le gain de masse est quasiment nul. Cela pourrait s'expliquer en considérant deux hypothèses :

- le gain de masse résultant de la pénétration d'eau est compensé par le relâchement d'espèces dans la solution de cure,

- les échanges avec la solution de cure sont limités par la précipitation d'une couche de CDHA en surface de l'échantillon.

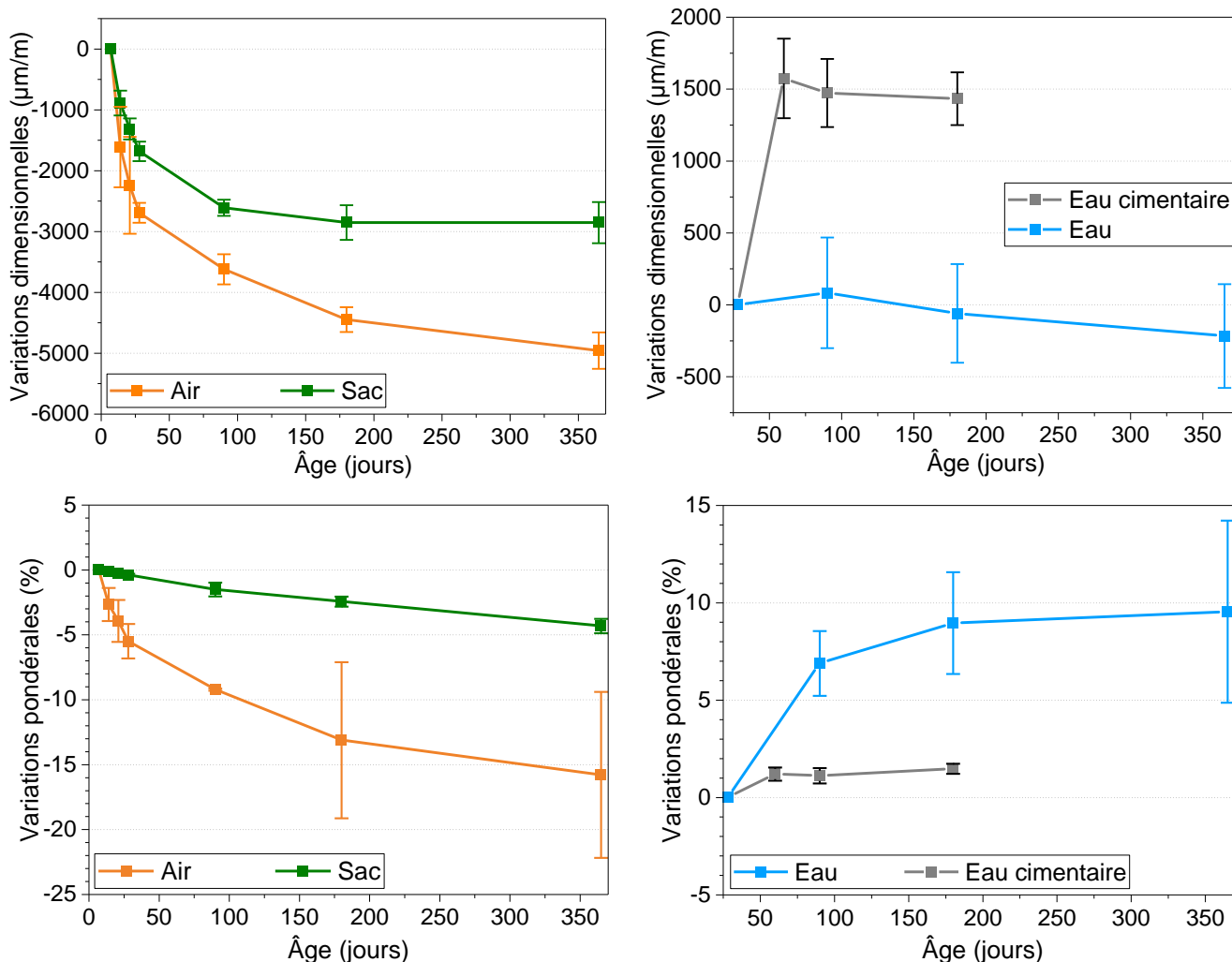


Figure 73 : Variations dimensionnelles et pondérales de pâtes de ciment Wo-CB conservées en sac, sous eau, sous eau cimentaire et sous air pendant 1 an

En résumé, la porosité observée au cours du temps (de 28 à 365 j) et sous les différents modes de cure (air, eau, eau cimentaire, sac) reste constante à une valeur proche de 30 %. Cependant, un affinement de la mésoporosité est observé jusqu'à l'échéance de 180 j lors d'une cure en sac. En outre, à l'échéance de 90 j le diamètre moyen des mésopores est maximal pour une cure sous air et minimal pour une cure en milieu humide.

La résistance en flexion des pâtes de ciment est stable dans le temps (jusqu'à 1 an) quel que soit le mode de cure. Elle vaut approximativement 8 MPa. La résistance en compression n'évolue plus significativement après 28 j et s'avère maximale sous air et minimale sous eau. Les valeurs restent néanmoins supérieures à la limite de 20 MPa requise pour les matériaux de conditionnement de déchets hétérogènes.

Enfin, la pâte de ciment présente un fort retrait en sac et a fortiori sous air, résultant de l'auto-dessiccation liée à l'avancement de l'hydratation et de la dessiccation provoquée par le milieu

extérieur. Sous eau, le matériau ne présente qu'un très faible retrait accompagné d'un gain de masse. Finalement, sous eau cimentaire, la masse est stable (jusqu'à 180 j), alors qu'un gonflement de la pâte est observé entre 28 et 60 j.

4. BILAN

La Tableau 34 récapitule les principaux résultats obtenus sur les pâtes de ciment durcies.

Dans ce chapitre, nous avons montré que la pâte de ciment Wo-CB présente une évolution minéralogique très limitée après l'échéance de 7 j. Le matériau est constitué de brushite, d'aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe, de silice amorphe, de quartz (traces) et de wollastonite résiduelle. Dans le cas d'une cure en sac scellé, l'avancement de l'hydratation est mis en évidence jusqu'à l'échéance de 90j. lorsque le matériau est conservé en milieu humide, une lixiviation se produit, conduisant :

- à la dissolution de brushite sur une faible épaisseur (80 μm à 1 an dans les conditions expérimentales) dans le cas d'une cure sous eau
- à la précipitation de CDHA sur une faible épaisseur (10 μm à 180 j dans nos conditions expérimentales), conduisant à une densification de la surface du matériau, lors d'une cure sous « eau cimentaire ».

La pâte de ciment Wo-CB durcie possède une porosité totale à l'eau de l'ordre de 30%. Celle-ci est constituée d'une macroporosité (bulles liées à la décomposition de la calcite du ciment en milieu acide) et d'une mésoporosité dont l'affinement est mis en évidence jusqu'à l'échéance de 180 j lors d'une cure en sac. A l'échéance fixée de 90 j, c'est la cure sous air qui conduit au diamètre moyen de mésopores le plus élevé ($\approx 160 \text{ \AA}$) ; au contraire les cures sous eau ou sous « eau cimentaire » conduisent aux diamètres moyens les plus faibles ($\approx 90 \text{ \AA}$).

Aucune corrélation n'a pu être établie entre la porosité des matériaux et leur résistance mécanique. Celle-ci est élevée dans tous les cas ($R_f > 8 \text{ MPa}$ et $R_c \approx 40 \text{ MPa}$), même lorsque les éprouvettes présentent un fort retrait (cas d'une cure sous air ou en sac). La désaturation partielle du réseau poreux suite à l'auto-dessiccation et à la dessiccation renforce la résistance à la compression, ce qui suggère que les forces capillaires jouent un rôle dans la cohésion du matériau. Aucun endommagement n'est observé, même lors d'une cure sous air, où le retrait se stabilise à $-5000 \mu\text{m.m}^{-1}$.

Sur la durée de l'étude (de 6 mois à 1 an), la pâte de ciment présente une bonne stabilité dimensionnelle lorsqu'elle est conservée sous eau ou sous « eau cimentaire » (faible gonflement) et sa résistance mécanique excède largement la valeur minimale de 20 MPa requise pour les matériaux d'immobilisation de déchets hétérogènes.

Tableau 34 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre 3

Conservation en sac scellé	<ul style="list-style-type: none"> • Pâtes constituées de brushite, wollastonite résiduelle, quartz, silice amorphe et aluminophosphate de zinc et de calcium amorphe • Enrichissement de l'aluminophosphate amorphe en calcium entre 7 et 90 j
----------------------------	---

	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de modification de l'environnement de l'aluminium vis-à-vis des noyaux phosphore dans la phase amorphe <ul style="list-style-type: none"> • Résistance en flexion stable autour de 8 MPa sur 1 an • Résistance en compression stable autour de 42 MPa sur 1 an <ul style="list-style-type: none"> • Porosité à l'eau autour de 30 % • Présence de mésopores et de macropores
<p>Conservation sous air</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pâtes constituées de brushite, wollastonite résiduelle, quartz, silice amorphe et aluminophosphate de zinc et de calcium amorphe <ul style="list-style-type: none"> • Résistance en flexion stable autour de 8 MPa • Résistance en compression stable après 28 j autour de 50 MPa <ul style="list-style-type: none"> • Porosité autour de 35 % • Présence de mésopores et de macropores • Volume poreux supérieur à celui obtenu lors d'une conservation en sac scellé, dû à un avancement de l'hydratation plus faible
<p>Conservation sous eau</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pâtes constituées de brushite, wollastonite résiduelle, quartz, silice amorphe et aluminophosphate de zinc et de calcium amorphe <ul style="list-style-type: none"> • Diminution de la quantité de brushite au cours du temps • Observation d'une zonation avec une surface appauvrie en brushite à proximité de la surface lixiviée <ul style="list-style-type: none"> • Résistance en flexion stable autour de 8 MPa sur 1 an • Résistance en compression stable autour de 37 MPa sur 1 an <ul style="list-style-type: none"> • Porosité autour de 35 % • Présence de mésopores et de macropores • Volume poreux inférieur à celui obtenu lors d'une conservation en sac scellé, pouvant être caractéristique d'une reprise de l'hydratation
<p>Conservation sous eau cimentaire</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pâtes constituées de brushite, wollastonite résiduelle, quartz, silice amorphe et aluminophosphate de zinc et de calcium amorphe • Formation d'une couche d'hydroxyapatite déficiente en calcium au niveau de la surface en contact avec la solution alcaline, semblant fermer la porosité à la surface <ul style="list-style-type: none"> • Résistance en flexion stable autour de 8 MPa sur 6 mois • Résistance en compression qui augmente entre 90 et 180 j (45 MPa à 180 j) <ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité dimensionnelle et pondérale <ul style="list-style-type: none"> • Porosité autour de 30 % • Présence de mésopores et de macropores • Volume poreux inférieur à celui obtenu lors d'une conservation en sac scellé, pouvant être caractéristique d'une reprise de l'hydratation

Les chapitres 2 et 3 ont permis d'étudier l'hydratation d'un ciment Wo-CB commercial d'une part et ses propriétés à l'état durci d'autre part. Rappelons que ces pâtes de ciment sont préparées à partir

d'une solution de gâchage complexe, contenant de l'acide phosphorique, du borax et des cations métalliques. Il convient donc maintenant de s'intéresser à l'influence de la composition de cette solution sur l'hydratation et les propriétés des pâtes de ciment Wo-CB. C'est l'objectif du prochain chapitre.

CHAPITRE 4

Effet de la composition de la solution de gâchage sur l'hydratation du ciment
Wo-CB et les propriétés au jeune âge du matériau obtenu

CHAPITRE 4 : EFFET DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION DE GACHAGE SUR L'HYDRATATION DU CIMENT Wo-CB ET LES PROPRIETES AU JEUNE AGE DU MATERIAU OBTENU

1. PARAMETRES D'ETUDE	128
1.1. Aspect cinétique.....	128
1.2. Aspect minéralogique.....	129
1.3. Aspect mécanique.....	129
2. EFFET DU RAPPORT Ca/P	129
2.1. Préparation des pâtes	129
2.2. Etude cinétique.....	130
2.3. Étude minéralogique	131
2.4. Simulation thermodynamique	133
3. EFFET DE LA CONCENTRATION DE PHOSPHORE ET DE L'ACIDITE.....	133
3.1. Préparation des pâtes	134
3.2. Etude cinétique.....	134
3.3. Etude minéralogique	137
3.3.1. Evolution minéralogique de la pâte de ciment gâchée avec une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L ⁻¹	137
3.3.2. Comparaison de la minéralogie des différentes pâtes	138
3.4. Etude thermodynamique.....	140
3.4.1. Evolution minéralogique de la pâte de ciment gâchée avec une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L ⁻¹	140
3.4.2. Comparaison de la minéralogie de différentes pâtes en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique	141
3.5. Etude mécanique	142
4. EFFETS DISJOINTS DU BORE ET DES CATIONS METALLIQUES.....	142
4.1. Effet du bore.....	143
4.1.1. Préparation des solutions	143
4.1.2. Etude cinétique.....	143
4.1.3. Etude minéralogique	144
4.1.4. Aspect mécanique.....	145
4.2. Effet des cations métalliques	145
4.2.1. L'effet des cations métalliques dans la littérature	145
4.2.2. Effet du zinc.....	145
4.2.3. Effet de l'aluminium	148

5. ETUDE DE L'EFFET CONJOINT DU BORE ET DE L'ALUMINIUM SUR L'HYDRATATION DU CIMENT Wo-CB.....	151
5.1. Démarche expérimentale	151
5.1.1. Choix des facteurs et de leur domaine de variation.....	152
5.1.2. Choix des réponses	153
5.1.3. Choix du modèle.....	154
5.1.4. Choix de la matrice d'expériences	154
5.1.5. Plan d'expérimentation et résultats	155
5.1.6. Méthode d'analyse des résultats	156
5.2. Résultats du plan d'expériences.....	157
5.2.1. Cinétique d'hydratation.....	157
5.2.2. Minéralogie.....	158
5.2.3. Résistance mécanique et porosité.....	160
5.3. Optimisation multicritères.....	163
6. BILAN	165

Chapitre 4 : Effet de la composition de la solution de gâchage sur l'hydratation du ciment Wo-CB et les propriétés au jeune âge du matériau obtenu

Le ciment commercial étudié dans les deux chapitres précédents est préparé à partir d'une solution de gâchage concentrée en acide phosphorique, contenant des cations métalliques (Al^{3+} et Zn^{2+}) et du borax. La littérature concernant le rôle de ces espèces reste cependant très limitée et de nombreuses questions sont posées concernant le rôle des cations métalliques :

- pourquoi certains cations métalliques sont-ils ajoutés au mélange ?
- quels sont les mécanismes de retard mis en jeu ?
- quelles phases forment-ils dans les ciments hydratés ?
- quelles sont les concentrations optimales ?
- les cations métalliques n'ont-ils qu'un rôle de retardateur ?

Ce chapitre vise donc à mieux comprendre le rôle de chaque espèce dans la solution de gâchage ainsi que la concentration choisie.

Dans un premier temps, nous commencerons par définir les paramètres utilisés pour étudier l'influence de la composition de la solution de gâchage sur l'hydratation du liant Wo-CB.

Nous examinerons ensuite successivement le rôle :

- de la concentration en acide phosphorique et du rapport Ca/P,
- des concentrations en borax et en cations métalliques.

OBJECTIFS

- Déterminer l'effet du rapport Ca/P sur l'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite
- Préciser l'impact de la concentration en acide phosphorique
- Caractériser l'influence du borax et des cations métalliques

1. PARAMETRES D'ETUDE

Pour réaliser cette étude, il est important de définir les critères sur lesquels nous nous baserons afin de préciser le rôle de telle ou telle espèce. Ces critères sont définis en considérant trois aspects : cinétique, minéralogique et mécanique.

1.1. Aspect cinétique

L'aspect cinétique est étudié à partir d'expériences de microcalorimétrie isotherme dont le principe a été rappelé dans le chapitre 2. Les courbes obtenues présentent le flux de chaleur et la chaleur cumulée normalisés par rapport à la masse de wollastonite en fonction du temps d'hydratation. Un exemple est donné en Figure 74.

Trois paramètres sont ensuite extraits de ces courbes :

- le flux de chaleur maximal (FQ_{max}), qui correspond à la vitesse maximale de réaction : plus il est élevé, plus la réaction est rapide,
- le temps auquel le flux de chaleur est maximal (t_{max}), qui renseigne sur le temps de prise du matériau et la durée de la période de faible activité thermique précédant le pic,
- la chaleur cumulée maximale (Q_{max}), donnant des indications sur la chaleur libérée par le matériau au cours de la réaction. Elle dépend fortement de l'avancement des réactions exothermiques mises en jeu.

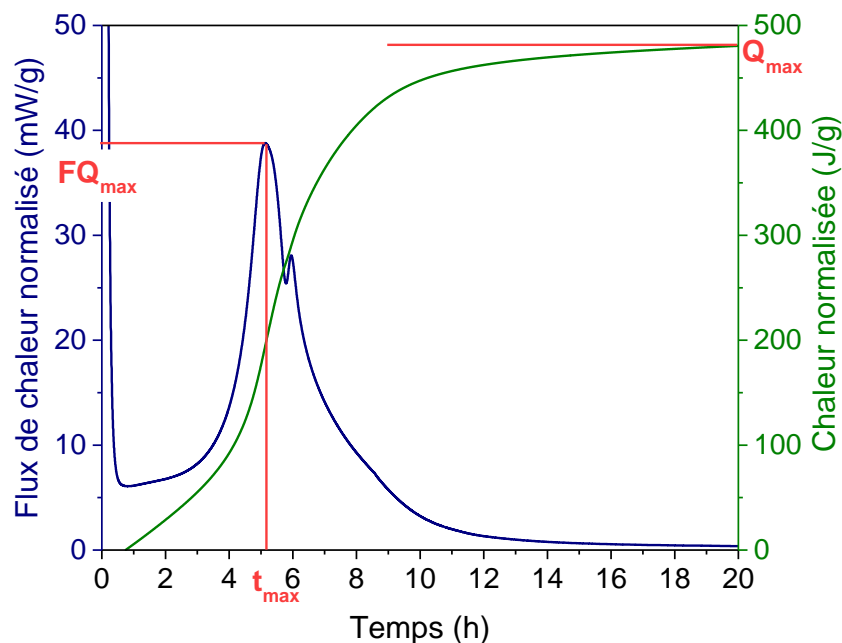


Figure 74 : Courbes obtenues par microcalorimétrie isotherme et paramètres utilisés pour leur exploitation

1.2. Aspect minéralogique

La minéralogie des matériaux formulés est déterminée par diffraction des rayons X. Une analyse quantitative des diffractogrammes est réalisée par la méthode de Rietveld, comme décrit dans le chapitre 2. Avant analyse, tous les échantillons sont conservés en sac scellé.

Les paramètres importants sont la quantité de wollastonite résiduelle, ainsi que la nature et la quantité des hydrates formés. Notons qu'en fonction de la réactivité des pâtes de ciment, il est possible de former de la monétite au lieu de la brushite du fait de l'exothermicité des réactions. Ainsi, la somme des quantités de brushite et monétite (DCP) doit-elle être considérée.

1.3. Aspect mécanique

La résistance en compression des pâtes de ciment est déterminée sur des échantillons de taille 4x4x4 cm, conservés en sac scellé à température ambiante pendant 28 jours. La procédure de mesure a été décrite dans le chapitre 2.

Un autre paramètre important est la porosité. La taille moyenne des mésopores est mesurée par la méthode BJH (décrite dans le chapitre 3). Dans certains cas, des images de sections polies sont acquises au MEB-EDS, dans le but d'observer qualitativement les évolutions de la macroporosité en comparant plusieurs échantillons.

2. EFFET DU RAPPORT Ca/P

Lors de la préparation de la pâte de ciment commercial, le rapport liquide/solide choisi correspond à un rapport molaire Ca/P égal à 1,25. L'objectif de cette partie est donc de déterminer l'influence d'une variation de ce paramètre sur l'hydratation (cinétique et produits formés).

2.1. Préparation des pâtes

L'étude du rapport Ca/P est réalisée en préparant des pâtes dont la concentration en phosphates est maintenue constante et égale à 9 mol.L⁻¹. En outre, la solution de gâchage préparée ne contient pas d'espèces boratées, ni de cations métalliques. Notons que dans ces conditions, le rapport liquide/solide ne peut être maintenu constant. Trois rapports Ca/P sont étudiés : 0,96 ; 1,27 et 1,92. Les données de formulation sont répertoriées dans le Tableau 35.

Les pâtes de ciment sont caractérisées par microcalorimétrie isotherme à 25°C et par diffraction des rayons X à l'échéance de 7 jours.

Tableau 35 : Données de formulation (H_0 est la fonction d'acidité)

Ca/P	l/s (mL.g ⁻¹)	m(wollastonite) (g)	V (solution de gâchage) (mL)	[P] (mol.L ⁻¹)	H ₀
0,96	1	50	50	9	-1,85
1,27	0,76	50	38	9	-1,85
1,92	0,5	50	25	9	-1,85

2.2. Etude cinétique

Les courbes de flux de chaleur et chaleur normalisés sont présentées sur la Figure 75. L'augmentation du rapport Ca/P associé à la diminution du rapport l/s provoque :

- une accélération de l'hydratation : le temps correspondant au maximum du flux de chaleur diminue et le maximum atteint par le flux de chaleur augmente,
- une diminution de la chaleur cumulée à l'échéance de 50 h.

La chaleur mesurée par microcalorimétrie isotherme est la résultante des chaleurs produites ou absorbées par les différentes réactions lors de l'hydratation. Les enthalpies des réactions susceptibles de se produire dans nos systèmes sont récapitulées dans le Tableau 36. La principale réaction exothermique est la dissolution de la wollastonite. La précipitation de l'HA et de la CDHA sont en revanche fortement endothermiques. La diminution de chaleur cumulée en fin d'essai lorsque le rapport Ca/P augmente peut donc avoir plusieurs origines :

- une plus faible quantité de wollastonite dissoute, et donc un avancement plus faible de l'hydratation,
- un changement de la nature des produits formés : si l'augmentation du rapport Ca/P favorise la précipitation de HA ou de CDHA en remplacement de la brushite, la chaleur absorbée lors de la formation peut compenser, au moins en partie celle produite par la dissolution de la wollastonite.

Tableau 36 : Enthalpies de réactions pouvant être mises en jeu au cours de l'hydratation du ciment Wo-CB [Helgeson et al., 1978; Vieillard et al., 1984]

Nom	Équation de réaction	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
Dissolution de la wollastonite	$\text{CaSiO}_3 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4$	-88,20
Précipitation du MCPM	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-4,36
Précipitation de la brushite	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-0,77
Précipitation de la monétite	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}^+$	16,77
Précipitation de l'OCP	$8 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 10 \text{H}^+$	-
Précipitation de l'HA	$5 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + 7 \text{H}^+$	178,4
Précipitation de la CDHA	$9 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}) + 12 \text{H}^+$	228,9

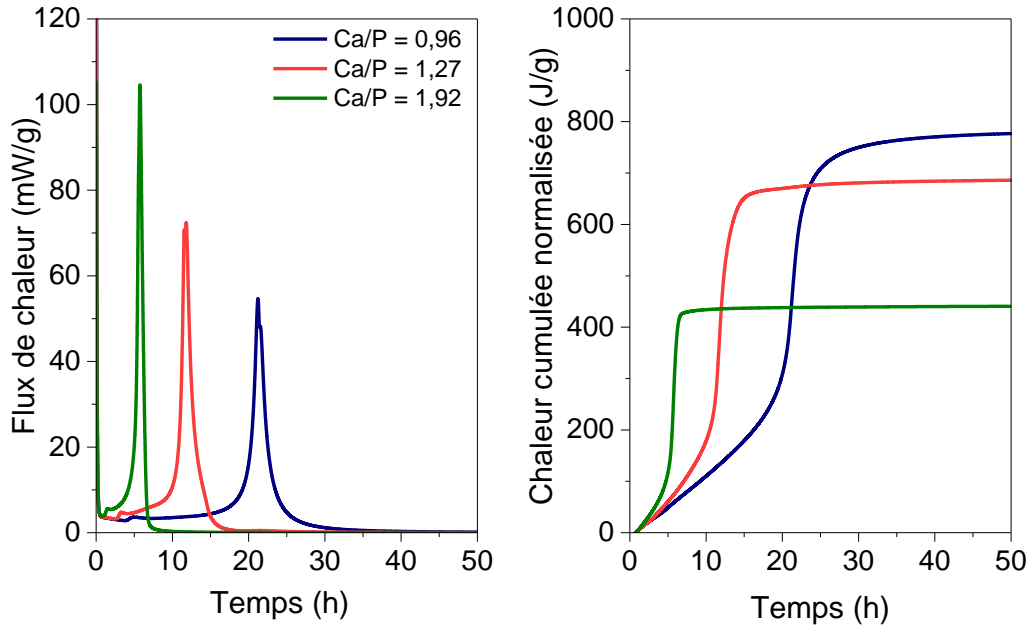


Figure 75 : Flux de chaleur (gauche) et chaleur cumulée (droite) de pâtes de ciment préparées avec différents rapports Ca/P

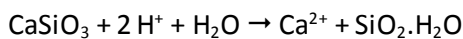
Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats de microcalorimétrie, il est nécessaire de caractériser la minéralogie des pâtes en fin d'essai.

2.3. Étude minéralogique

L'analyse par DRX des différentes pâtes de ciment à l'échéance de 7 j met en évidence des minéralogies différentes selon le rapport Ca/P (Figure 76A) :

- Ca/P = 0,96 : wollastonite (traces), brushite, monétite, quartz (traces) ;
- Ca/P = 1,27 : wollastonite, brushite (traces), monétite, quartz (traces) ;
- Ca/P = 1,92 : wollastonite, brushite (traces), monétite, quartz (traces), OCP (traces) et CDHA (traces).

La quantification Rietveld avec un étalon interne (Si) indique la présence d'une phase amorphe. La quantité de matière estimée par cette méthode est en assez bon accord avec celle calculée à partir de la réaction et du nombre de moles de wollastonite consommée :



Il est donc peu probable qu'il y ait d'autres phases amorphes (phosphate amorphe) que de la silice dans nos systèmes.

L'avancement de la consommation de la wollastonite peut être calculé à partir des résultats de l'analyse Rietveld (Tableau 37). L'augmentation du rapport Ca/P diminue la fraction de wollastonite consommée à 7 j. Plusieurs explications pourraient être données à ce phénomène :

- un déficit d'eau dans la solution de gâchage lorsque le rapport I/s diminue,

- une diminution plus rapide de l'acidité de la solution, ce qui ralentit la dissolution de la wollastonite,
- la précipitation d'une couche d'hydrates dense autour des grains de wollastonite, ce qui la rendrait plus difficile d'accès pour l'eau.

L'augmentation du rapport Ca/P modifie également l'assemblage minéralogique : des traces d'OCP et de CDHA sont détectées à rapport Ca/P élevé. La diminution de la chaleur cumulée à rapport Ca/P élevé observée dans le paragraphe précédent a donc deux origines :

- un avancement plus faible de la dissolution de wollastonite,
- la précipitation de CDHA dont le caractère endothermique modère l'exothermicité liée à la dissolution de la wollastonite.

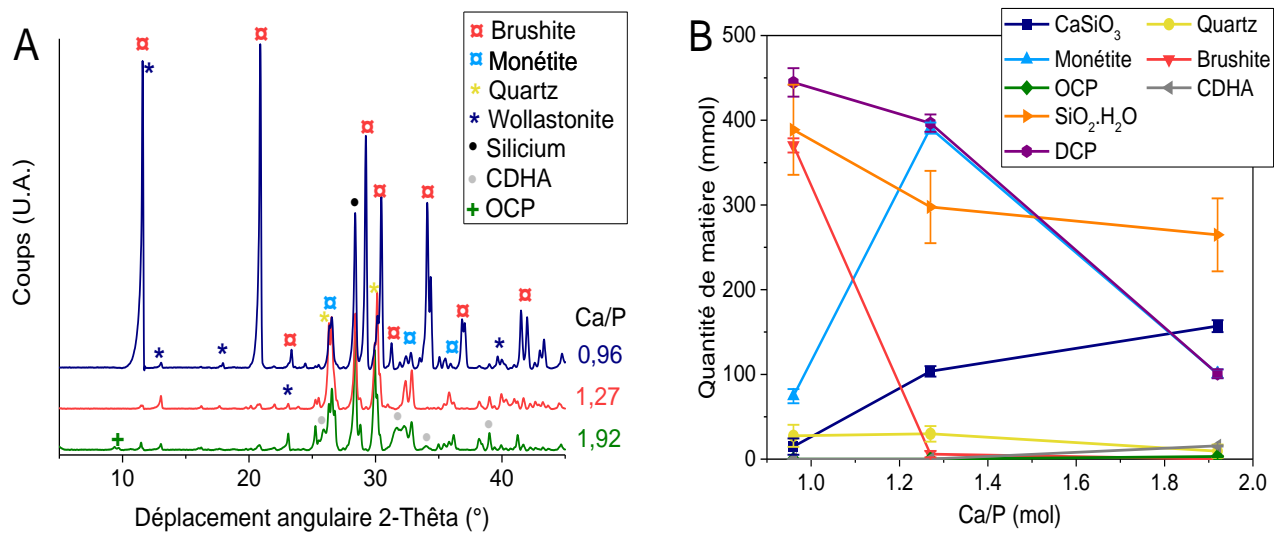


Figure 76 : Diffractogrammes des rayons X (A) et évolution de la proportion de chaque phase en fonction du rapport molaire Ca/P (B)

Tableau 37 : Avancement de la réaction de dissolution de wollastonite à 7 j

Ca/P	Fraction massique de wollastonite consommée à 7 j (%)
0,96	97
1,27	76
1,92	64

Notons enfin une évolution de la nature du phosphate dicalcique formé en fonction du rapport Ca/P : la brushite prédomine à rapport Ca/P = 0,96, tandis que la monétite est majoritairement observée à rapport Ca/P supérieur. Cette évolution peut être mise en lien avec celle du flux de chaleur maximal qui augmente avec le rapport Ca/P. Un flux de chaleur élevé accroît l'auto-échauffement de la pâte lors de l'hydratation, ce qui favorise la précipitation de monétite au détriment de la brushite.

2.4. Simulation thermodynamique

Une simulation de la réaction de la wollastonite avec l'acide phosphorique en fonction du rapport Ca/P est réalisée avec le logiciel CHESS. Pour cela, les quantités de liquide, de solide et la concentration d'acide phosphorique sont identiques à l'expérience (Tableau 35).

Les résultats de la simulation sont donnés dans le Tableau 38. Tout d'abord, les calculs ne prévoient pas la précipitation de brushite. En effet, d'un point de vue thermodynamique, la monétite est plus stable que la brushite à 25°C [Janot *et al.*, 2001]. En outre, la quantité de monétite formée décroît lorsque le rapport Ca/P augmente, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, la simulation prévoit la précipitation d'hydroxyapatite pour le rapport Ca/P le plus élevé. Cela est également en bon accord avec les résultats expérimentaux, mis à part qu'expérimentalement, c'est de la CDHA qui est observée.

La thermodynamique semble donc gouverner la précipitation des hydrates dans ces systèmes et la simulation est cohérente avec l'expérience.

Tableau 38 : Résultats de la simulation de la réaction de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique à 9 mol.L⁻¹ à différents rapports Ca/P

Ca/P	Avancement (%)	MCPM (mmol)	Monétite (mmol)	HA (mmol)
0,96	97	8,5	398	0
1,27	76	0	322	0
1,92	64	0	117	36

En conclusion, le rapport Ca/P, corrélé au rapport l/s, a une influence sur la cinétique d'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite, mais aussi sur les produits formés au cours de cette réaction. Plus le rapport Ca/P est grand (et plus le rapport l/s est faible), plus la cinétique est rapide mais moins la wollastonite réagit. En outre, à rapport Ca/P élevé (1,92), il est possible de former des orthophosphates de calcium plus basiques comme l'OCP et la CDHA. Enfin, l'historique thermique des échantillons influe sur la nature du phosphate dicalcique qui précipite : un auto-échauffement élevé du matériau favorise la formation de monétite au détriment de la brushite. Globalement, la quantité de phosphate dicalcique (DCP) formée décroît lorsque le rapport Ca/P augmente.

Notons également que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats simulés par CHESS.

3. EFFET DE LA CONCENTRATION DE PHOSPHORE ET DE L'ACIDITE

Dans la solution commerciale étudiée dans les chapitres précédents, la concentration en acide phosphorique est fixée à 9 mol.L⁻¹. Deux questions se posent alors :

- cette concentration correspond-elle à un optimum ?
- quelle est l'influence d'une variation de cette concentration sur les propriétés du matériau ?

3.1. Préparation des pâtes

L'étude de l'influence de la concentration en acide phosphorique est réalisée en préparant des pâtes dont le rapport l/s est maintenu constant et égal à 0,76 mL.g⁻¹ (la densité des solutions variant, il est important de considérer le volume de solution et non sa masse pour garder le rapport l/s constant). En outre, la solution de gâchage préparée ne contient pas d'espèces boratées, ni de cations métalliques. Notons que, dans ces conditions, le rapport Ca/P ne peut être maintenu constant. Les concentrations étudiées sont comprises entre 7 et 14,6 mol.L⁻¹. Les données des différentes formulations sont répertoriées dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Données de formulation

[P] (mol.L ⁻¹)	H ₀	Ca/P	l/s (mL.g ⁻¹)	m (wollastonite) (g)	V (solution) (mL)
7	-1,28	1,63	0,76	50	38
7,5	-1,40	1,52	0,76	50	38
8	-1,56	1,42	0,76	50	38
8,5	-1,70	1,34	0,76	50	38
9	-1,87	1,25	0,76	50	38
9,5	-1,99	1,20	0,76	50	38
10	-2,13	1,14	0,76	50	38
12	-2,89	0,95	0,76	50	38
14,6	-3,61	0,78	0,76	50	38

Les pâtes de ciment sont caractérisées par microcalorimétrie isotherme à 25°C et par diffraction des rayons X à l'échéance de 7 jours. Leur résistance en compression est mesurée à l'échéance de 28 jours après une cure en sac scellé à température ambiante.

3.2. Etude cinétique

La concentration en acide phosphorique impacte fortement la cinétique d'hydratation de la wollastonite. En effet, l'augmentation de la concentration de 7 à 10 mol.L⁻¹ provoque :

- une augmentation de la période de faible activité thermique et un décalage du pic de flux de chaleur vers des temps plus longs,
- une diminution du flux de chaleur maximal,
- une augmentation de la chaleur cumulée en fin d'essai.

L'augmentation de la chaleur cumulée peut s'expliquer de deux façons :

- une augmentation de l'avancement des réactions exothermiques, soit ici la dissolution de la wollastonite,
- une diminution de l'avancement des réactions endothermiques, soit la précipitation d'apatite.

Pour des concentrations supérieures à 12 mol.L⁻¹, aucun pic n'est observé, même après 7 jours d'expérience et la chaleur cumulée reste faible. De plus, les pâtes préparées avec ces solutions présentent un raidissement mais ne développent pas de prise même après 3 mois.

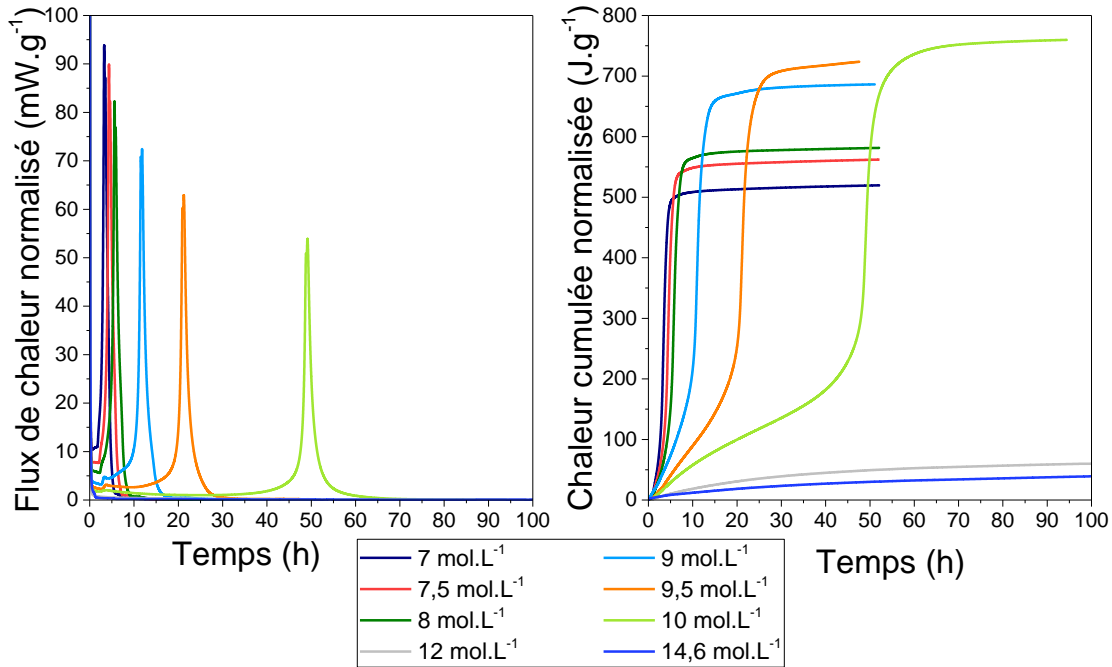


Figure 77 : Flux de chaleur (gauche) et chaleur cumulée (droite) de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations d'acide phosphorique

Notons par ailleurs que lorsque la concentration en acide phosphorique augmente, l'acidité de la solution augmente également. Il est donc intéressant d'étudier la variation du flux de chaleur maximal, du temps au flux maximal et de la chaleur cumulée en fonction de l'acidité des solutions de gâchage (pour des solutions dont la concentration d'acide phosphorique est comprise entre 7 et 10 mol.L⁻¹), mesurée selon la méthode décrite au chapitre 2, et comparée aux valeurs de la littérature sur la Figure 78-A [Heibronner *et al.*, 1949; Vinnick, 1966]. Nous observons que la chaleur cumulée et le flux de chaleur maximal varient linéairement avec la fonction d'acidité des solutions. Plus l'acidité est élevée (Figure 78-B et C) :

- plus la chaleur cumulée est grande,
- plus le flux de chaleur maximal est faible.

De plus, le temps au flux maximal varie de façon exponentielle avec l'acidité de la solution : la période de faible activité thermique est d'autant plus longue que l'acidité est élevée.

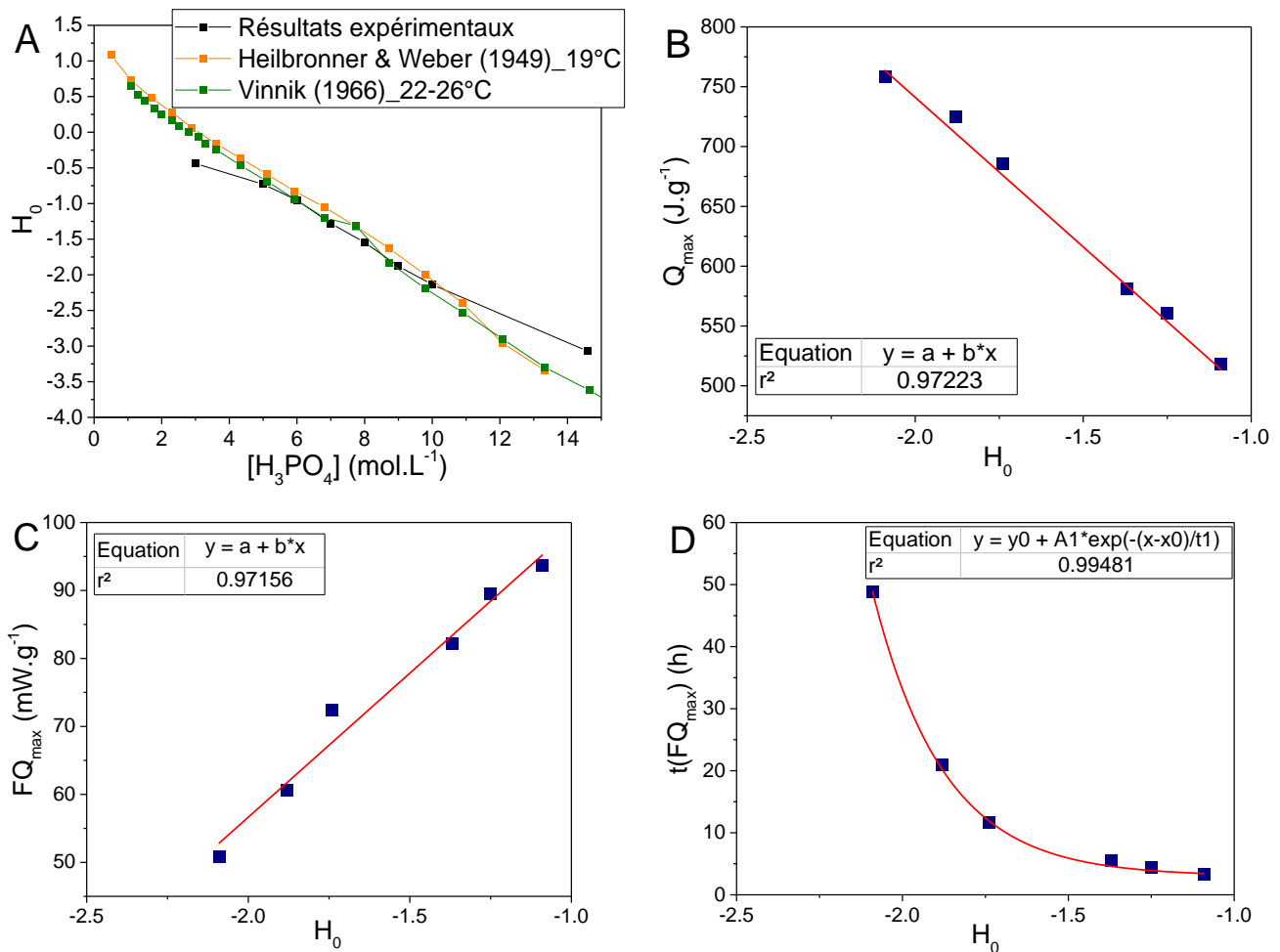


Figure 78 : Variation de la fonction d'acidité en fonction de la concentration en acide phosphorique (A), Variations de la chaleur cumulée (B), du flux de chaleur maximal (C) et du temps au flux maximal (D) en fonction de l'acidité des solutions

Les phénomènes observés soulèvent plusieurs interrogations :

- les solutions de concentration supérieure à 12 mol.L⁻¹ ne permettent pas une prise de la pâte, mais la wollastonite réagit-elle dans ces conditions ?
- l'absence de pic de flux thermique observé pour des concentrations en acide phosphorique supérieures à 12 mol.L⁻¹ peut-elle être expliquée par la diminution du rapport Ca/P à une valeur inférieure à 1, rapport molaire théorique de la brushite ?
- ou bien, le pH est-il trop faible pour former de la brushite ?
- ou encore, y-a-t-il trop peu d'eau disponible dans le système pour dissoudre la wollastonite et l'hydrater ?

Pour déterminer l'influence du rapport Ca/P, de la wollastonite a été rajoutée lors de la gâchée avec la solution à 12 mol.L⁻¹ d'acide phosphorique, dans le but d'obtenir un rapport Ca/P égal à 1,24, soit la même valeur que pour la gâchée avec la solution à 9 mol.L⁻¹. La pâte obtenue a été analysée par microcalorimétrie isotherme et aucun pic de flux de chaleur n'a été observé sur une période de dix jours. Ainsi, l'absence de pic ne peut s'expliquer par une diminution du rapport Ca/P en dessous de 1.

Pour tenter de déterminer les phénomènes à l'origine de l'apparition ou non du pic de flux thermique, une étude de la minéralogie est nécessaire.

3.3. Etude minéralogique

L'étude minéralogique est menée en deux temps :

- une étude de l'évolution minéralogique d'une pâte de ciment gâchée avec $9,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide phosphorique, dans le but de déterminer l'origine du pic de flux de chaleur ;
- une étude comparative de la minéralogie des différentes pâtes.

3.3.1. Evolution minéralogique de la pâte de ciment gâchée avec une solution d'acide phosphorique à $9,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Dans un premier temps, des arrêts d'hydratation sont réalisés sur une pâte gâchée avec la solution d'acide phosphorique de concentration $9,5 \text{ mol.L}^{-1}$, afin de déterminer l'origine du pic de flux de chaleur. Les échéances de caractérisation sont les suivantes : 1 h (au début de l'hydratation), 10 h (avant le pic), 24 h (au niveau du pic), 48 h (après le pic) et 7 jours.

Le pic de flux de chaleur observé correspond à la transition du MCPM vers la monétite (Figure 79) (notons néanmoins que cette réaction n'explique pas le pic exothermique observé par microcalorimétrie (Tableau 36)). La formation de brushite n'est pas observée avant 7 jours, à cause de la chaleur dégagée au cours de l'hydratation. La température du matériau pendant la prise est suivie grâce à un thermocouple plongé au cœur du matériau et atteint $67,7^\circ\text{C}$ au bout de 16 heures de réaction. Or il est connu qu'à des températures supérieures à 60°C , la monétite se forme préférentiellement à la brushite. De même en solution extrêmement acide, la formation de la monétite est prépondérante par rapport à la brushite, même à 25°C [Bohner *et al.*, 1997].

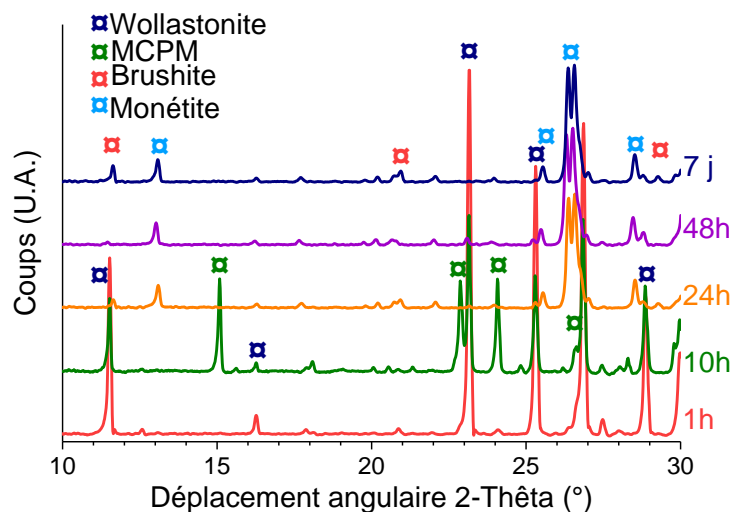
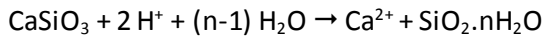


Figure 79 : Evolution de la minéralogie au cours de l'hydratation de la wollastonite par une solution d'acide phosphorique à $9,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Les diffractogrammes montrent que la wollastonite est quasiment totalement consommée après 48 h. La consommation d'une importante quantité de wollastonite, dont la dissolution est très exothermique, explique la présence du pic de chaleur.

3.3.2. Comparaison de la minéralogie des différentes pâtes

L'analyse Rietveld des diffractogrammes des pâtes de ciment âgées de 7 jours après ajout d'un étalon interne (Si) permet de quantifier les phases cristallisées et de mettre en évidence la présence d'une phase amorphe dont la quantité est compatible avec celle de la silice formée selon la réaction :



La fraction de wollastonite résiduelle diminue avec la concentration initiale d'acide phosphorique dans la solution entre 7 et 9,5 mol.L⁻¹ (Figure 80), puis augmente pour des concentrations supérieures. La quantité de phosphate dicalcique formé présente des évolutions opposées.

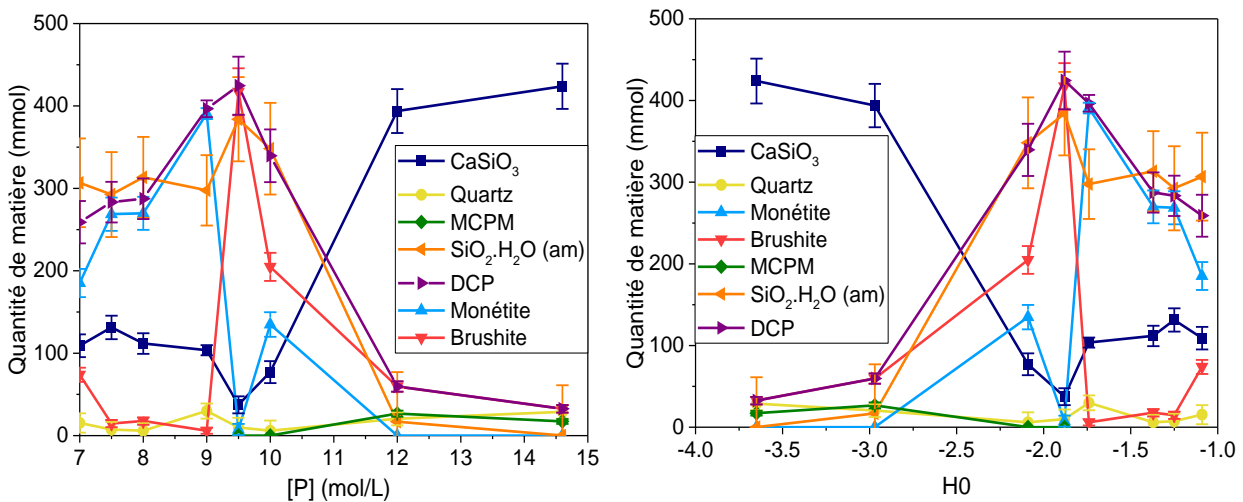


Figure 80 : Variations minéralogiques à 7 j en fonction de la concentration en acide phosphorique (gauche) et de l'acidité (droite)

Avec les concentrations d'acide phosphorique les plus élevées (12 et 14,6 mol.L⁻¹), la wollastonite a très peu réagi. L'avancement de la réaction de dissolution de la wollastonite vaut respectivement 9 et 2 % (Tableau 40). Seuls le MCPM et la brushite sont observés. L'absence de prise du matériau est probablement due au fait que ni la brushite ni la monétite ne précipitent.

Les variations de la chaleur cumulée maximale, observées dans le paragraphe 3.2., sont bien corrélées à l'avancement de la réaction de la consommation de la wollastonite : plus celui-ci est élevé, plus la chaleur cumulée est importante (Figure 81).

Tableau 40 : Avancement de la réaction de dissolution de la wollastonite en fonction de la concentration d'acide phosphorique

[P] (mol.L ⁻¹)	Avancement (%)
7	75
7.5	69
8	74
9	76
9.5	91
10	82
12	9
14.6	2

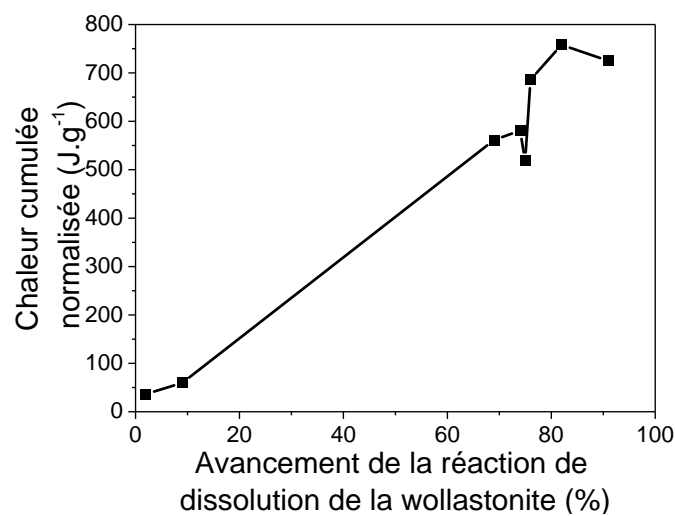


Figure 81 : Chaleur cumulée normalisée maximale en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution de la wollastonite

Nous pouvons nous interroger sur le phénomène empêchant la conversion du MCPM en brushite pour les solutions de concentration supérieures ou égales à 12 mol.L⁻¹. Deux hypothèses peuvent être formulées :

- ❶ La quantité d'eau disponible ne permet pas de dissoudre une quantité de wollastonite suffisante pour provoquer la transition MCPM-Brushite.
- ❷ Le pH n'augmente pas suffisamment pour déstabiliser le MCPM et former la brushite.

Afin de tester la première hypothèse, les échantillons de 7 j préparés avec des solutions d'acide phosphorique de concentration entre 12 et 14,6 mol.L⁻¹ sont analysés par ATG dans le but de déterminer le pourcentage d'eau dans la phase solide après arrêt de l'hydratation. Les résultats du Tableau 41 montrent que celle-ci est très inférieure à la fraction d'eau initialement introduite dans la pâte. Il reste donc de l'eau en solution, ce qui rend peu plausible la première hypothèse.

Tableau 41 : Comparaison de la quantité d'eau initiale et de la quantité d'eau présente dans le solide mesurée par ATG pour des pâtes âgées de 7 j préparées avec des solutions d'acide phosphorique de 12 et 14,6 mol.L⁻¹

Concentration H ₃ PO ₄	Fraction massique d'eau initiale dans la pâte (%)	Fraction massique d'eau liée dans la pâte à 2 mois (%)
12 mol.L ⁻¹	13,1	5,9
14,6 mol.L ⁻¹	8,3	5,9

Le pH des pâtes de ciment préparées avec des solutions de concentration entre 12 et 14,6 mol.L⁻¹ d'acide phosphorique est d'environ 1 à l'échéance de 3 mois. Or le MCPM est stable à pH entre 0 et 2, alors que la brushite est stable à pH entre 2 et 6 [Dorozhkin, 2009]. La seconde hypothèse apparaît donc comme la plus vraisemblable : la brushite ne se forme pas car le pH est trop faible pour que la déstabilisation du MCPM soit possible, ce qui explique qu'il n'y ait pas de prise de la pâte.

3.4. Etude thermodynamique

3.4.1. Evolution minéralogique de la pâte de ciment gâchée avec une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L⁻¹

La Figure 82 présente l'évolution de la minéralogie simulée lors de l'hydratation de la wollastonite par une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L⁻¹. Le calcul prévoit, en accord avec l'expérience, la formation transitoire du MCPM puis la précipitation de la monétite lorsque le pH atteint une valeur égale à 3.

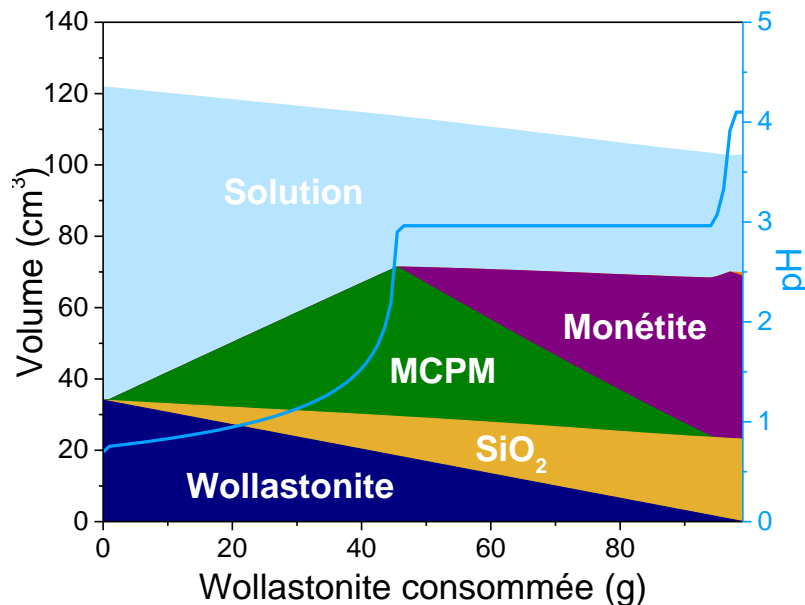


Figure 82 : Simulation thermodynamique par Chess de la réaction entre la wollastonite (entre 0 et 100 g) et une solution d'acide phosphorique à 9,5 mol.L⁻¹

3.4.2. Comparaison de la minéralogie de différentes pâtes en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique

Des calculs thermodynamique semblables au précédent sont menés pour simuler la minéralogie de chaque pâte étudiée expérimentalement, avec une concentration initiale d'acide phosphorique comprise entre 7 et 14,6 mol.L⁻¹.

Notons tous d'abord que, comme précédemment, la thermodynamique prévoit la formation de monétite, plus stable que la brushite à 25°C [Janot *et al.*, 2001].

Selon la simulation (Tableau 42) de l'hydroxyapatite précipite avec les solutions les moins acides. Néanmoins, cette phase n'est pas observée expérimentalement.

La formation de MCPM, observée expérimentalement pour les concentrations les plus élevées en acide phosphorique et donc les avancements les plus faibles, est en revanche bien décrite par le modèle.

Tableau 42 : Résultats de la simulation de la réaction de la wollastonite dans une solution d'acide phosphorique à différentes concentrations

[P] mol.L ⁻¹	Avancement %	MCPM (mmol)		Phosphate dicalcique (mmol)		HA (mmol)	
		Simulation	Expérience	Simulation	Expérience	Simulation	Expérience
7	75	0	0	332	259	66	0
7,5	69	0	0	514	283	18	0
8	74	0	0	544	287	22	0
8,5	76	0	0	610	397	10	0
9,5	91	0	0	559	425	52	0
10	82	12	0	676	340	0	0
12	9	64	4	0	60	0	0
14,6	2	4	2	0	32	0	0

Enfin, il est possible de calculer la quantité de wollastonite à consommer pour déstabiliser totalement le MCPM (Figure 83). Cette quantité augmente avec la concentration initiale d'acide phosphorique. Ce résultat pourrait donc expliquer pourquoi le pic de flux thermique, correspondant à la conversion du MCPM en brushite/monétite, est retardé lorsque la concentration en acide phosphorique augmente.

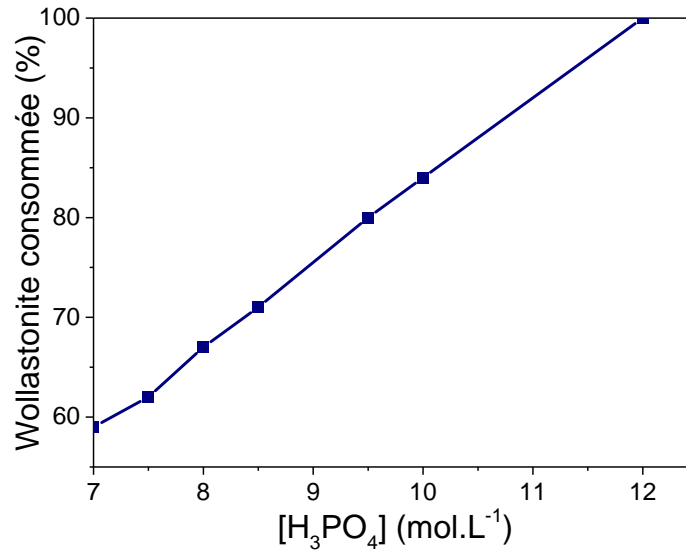


Figure 83 : Pourcentage de wollastonite à consommer pour commencer à déstabiliser le MCPM en fonction de la concentration initiale de la solution d'acide phosphorique

3.5. Etude mécanique

La résistance à la compression des différentes pâtes élaborées a été mesurée à l'échéance de 28 j. Elle est dans tous les cas inférieure à 1 MPa. La seule présence d'acide phosphorique dans la solution de gâchage ne permet donc pas d'obtenir un matériau cohésif avec une résistance en compression élevée. Il est donc nécessaire d'étudier le rôle des autres constituants de la solution de gâchage.

Pour conclure, l'augmentation de la concentration en acide phosphorique de la solution de gâchage (et de son acidité), à rapport l/s constant :

- retarde l'hydratation du liant jusqu'à 10 mol.L⁻¹,
- l'inhibe à partir de 12 mol.L⁻¹.

Dans ce dernier cas, seule une faible fraction de wollastonite réagit pour former du MCPM et de la brushite. Pour des concentrations inférieures, de la brushite et de la monétite sont observées. Leur teneur passe par un maximum pour une concentration initiale de 9,5 mol.L⁻¹.

Le choix d'une concentration initiale comprise entre 9 et 10 mol.L⁻¹ apparaît comme un bon compromis : l'hydratation du liant n'est pas trop rapide et la formation de phosphate dicalcique est à son maximum.

4. EFFETS DISJOINTS DU BORE ET DES CATIONS METALLIQUES

L'objectif de cette partie est de déterminer l'effet des autres espèces (bore, aluminium et zinc) de la solution de gâchage, considérés séparément les uns des autres, sur l'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite.

4.1. Effet du bore

4.1.1. Préparation des solutions

Deux composés boratés sont utilisés afin de déterminer l'effet du bore sur l'hydratation de la wollastonite :

- le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), qui est l'espèce présente dans la solution commerciale,
- l'acide borique ($\text{B}(\text{OH})_3$), qui modifie moins l'acidité de la solution d' H_3PO_4 que le borax et qui permet d'évaluer l'effet du bore en l'absence d'ions sodium.

Les concentrations de bore étudiées pour chaque espèce sont de 0,05 et 0,2 mol.L⁻¹. Notons, par ailleurs, que la concentration en acide phosphorique est maintenue à 9 mol.L⁻¹ et le rapport molaire Ca/P à 1,24 (soit un rapport liquide/solide de 0,76 mL.g⁻¹). Les données expérimentales relatives à ces formulations sont répertoriées dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Données de formulation

[B] (mol.L ⁻¹)	Source de B	Ca/P	m (wollastonite) (g)	V (solution) (mL)	H ₀
0,05	Borax	1,24	100	76	-1,87
0,2	Borax	1,24	100	76	-1,87
0,05	Acide Borique	1,24	100	76	-1,87
0,2	Acide Borique	1,24	100	76	-1,87

4.1.2. Etude cinétique

D'un point de vue cinétique (Figure 84), le borax et l'acide borique ont sensiblement le même effet sur l'hydratation du ciment, quelle que soit la concentration en bore. Plus cette dernière est élevée, plus le temps au flux maximal est grand et donc plus la période de faible activité thermique est importante. Le bore induit donc un retard de l'hydratation du ciment.

En outre, le flux de chaleur maximal diminue et trois pics apparaissent sur la courbe. Rappelons que trois pics distincts étaient également observés lors de l'hydratation du liant commercial (cf. Chapitre 2). Ainsi, l'effet retardateur du bore permettrait de mieux séparer les étapes d'hydratation. Notons également que le flux de chaleur maximal est largement diminué lors de l'ajout de bore : en effet, il passe de 72 mW.g⁻¹ pour une solution exempte de bore à environ 7 mW.g⁻¹ pour des solutions en contenant 0,2 mol.L⁻¹ : ces valeurs sont proches de celles du flux de chaleur maximal atteint avec le liant commercial.

Les pâtes préparées avec une solution contenant 0 ou 0,05 mol.L⁻¹ de bore présentent la même chaleur cumulée en fin d'essai, ce qui témoigne d'avancements similaires de l'hydratation. Pour des concentrations plus élevées, le plateau n'était pas atteint en fin d'essai.

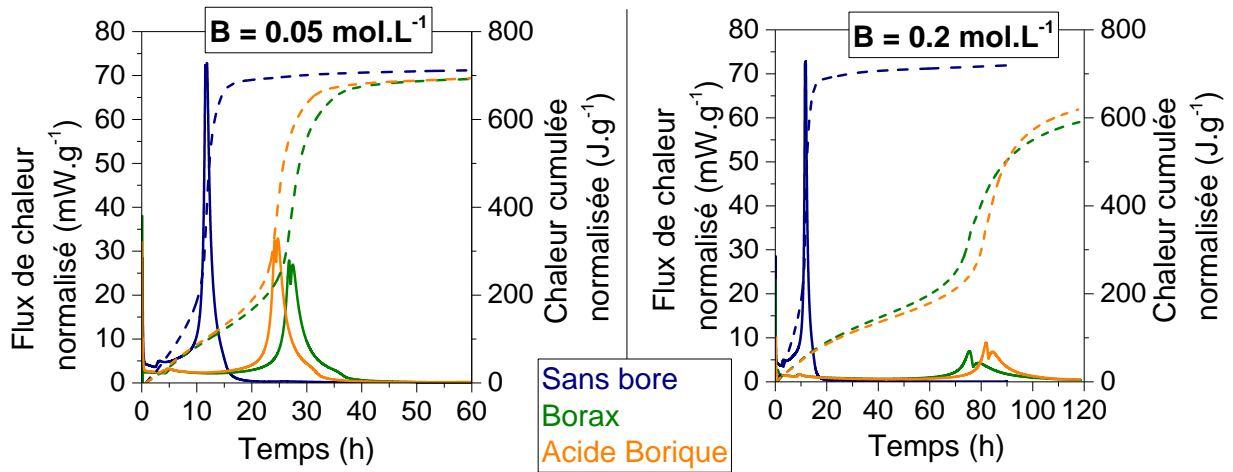


Figure 84 : Flux de chaleur et chaleur cumulée de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations (0,05 ou 0,2 mol.L⁻¹) de bore introduit sous forme de borax ou d'acide borique

4.1.3. Etude minéralogique

D'un point de vue minéralogique, la séquence de précipitation des hydrates cristallins est semblable à celle du liant commercial (Figure 85). Tout d'abord notons que, même si la réaction est plus lente, la wollastonite est quasiment totalement consommée après 48 heures de réaction. De plus, le MCPM précipite puis, après le pic de flux de chaleur, il est déstabilisé et la brushite se forme. Contrairement à la pâte préparée sans bore, la précipitation de monétite n'est pas observée. Cela est dû à la diminution de l'auto-échauffement (associé au flux de chaleur maximal) au cours de l'hydratation.

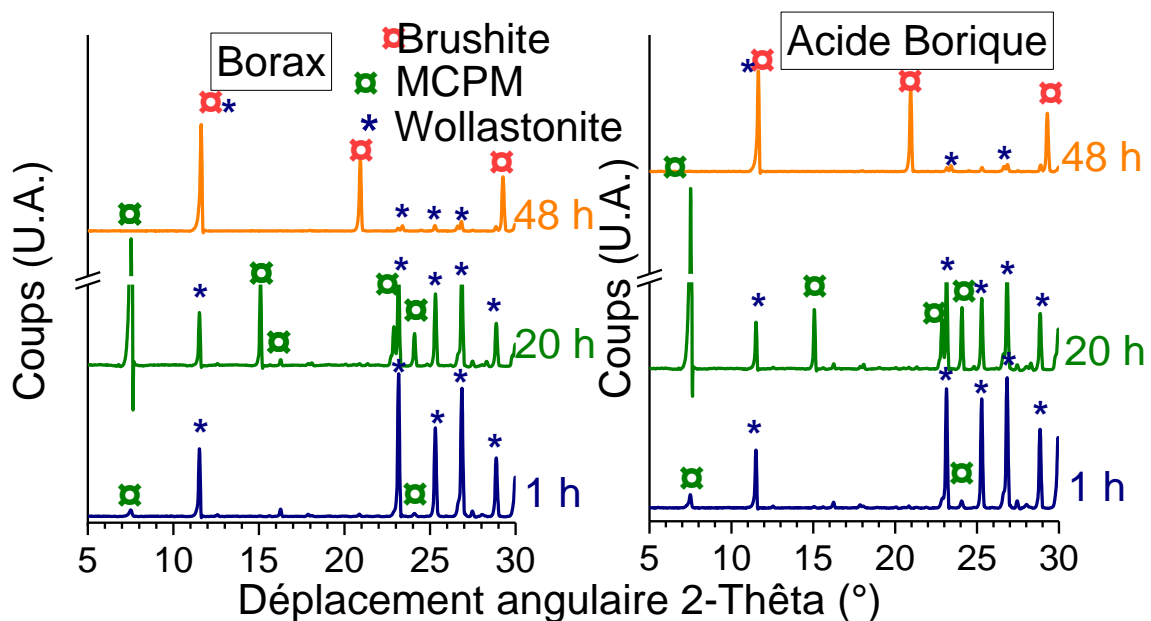


Figure 85 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâtes de ciment brushitiques préparées avec 0,05 mol.L⁻¹ de bore, ajouté sous forme de borax (à gauche) ou d'acide borique (à droite)

Le rôle principal du bore étant de retarder et de diminuer le pic de flux de chaleur maximal, les résultats de DRX montrent donc que le bore influence principalement la conversion MCPM-brushite, car cette transition est retardée par rapport à la transition MCPM-monétite dans le cas d'une solution d'acide phosphorique seule. Ainsi, deux hypothèses peuvent être formulées sur l'origine du retard du bore :

- ❶ Le bore retarde la dissolution du MCPM,
- ❷ Le bore retarde la précipitation de la brushite.

4.1.4. Aspect mécanique

La résistance à la compression des pâtes préparées avec du bore après 28 jours de cure en sac est médiocre et reste inférieure à 1 MPa. Notons également que la pâte gonfle au cours de l'hydratation, créant un dôme à la surface des éprouvettes 4×4×4 cm.

Il paraît donc difficile de s'affranchir de la présence de cations métalliques dans la formulation du ciment brushitique.

4.2. Effet des cations métalliques

4.2.1. L'effet des cations métalliques dans la littérature

La littérature offre une description de l'influence de nombreux cations métalliques, pouvant être utilisés dans le milieu médical, sur la croissance des cristaux de brushite et son hydrolyse.

En particulier, le zinc a un effet important sur la croissance des cristaux de brushite : il favorise la formation d'agrégats et inhibe la croissance des cristaux [Lundager Madsen, 2008].

En outre, le zinc et l'aluminium sont de forts inhibiteurs de l'hydrolyse de la brushite en OCP et hydroxyapatite [Lundager Madsen, 2008]. En présence de zinc, l'hydroxyapatite n'est pas formée du tout, alors qu'en présence d'aluminium, la brushite reste le principal phosphate de calcium dans le solide après hydrolyse.

Néanmoins, l'effet des cations métalliques sur l'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite reste encore inconnu.

4.2.2. Effet du zinc

➤ Préparation des formulations

Pour étudier l'influence du zinc sur l'hydratation du ciment Wo-CB, des solutions d'acide phosphorique contenant 0,5, 1 et 2 mol.L⁻¹ de zinc sont préparées. Le zinc est ajouté sous forme métallique. Comme la dissolution du zinc en milieu acide est exothermique, de la vapeur d'eau peut

s'échapper au cours de la préparation des solutions. La perte de masse est compensée par ajout d'eau de façon à maintenir constante la concentration en phosphates. Les données de formulation sont regroupées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Données de formulation

[Zn](mol.L ⁻¹)	Ca/P	m(wollastonite) (g)	V (solution) (mL)
0,5	1,25	100	76
1	1,25	100	76
2	1,25	100	76

➤ Aspect cinétique

Le zinc a un effet accélérateur sur la cinétique d'hydratation du ciment : la période de faible activité thermique diminue lorsque la concentration de zinc augmente (Figure 86).

Par ailleurs, il permet une importante diminution du flux de chaleur maximal (facteur 2 avec 2 mol.L⁻¹ de zinc) et une bonne séparation des deux pics. Ainsi, le processus d'hydratation démarre plus tôt, mais se déroule sur un temps plus long. En outre, la chaleur cumulée maximale diminue légèrement quand la concentration de zinc augmente, ce qui traduit une réaction moins complète et/ou la formation de produits différents.

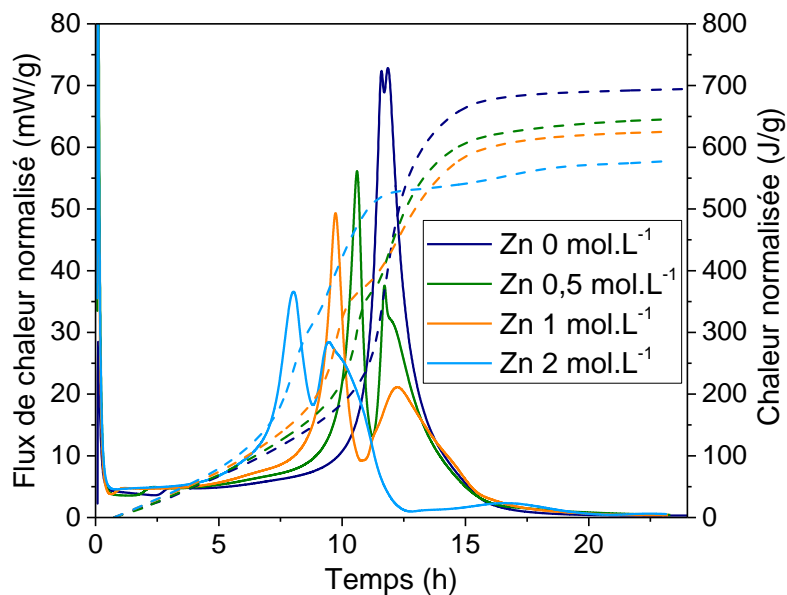
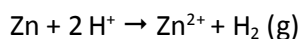


Figure 86 : Flux de chaleur et chaleur cumulée de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations de zinc dans la solution de gâchage

Un point important à discuter à ce stade concerne l'effet du zinc sur l'acidité de la solution. En effet, l'ajout de zinc métallique dans la solution de gâchage provoque une diminution de son acidité, selon la réaction suivante :



La question est donc de savoir si les observations précédentes peuvent être imputées à la présence de zinc ou résultent de la variation de l'acidité. Nous avons observé ici que le flux de chaleur maximal diminue lorsque la concentration de zinc augmente, soit lorsque l'acidité diminue. Or, dans le paragraphe 3.2., nous avons vu que le flux de chaleur maximal augmente lorsque l'acidité diminue. Ainsi, la diminution du flux de chaleur maximal dans le cas présent ne peut être imputée qu'à la présence de zinc et non à la diminution de l'acidité de la solution de gâchage.

En revanche, le temps correspondant à ce flux diminue avec l'acidité. Il n'est donc pas possible de conclure si l'accélération est induite par la présence de zinc ou par la variation de l'acidité.

➤ Aspect minéralogique

Des arrêts d'hydratation sont réalisés à des échéances clés afin de tenter d'expliquer l'origine des pics de flux de chaleur lors de l'hydratation de la wollastonite par une solution d'acide phosphorique de concentration 9 mol.L^{-1} contenant $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de zinc :

- à 1 h (début de l'hydratation),
- à 4 h (juste avant le premier pic intense),
- à 8 h 30 (au maximum de flux de chaleur),
- à 17 h (en fin d'hydratation).

Les résultats (Figure 87) montrent que le MCPM est formé dans les premiers moments de l'hydratation. Après 8 heures, le MCPM est totalement converti en brushite. Ici encore, la monétite n'est pas formée, probablement du fait de la diminution de l'auto-échauffement du matériau. La formation plus rapide de la brushite peut être liée à un effet direct du zinc sur ces réactions, mais aussi à un effet indirect, la dissolution du zinc métal dans la solution diminuant son acidité. Or nous avons montré au paragraphe 3.2. qu'une diminution de l'acidité accélère l'hydratation.

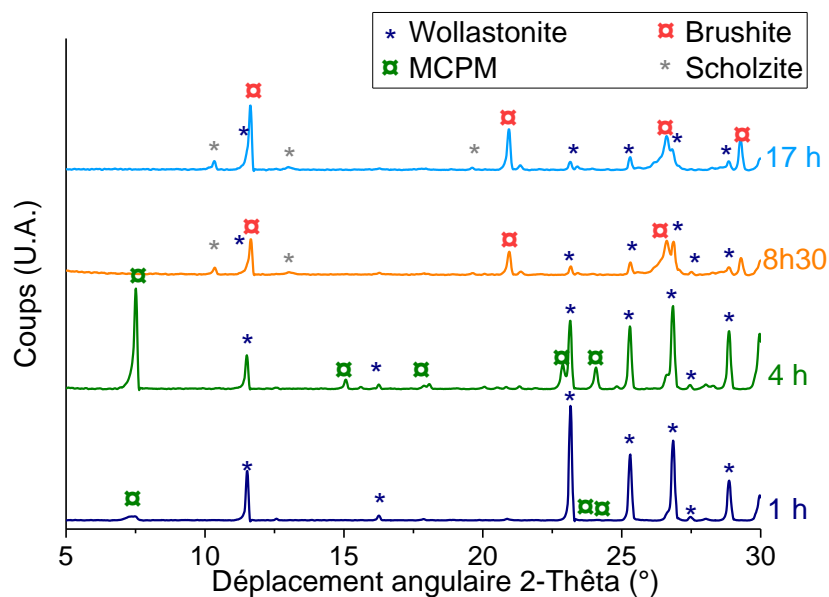


Figure 87 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâtes de ciment brushitique préparées avec 1 mol.L^{-1} de zinc

La wollastonite est quasiment entièrement consommée dès 8 h 30 de réaction.

La particularité observée avec le zinc est la formation d'un nouveau minéral, la scholzite ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en complément de la brushite. D'après la littérature, cette phase se forme essentiellement en milieu acide (pH inférieur à 5) [Xing *et al.*, 2016], ce qui est le cas lors de l'hydratation de ces liants.

➤ Aspect mécanique

Les matériaux élaborés en présence de zinc présentent, comme précédemment, un gonflement et demeurent friables ($R_c < 2$ MPa au bout de 28 jours de cure en sac). Le rôle de l'aluminium paraît donc important pour obtenir un matériau résistant et stable dimensionnellement.

4.2.3. Effet de l'aluminium

➤ Préparation des pâtes

Pour étudier l'effet de l'aluminium, des solutions d'acide phosphorique contenant entre 0,5 et 2,5 mol.L⁻¹ d'aluminium sont préparées. L'aluminium est ajouté sous forme métallique. Comme la dissolution de l'aluminium est exothermique, de l'eau peut s'évaporer lors de la préparation des solutions de gâchage. Cette perte est compensée par un ajout d'eau en fin de dissolution de façon à maintenir la concentration en phosphates constante et égale à 9 mol.L⁻¹. Les données de formulation sont regroupées dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Données de formulation

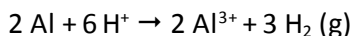
[Al] (mol.L ⁻¹)	H ₀	Ca/P	m (wollastonite) (g)	V (solution) (mL)
0,5	-1,61	1,25	100	76
1	-1,45	1,25	100	76
2	-1,41	1,25	100	76
2,5	-1,35	1,25	100	76

➤ Etude cinétique

De même que pour le zinc, l'ajout d'aluminium entre 0,5 et 2 mol.L⁻¹ diminue la durée de la période de faible activité thermique ($t(\text{FQ}_{\text{max}})$ diminue), ainsi que l'auto-échauffement du matériau (FQ_{max} diminue) (Figure 88). En revanche, ici, les deux pics sont moins bien séparés qu'avec le zinc. En outre, la chaleur cumulée maximale est plus affectée qu'en présence de zinc et diminue lorsque la concentration d'aluminium augmente.

Pour la pâte préparée avec 2,5 mol.L⁻¹ d'aluminium, le temps au flux de chaleur maximal est plus grand que pour les autres solutions, mais reste inférieur à celui obtenu avec la solution sans aluminium.

Comme dans le cas du zinc, l'effet de l'aluminium sur l'acidité est un paramètre important à considérer. En effet, l'ajout d'aluminium métallique dans la solution de gâchage provoque également une diminution de l'acidité, selon la réaction suivante :



Il est donc nécessaire de s'interroger pour savoir si les variations observées doivent être imputées à la présence d'aluminium ou à la variation de l'acidité de la solution de gâchage. Comme pour le zinc, nous avons observé que le flux de chaleur maximal diminue lorsque la concentration d'aluminium augmente, soit lorsque l'acidité diminue. Ainsi, la diminution du flux de chaleur maximal ne peut être imputée qu'à la présence d'aluminium. Concernant la durée de la période de faible activité thermique, il semble que ses variations puissent être dues aux deux paramètres pour les concentrations inférieures ou égales à 2 mol.L⁻¹. En revanche, une concentration d'aluminium supérieure induit un allongement de cette période, qui ne peut pas être imputé à la variation d'acidité.

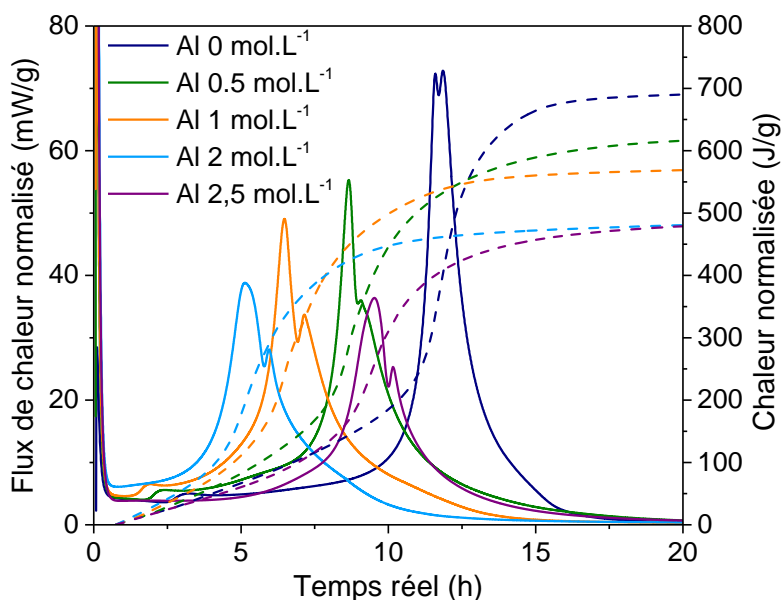


Figure 88 : Flux de chaleur et chaleur cumulée de pâtes de ciment préparées avec différentes concentrations d'aluminium

➤ Etude minéralogique

L'évolution minéralogique des pâtes de ciment préparées avec une solution d'acide phosphorique (9 mol.L⁻¹) contenant de l'aluminium à la concentration de 2 mol.L⁻¹ est caractérisée par DRX. Les arrêts d'hydratation sont réalisés aux échéances de 1 h (période d'inertie thermique), 6 h (maximum du flux de chaleur), 8 h (fin du second pic) et 48 h (Figure 89).

Les diffractogrammes montrent la présence de MCPM en faible quantité dès la première échéance de caractérisation. Celle-ci augmente fortement lors du premier pic de flux thermique, puis disparaît à l'échéance de 8 h. De la brushite est alors observée. En outre, des pics larges sont observés entre 26 et 28°, correspondant probablement à une phase mal cristallisée. A la séquence de précipitation MCPM → Brushite vient s'ajouter la précipitation d'une phase mal cristallisée riche en Al, Ca et P, mise en évidence par MEB-EDS (pour une pâte avec 2,5 mol.L⁻¹ d'aluminium (Figure 90)).

La particularité de cette formulation est la présence résiduelle de wollastonite à la fin de la période d'activité thermique. Ainsi, l'aluminium ralentit la consommation de la wollastonite. Notons que comme dans le cas du zinc, les effets observés peuvent être liés à l'aluminium (via la précipitation de la phase amorphe par exemple), mais aussi à la diminution d'acidité de la solution de gâchage qu'il entraîne.

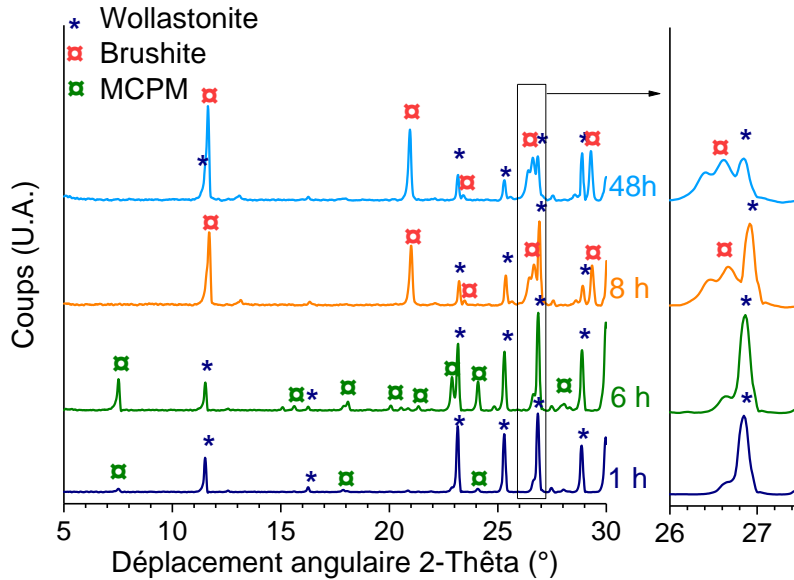


Figure 89 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons de pâtes de ciment brushitique préparées avec 2 mol.L^{-1} d'aluminium

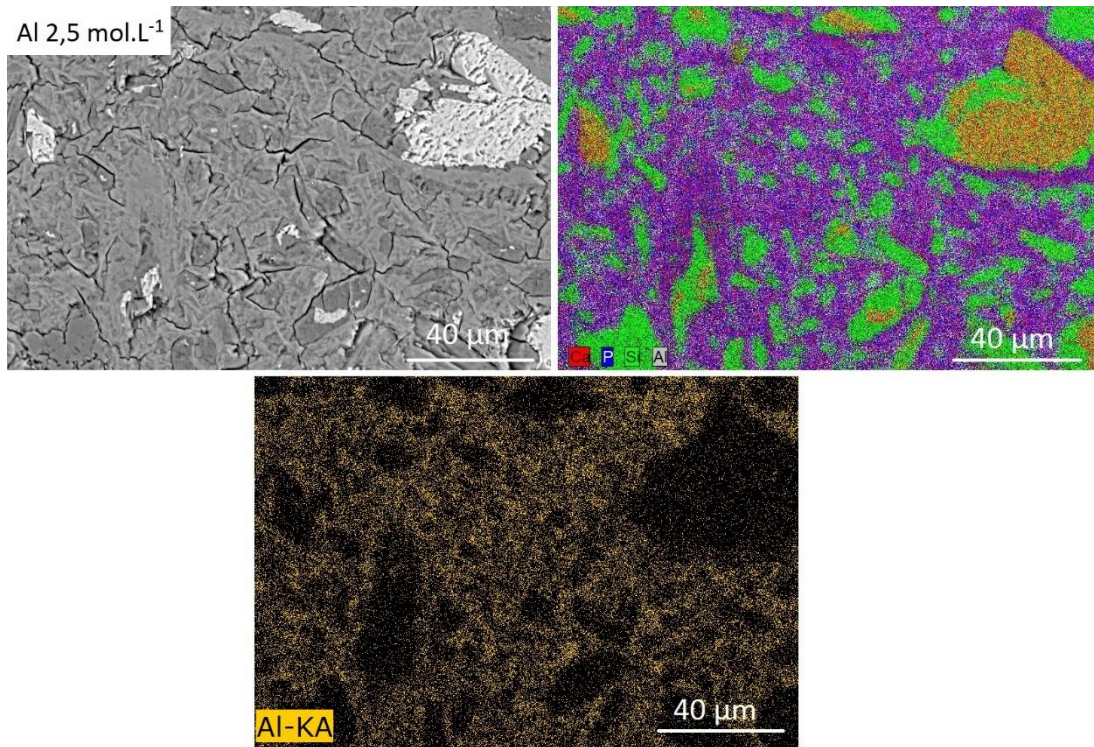


Figure 90 : Image MEB (BSE, 9,7 mm, 15 kV) et cartographies élémentaires d'une section polie d'une pâte de ciment préparée avec $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'aluminium âgée de 28 j

➤ Etude mécanique

Finalement, la résistance en compression des pâtes de ciment conservées pendant 28 j en sac augmente de manière significative en présence d'aluminium : elle passe de moins de 1 MPa pour une pâte préparée sans aluminium à 14 MPa et 52 MPa lorsque la solution de gâchage contient 2 et 2,5 mol.L⁻¹ d'aluminium. Ainsi, la présence d'aluminium semble contribuer à un gain de résistance mécanique, qui pourrait résulter de la précipitation de la phase amorphe et/ou de la présence de wollastonite résiduelle. Par ailleurs, les matériaux obtenus ne subissent pas de gonflement délétère.

Pour conclure sur cette étude de l'effet individuel du bore, de l'aluminium et du zinc, le bore a un effet retardateur sur l'hydratation et contribue de manière significative à la diminution du flux de chaleur maximal. Le zinc et l'aluminium ont un effet accélérateur sur la prise, mais induisent également une diminution du flux de chaleur maximal. En outre, le zinc permet de séparer les deux pics du flux de chaleur. L'effet est également observé avec l'aluminium, mais dans une moindre mesure. La présence d'aluminium réduit significativement la chaleur cumulée en fin de réaction, ce qui peut être lié, au moins en partie, à une plus faible consommation de wollastonite. En effet, c'est seulement en présence d'aluminium que de la wollastonite résiduelle est observée à l'échéance de 48 h. En outre, dans tous les cas, la séquence de précipitation des phases cristallines (MCPM → brushite) reste observée comme dans le liant commercial. La présence de zinc induit la formation d'une phase cristalline supplémentaire, la scholzite et l'aluminium provoque la formation d'un phosphate d'aluminium et de calcium amorphe. Enfin, seul l'aluminium contribue à une augmentation de la résistance mécanique du matériau durci et empêche son gonflement.

5. ETUDE DE L'EFFET CONJOINT DU BORE ET DE L'ALUMINIUM SUR L'HYDRATATION DU CIMENT Wo-CB

L'étude séparée de l'influence du bore, de l'aluminium et du zinc a montré l'importance de l'ajout des deux premiers éléments dans la solution. En effet, le bore a un effet fortement retardateur et réduit considérablement l'auto-échauffement du matériau au cours de l'hydratation. En outre, l'aluminium est la seule espèce permettant d'améliorer la résistance mécanique des pâtes. Il s'agit maintenant d'étudier l'ajout conjoint de ces deux éléments dans le but de mettre en évidence d'éventuels effets synergiques ou antagonistes sur l'hydratation et les propriétés du liant Wo-CB.

5.1. Démarche expérimentale

Dans cette partie, le système réactionnel constitué par la pâte de ciment est considéré comme une « boîte noire ». Nous recherchons une relation de cause à effet, exprimée sous la forme d'un modèle, entre certains paramètres appelés facteurs (i.e. les concentrations en A et B de la solution de gâchage) qui sont supposés influencer le comportement du système et d'autres paramètres, appelés réponses, qui caractérisent le résultat obtenu (i.e. les propriétés de la pâte de ciment).

Notre objectif est de prévoir la valeur des réponses en tout point intérieur au domaine expérimental d'intérêt, pour déterminer ensuite les zones du domaine dans lesquelles la pâte de ciment présente les meilleures propriétés.

Il existe bien entendu une démarche triviale : il suffit de faire en chaque point du domaine une expérience. Cette approche, la plus sûre, est en pratique inapplicable puisqu'elle nécessiterait un nombre infini d'expériences. La Méthodologie de la Recherche Expérimentale [Droesbeke *et al.*, 1997] a été utilisée pour obtenir des informations pertinentes tout en limitant les essais à un nombre raisonnable (Figure 91).

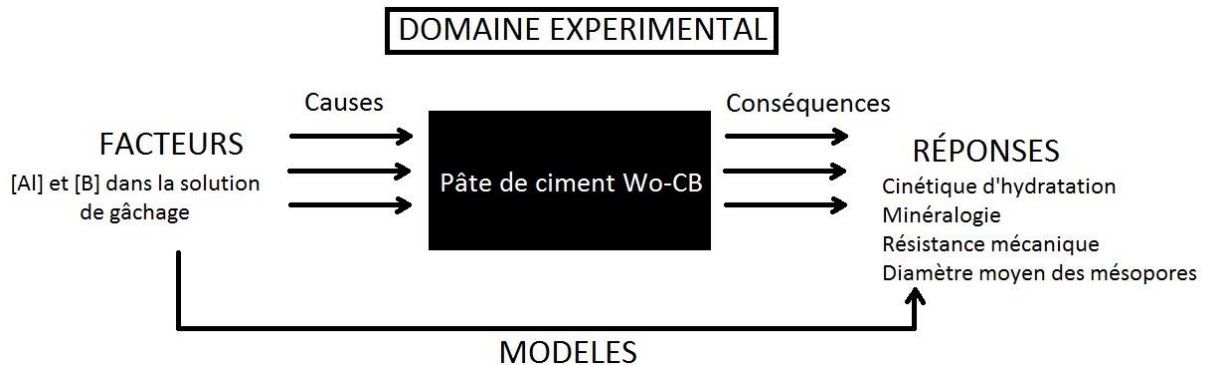
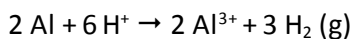


Figure 91 : Principe de l'étude par plan d'expériences

5.1.1. Choix des facteurs et de leur domaine de variation

Les deux facteurs étudiés sont les concentrations en aluminium et en bore de la solution de gâchage dont la concentration en acide phosphorique est maintenue à 9 mol.L⁻¹.

- **Aluminium** : Comme dans les essais précédents, l'aluminium est introduit sous forme métallique. Il s'oxyde donc dans la solution de gâchage pour former des ions Al³⁺ selon la réaction :



Il a été montré dans le paragraphe 4 que la résistance à la compression de la pâte de ciment augmente avec la concentration initiale en Al de la solution de gâchage. Nous avons donc cherché à dissoudre un maximum d'aluminium en solution. La concentration maximale d'aluminium permettant d'obtenir une solution stable dans le temps est de 2,5 mol.L⁻¹. En outre, pour des concentrations en aluminium inférieures ou égales à 1 mol.L⁻¹, l'effet sur la résistance mécanique de la pâte durcie est faible (< 1 MPa). Pour réaliser le plan d'expériences, nous avons donc fait varier la concentration en aluminium dans la solution de gâchage entre 1,5 et 2,5 mol.L⁻¹.

- **Bore** : Le bore peut être ajouté à la solution de gâchage sous forme de borax ou sous forme d'acide borique. L'étude préliminaire a montré que l'effet est similaire quelle que soit l'espèce de départ. Nous avons choisi de travailler avec le borax, déjà utilisé avec le liant commercial.

Le bore a principalement un effet retardateur et réduit le flux de chaleur maximal atteint au cours de l'hydratation. Il est donc intéressant d'étudier des concentrations de bore permettant d'obtenir un flux de chaleur inférieur ou égal à celui du liant commercial. Dans le plan d'expériences, nous avons

fait varier la concentration de bore entre 0,2 et 0,6 mol.L⁻¹. La valeur de 0,6 mol.L⁻¹ correspond à la concentration maximale qui peut être dissoute en solution. Les concentrations en bore inférieures à 0,2 mol.L⁻¹ ne sont pas intéressantes car elles conduisent à des flux de chaleur trop élevés en présence d'aluminium lors de l'hydratation.

Les facteurs étudiés sont récapitulés dans le Tableau 46.

Afin de permettre une comparaison directe des facteurs, une transformation mathématique est réalisée pour travailler avec des variables codées sans dimensions (Tableau 46). Le domaine d'étude est ramené à un domaine cubique.

$$\left(\frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j} \right) = \left(\frac{U_j - U_j^0}{\Delta U_j} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

avec x_j = valeur de la variable codée j

x_j^0 = valeur de la variable codée au centre du domaine (dans cette étude, $x_j^0 = 0$)

U_j = valeur de la variable naturelle j

U_j^0 = valeur de la variable naturelle j au centre du domaine

$$\Delta U_j = \frac{U_j^{\max} - U_j^{\min}}{2}$$

$$\Delta x_j = \frac{x_j^{\max} - x_j^{\min}}{2}$$

Tableau 46 : Facteurs à étudier – Correspondance entre variables réelles et variables codées

Facteur	Variables réelles		Variables codées	
	Notation	Domaine de variation	Notation	Domaine de variation
[Al]	U_1	1,5 ; 2,5 mol.L ⁻¹	X_1	-1 ; 1
[B]	U_2	0,2 ; 0,6 mol.L ⁻¹	X_2	-1 ; 1

Il est important de noter que dans toutes les expériences, la concentration en phosphore est de 9 mol.L⁻¹, le rapport molaire Ca/P de 1,24 et le rapport l/s de 0,76 mL.g⁻¹. De plus, il n'y a pas de zinc dans les solutions.

Remarquons que l'acidité de la solution de gâchage varie dans nos essais : elle dépend des concentrations en aluminium et en borax.

5.1.2. Choix des réponses

Les réponses étudiées pour chacune des pâtes sont classées en trois catégories :

- cinétique : étude du temps au flux maximal (t_{\max}), flux de chaleur maximal (FQ_{\max}) et chaleur cumulée maximale (Q_{\max}) ;
- minéralogique : quantité de wollastonite résiduelle, quantité de brushite formée, quantité de phase amorphe formée à l'échéance de 28 j ;

- mécanique : résistance en compression (R_c) à 28 jours après une cure en sac, diamètre moyen des mésopores mesurée par la méthode BJH (d_p).

5.1.3. Choix du modèle

Le choix du modèle résulte de l'objectif fixé : étudier les surfaces de réponses. Le modèle postulé est un polynôme de degré 2 par rapport à chacune des variables.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 \cdot x_2 + \varepsilon \quad (\text{Eq. 17})$$

avec : y = réponse expérimentale

x_i = niveau pris par le facteur X_i

β_i = coefficient du modèle à estimer

ε = erreur

Soulignons que ce modèle n'est en aucun cas un modèle phénoménologique. Il doit seulement posséder les propriétés suivantes :

- bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt,
- donner une estimation acceptable de la valeur de cette réponse.

5.1.4. Choix de la matrice d'expériences

La matrice d'expériences utilisée est une matrice composite (Tableau 47). Elle consiste en 9 expériences (sommets du carré définissant le domaine expérimental, milieu des arêtes et barycentre) (Figure 92).

Dans ce type de matrice, chacun des facteurs a trois niveaux de variation. Cette matrice possède des propriétés intéressantes :

- un nombre limité d'essais,
- une bonne prévision (la fonction de variance maximale vaut 0,81)
- un caractère séquentiel (il s'agit d'une matrice factorielle à laquelle sont ajoutés des points axiaux et le barycentre du domaine).

Tableau 47 : Matrice d'expériences

N° Exp	X_1	X_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1	0
6	1	0
7	0	-1
8	0	1
9	0	0

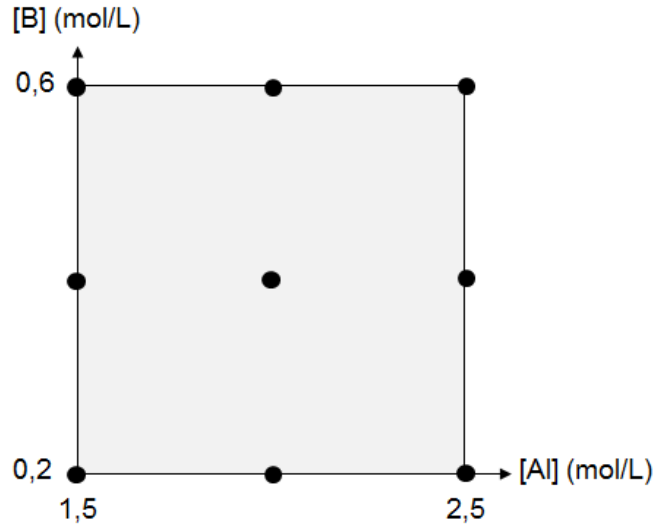


Figure 92 : Position des points du plan d'expériences

5.1.5. Plan d'expérimentation et résultats

Le plan d'expérimentation, exprimé en variables réelles, est récapitulé dans le Tableau 48 et sur la Figure 92. Les expériences sont réalisées dans l'ordre aléatoire de randomisation de façon à éviter les biais qui pourraient être générés par certains facteurs de bruit. L'expérience n°9 au centre du domaine est répétée 3 fois dans le but d'estimer la variance de l'erreur expérimentale pour chacune des réponses mesurées. Ces réponses sont également regroupées dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Plan d'expériences et réponses mesurées

Exp	[Al]	[B]	Rc	Microcalorimétrie isotherme			BET	Minéralogie à 28j		
	mol/L	mol/L	MPa	t_{\max} (h)	FQ_{\max} (mW/g)	Q_{\max} (J/g)	d_p (Å)	Wollastonite (wt.%)	Brushite (wt.%)	Phosphate Amorphe (wt.%)
1	1,5	0,2	30,6	17,6	10,7	537	54,0	10,4	52,9	12,5
2	2,5	0,2	57,5	10,2	15,5	438	40,9	10,1	34,3	31,5
3	1,5	0,6	35,6	43,5	3,0	492	66,4	17,2	55,3	6,6
4	2,5	0,6	55,8	19,3	5,9	415	44,6	17,7	35,5	26,5
5	1,5	0,4	30,8	29,8	5,4	496	59,4	15,7	51,9	10,9
6	2,5	0,4	47,7	13,5	9,9	431	40,6	14,7	35,2	28,3
7	2,0	0,2	40,5	12,9	12,8	493	46,4	12,0	47,8	16,7
8	2,0	0,6	45,6	29,0	4,3	451	51,9	15,3	43,4	19,6
9	2,0	0,4	45,5	21,1	7,2	460	47,4	15,2	50,3	12,5
10	2,0	0,4	36,5	20,7	7,2	482	51,2	12,2	45,8	18,7
11	2,0	0,4	46,1	20,6	7,4	467	47,4	11,0	41,0	24,4
12	2,0	0,4	43,9	21,5	7,0	461	49,6	12,7	47,9	16,4

5.1.6. Méthode d'analyse des résultats

Les résultats obtenus pour chaque réponse sont analysés selon la démarche suivante.

1. Il est postulé *a priori* que les valeurs mesurées peuvent être corrélées par un modèle polynomial de degré 2 d'équation générale donnée précédemment (Eq. 17).
2. Les coefficients β_i du modèle sont estimés à partir de ces données par régression multilinéaire. Les estimations obtenues sont notées b_i .
3. La pertinence du modèle est vérifiée *a posteriori* par analyse de variance (ANOVA) (Tableau 49). La validation est réalisée en deux temps :
 - *Test 1* : le modèle représente-t-il bien la réponse dans le domaine d'étude ? Il est supposé que c'est le cas (hypothèse H_0). Dans ces conditions, la variance de l'erreur expérimentale peut être estimée à partir des points répétés, mais aussi des résidus (différence entre la réponse expérimentale et la réponse calculée). Par comparaison à l'aide d'un test de Fisher-Snedecor des deux estimations obtenues, il est alors possible de calculer la probabilité que l'hypothèse H_0 soit vérifiée.
 - *Test 2* : le modèle apporte-t-il quelque chose ? Il est supposé que la régression n'a aucune signification (*i.e.* on modélise le bruit de fond – hypothèse H'_0). La variance de l'erreur expérimentale peut alors être estimée à partir des points répétés et des résidus (le test 2 n'est réalisé que si le test 1 est satisfait), mais aussi à partir des écarts entre la réponse calculée avec le modèle et celle obtenue à partir d'un modèle simplifié ne comportant qu'un terme constant b_0 égal à la moyenne de toutes les réponses mesurées. Comme précédemment, par comparaison des deux estimations obtenues à l'aide d'un test de Fisher-Snedecor, il est possible de calculer la probabilité que l'hypothèse H'_0 soit vérifiée.

Un modèle est validé si les hypothèses H_0 et H'_0 sont respectivement acceptée et refusée.

Tableau 49 : Exemple de tableau d'analyse de la variance (réponse résistance à la compression après 28 j de cure sous sac).

	Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif (%)
Test 2	Régression	727,1204	5	145,4241	8,8719	0,965 **
	Résidus	98,3487	6	16,3915		
Test 1	Validité	39,4287	3	13,1429	0,6692	62,5
	Erreur	58,9200	3	19,6400		
	Total	825,4692	11			

4. Une fois validé, le modèle est utilisé pour étudier l'évolution de la réponse sur le domaine expérimental. Différents outils, graphiques ou mathématiques, apportent une aide à l'interprétation des résultats. L'outil utilisé dans ce manuscrit est le tracé des surfaces de réponses (Figure 93). Un diagramme à deux dimensions permet de visualiser les projections des courbes d'iso-réponse (obtenues en joignant les points où la réponse calculée a la même valeur) dans le plan défini par les deux facteurs étudiés. Les frontières du domaine

expérimental d'étude sont matérialisées dans le plan de projection par des lignes vertes. Rappelons que le modèle validé n'est représentatif de la réponse étudiée que dans ce domaine. Une représentation à trois dimensions peut également être adoptée : l'évolution de la valeur de la réponse calculée en fonction de celles des deux facteurs X_i et X_j est indiquée grâce à un code de couleurs.

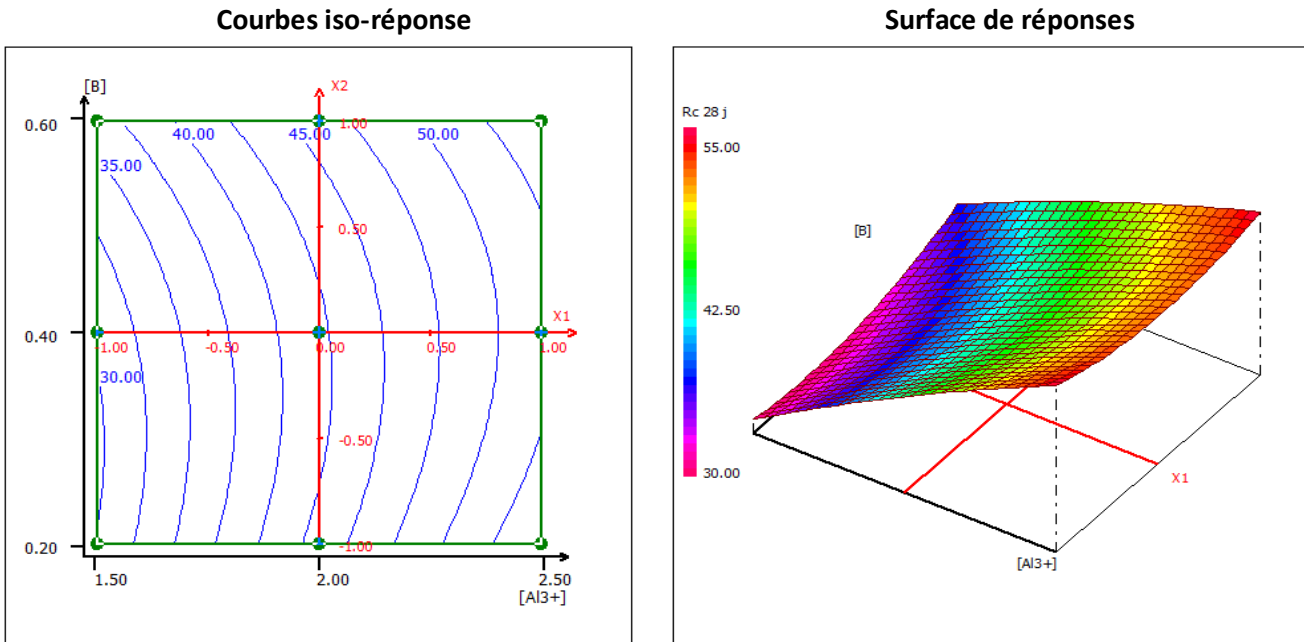


Figure 93 : Variation de la réponse « Résistance à la compression après 28 j de cure en sac »

Par souci de concision, les résultats méthodologiques obtenus pour chaque réponse étudiée sont regroupés en annexe G et seules les conclusions sont reprises dans la suite.

5.2. Résultats du plan d'expériences

5.2.1. Cinétique d'hydratation

Le bore et l'aluminium ont tous deux une influence sur la cinétique d'hydratation du ciment (Figure 94). En effet, plus la concentration en bore est élevée, plus le flux de chaleur maximal est faible et plus le temps correspondant est important. En outre, une concentration croissante de bore a tendance à induire une légère diminution de la chaleur cumulée maximale. L'effet retardateur du bore est donc confirmé en présence d'aluminium.

La concentration d'aluminium a une faible incidence sur le flux de chaleur maximal, mais son augmentation diminue la durée de la période de faible activité thermique, de même que la chaleur cumulée maximale. Ainsi, l'aluminium dans la solution de gâchage provoque une accélération de l'hydratation, mais semble limiter son avancement en fin d'essai.

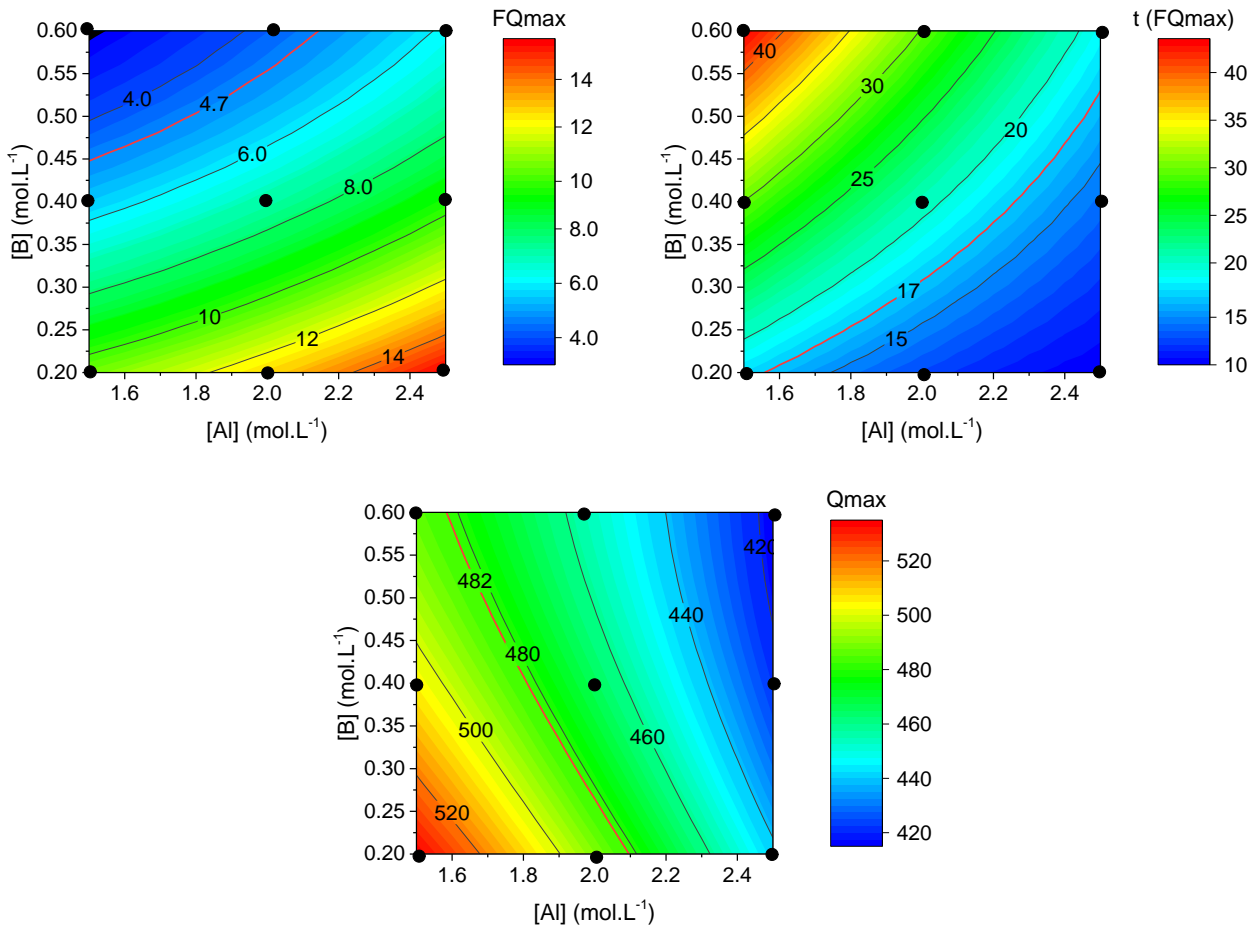


Figure 94 : Variations du flux maximal, du temps correspondant et de la chaleur cumulée en fin d'essai en fonction des concentrations initiales en bore et en aluminium. La ligne rouge correspond à la valeur obtenue pour le liant commercial

Le temps au flux de chaleur maximal donnant une bonne estimation du temps de prise de la pâte de ciment, les résultats obtenus montrent que si l'on veut conserver une prise en moins de 24 h, les solutions de gâchage à faible concentration d'aluminium et forte concentration en bore doivent être évitées. Ces conditions sont cependant favorables à l'obtention de faibles flux de chaleur et de chaleur cumulée élevée. Un compromis sera donc nécessaire pour satisfaire les exigences d'une prise modérément retardée, d'un auto-échauffement limité et d'un avancement élevé de l'hydratation dans les premiers jours qui suivent le gâchage. En outre, les combinaisons de concentrations aluminium-bore testées dans ce plan d'expériences ne permettent pas d'obtenir des pâtes dont tous les paramètres sont identiques à ceux de la solution commerciale (Figure 94).

5.2.2. Minéralogie

Les fractions massiques de wollastonite, de brushite et de phase amorphe dans les pâtes de ciment âgées de 28 j sont estimées par analyse Rietveld.

La fraction de wollastonite résiduelle à cette échéance n'évolue pas significativement en fonction de la composition de la solution de gâchage. La variation est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

En revanche, les fractions de brushite et de phase amorphe formées à 28j sont fortement affectées par la concentration en aluminium dans la solution de gâchage (Figure 95). En effet, plus cette concentration est grande, plus la fraction de phase amorphe formée est grande et plus celle de brushite est faible. Notons tout de même que dans tous les cas, la fraction de brushite formée est largement supérieure à celle obtenue pour le liant commercial (21% à 28 jours) tandis que la fraction de phase amorphe est largement inférieure (46% à 28 jours). Il est donc possible d'en déduire que le zinc présent dans la solution de gâchage commerciale inhibe probablement la formation de brushite et favorise la précipitation de la phase amorphe. L'inhibition de la cristallisation de la brushite en présence de zinc a d'ailleurs été mis en évidence dans la littérature [Lundager Madsen, 2008]. Par ailleurs, le bore n'a quasiment aucune incidence sur la composition minéralogique à 28 j.

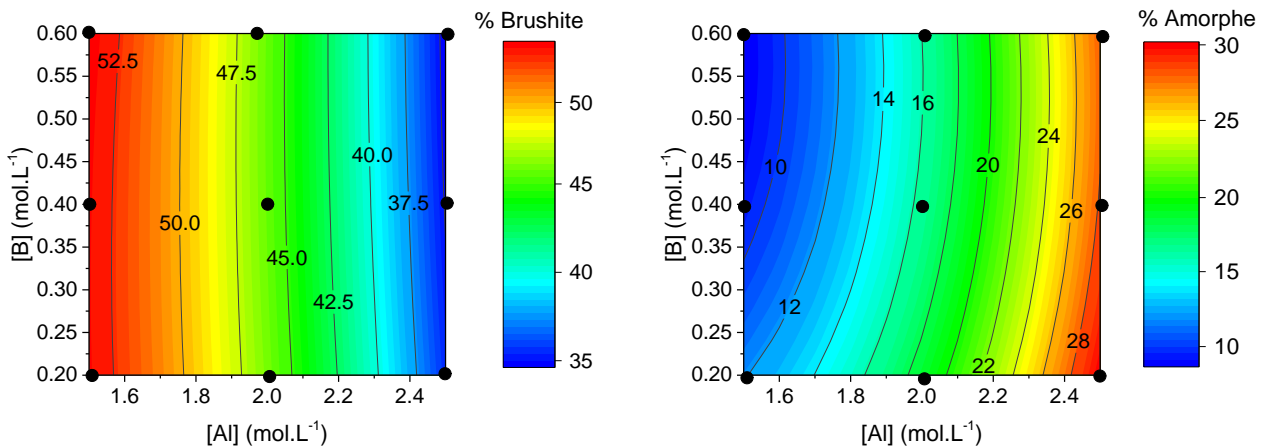


Figure 95 : Évolution des fractions massiques de brushite et de phase amorphe au sein de la pâte après 28 j d'hydratation

La phase amorphe est étudiée au MEB-EDS, en réalisant des cartographies élémentaires sur sections polies préparées à partir de deux pâtes de ciment dont la solution de gâchage comporte initialement $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ de bore et $1,5$ ou $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'aluminium. Il apparaît que la phase amorphe (en mauve sur la Figure 96) est beaucoup mieux dispersée dans l'échantillon le plus riche en aluminium. En outre, sa composition est différente selon la concentration initiale en aluminium : pour une concentration initiale de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, les rapports Ca/P et Al/P valent respectivement $0,53 \pm 0,03$ et $0,54 \pm 0,02$, alors qu'ils valent $0,86 \pm 0,08$ et $0,4 \pm 0,1$ pour une concentration de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le rapport Ca/P est donc plus élevé dans l'échantillon le plus riche en aluminium, ce qui est en bon accord avec une plus faible précipitation de brushite (la quantité de wollastonite ayant réagi étant sensiblement la même, le calcium précipite dans la phase amorphe plutôt que dans la brushite). En outre, l'augmentation du rapport Ca/P dans le cas de la concentration la plus élevée en aluminium pourrait provenir d'un mélange submicronique de la phase amorphe avec la brushite, la première étant mieux dispersée dans le matériau. Au contraire, le rapport Al/P est légèrement inférieur dans ce même échantillon, cela pourrait provenir du fait qu'il y a plus de phase amorphe formée.

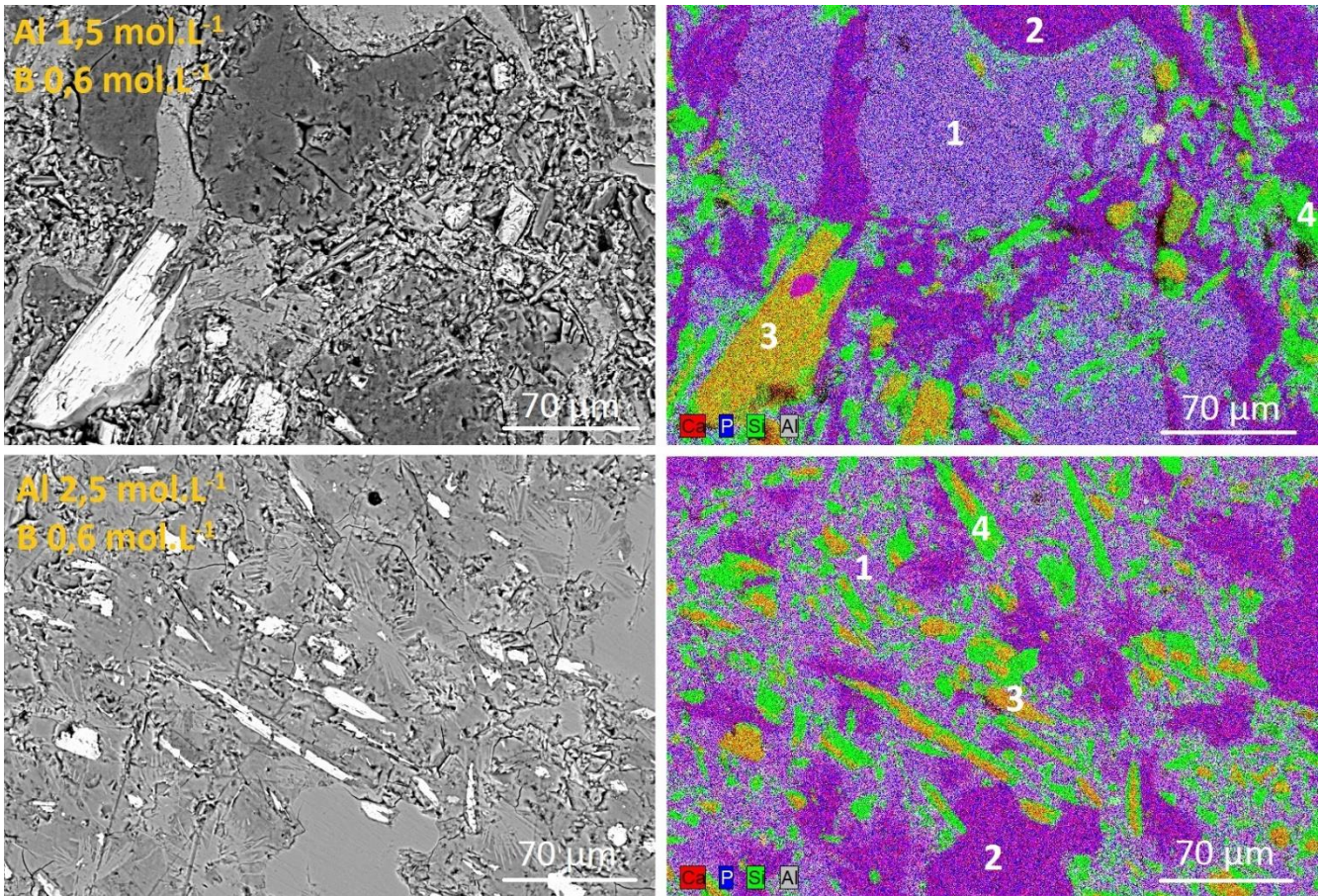


Figure 96 : Images MEB (15 kV ; 9,7 mm) en électrons rétrodiffusés et cartographies élémentaires (Al, Ca, P et Si) de sections polies de pâtes cimentaires âgées de 28 j et préparées avec des solutions de gâchage contenant 0,6 mol.L⁻¹ de B et 1,5 ou 2,5 mol.L⁻¹ d'Al. 1 : Phase aluminophosphate amorphe ; 2 : Brushite ; 3 : Wollastonite résiduelle et 4 : Silice amorphe

5.2.3. Résistance mécanique et porosité

La résistance mécanique est également fortement influencée par la concentration en aluminium dans la solution de gâchage (Figure 97). En effet, plus cette concentration est élevée, plus la résistance en compression est grande. Elle atteint des valeurs supérieures à celle du liant commercial pour des concentrations en aluminium supérieures à 2,2 mol.L⁻¹. En outre, moins la fraction de brushite est élevée et plus celle de phase amorphe est grande, plus la résistance en compression est importante. La phase amorphe paraît donc jouer un rôle important dans la structuration du matériau et dans ses propriétés à l'état durci. Notons également qu'à faible concentration en aluminium, il semble qu'une concentration plus élevée en bore soit favorable à l'obtention d'une meilleure résistance en compression.

L'aluminium influence également fortement le diamètre moyen des mésopores : plus sa concentration est élevée, plus les pores sont petits. La concentration en bore induit l'effet inverse : lorsqu'elle augmente, la taille moyenne des pores augmente. Notons par ailleurs que le diamètre moyen des mésopores du liant commercial est largement supérieur aux valeurs mesurées pour les

pâtes du plan d'expériences. Remarquons également qu'il semble que la résistance en compression augmente lorsque le diamètre moyen des mésopores diminue.

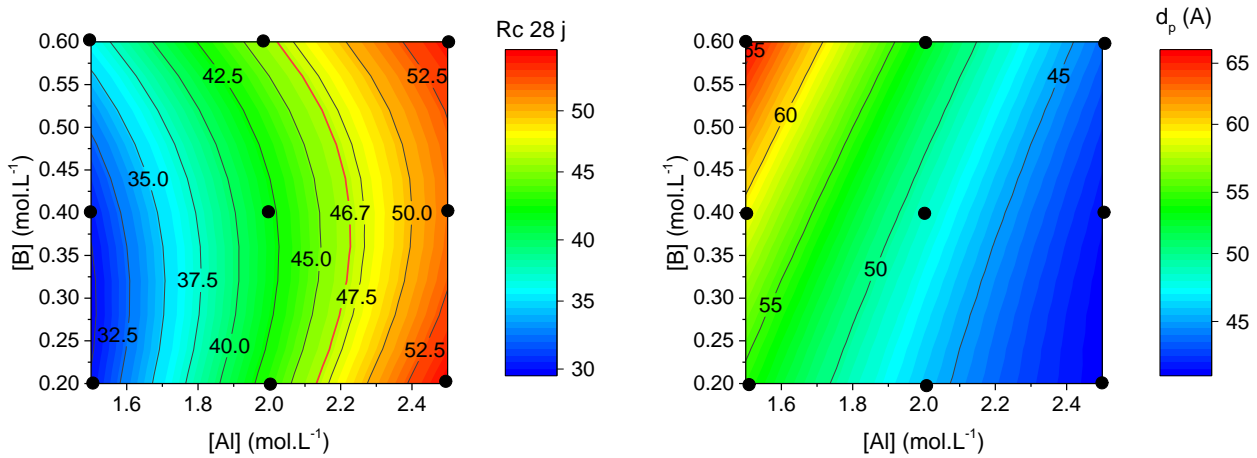


Figure 97 : Évolution de la résistance mécanique et du diamètre moyen des mésopores (BJH) au sein de la pâte après 28 jours de cure en sac

L'observation de clichés MEB réalisés sur sections polies d'échantillons préparés avec des solutions contenant 0,2 ou 0,6 mol.L⁻¹ de B et 1,5 ou 2,5 mol.L⁻¹ d'Al montre que ces éléments ne semblent pas avoir les mêmes effets sur la porosité (Figure 98). L'augmentation de la concentration d'aluminium permet d'obtenir des pâtes beaucoup plus denses mais présentant une forte macroporosité (bulles d'air ou de CO₂ par suite de la déstabilisation de la calcite). L'observation d'une résistance mécanique plus élevée en présence d'aluminium malgré une macroporosité importante suggère à nouveau que la phase amorphe, présente en abondance dans ce cas, contribue fortement à la cohésion du matériau. En revanche, l'augmentation de la concentration de bore semble diminuer cette macroporosité : les bulles sont alors remplies de cristaux de brushite.

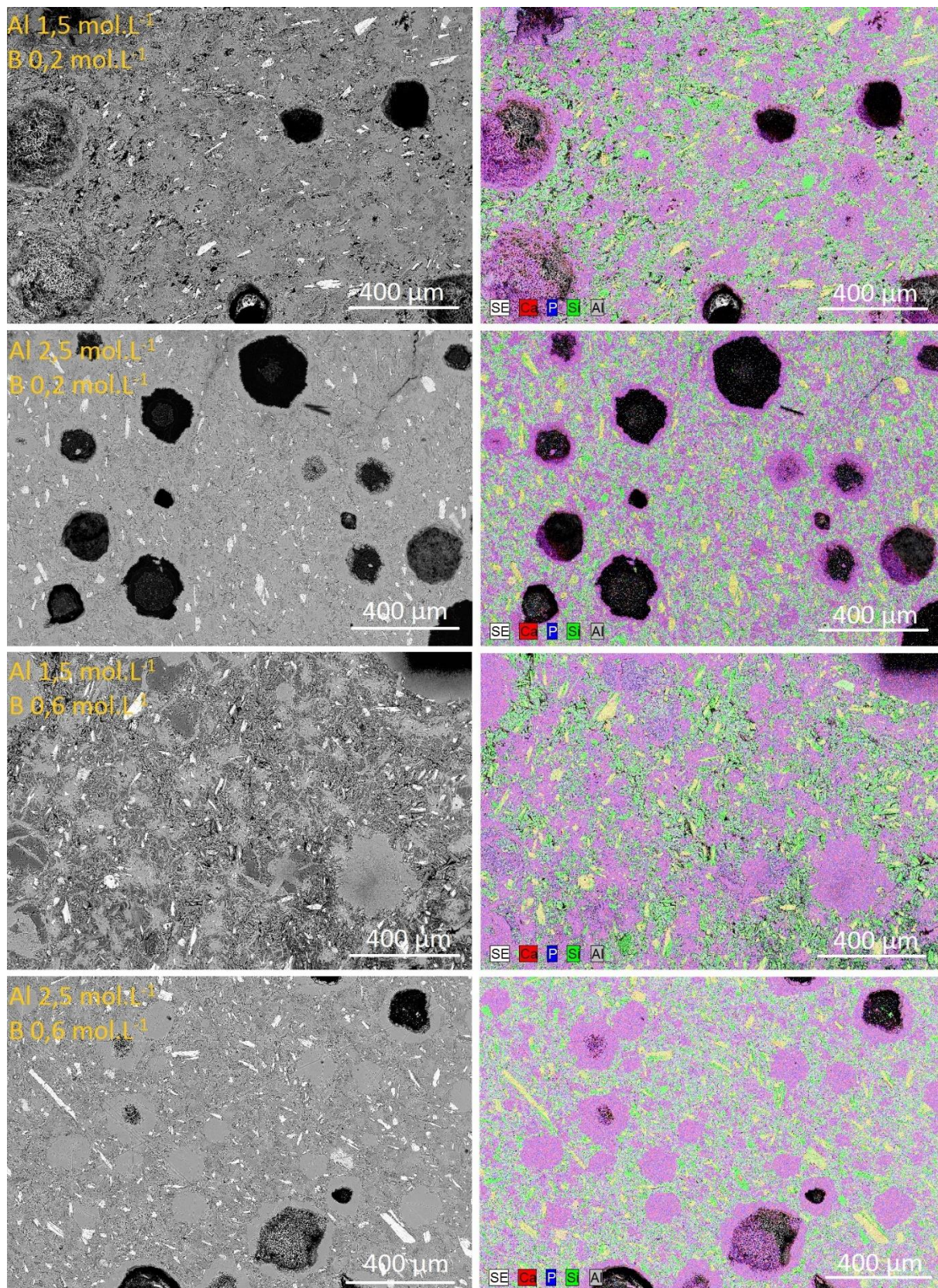


Figure 98 : Images MEB (15 kV ; 9,7 mm) en électrons rétrodiffusés et cartographies élémentaires (Al, Ca, P et Si) de sections polies de pâtes cimentaires âgées de 28 j et préparées avec différentes concentrations en aluminium (1,5 ou 2,5 mol.L⁻¹) et en bore (0,2 ou 0,6 mol.L⁻¹)

5.3. Optimisation multicritères

Pour être utilisées comme matériau d'enrobage, les pâtes de ciment se doivent de satisfaire à une série d'exigences. En général, il n'existe pas de formule idéale permettant d'optimiser l'ensemble des propriétés requises et la recherche d'un compromis est nécessaire [Cau-Dit-Coumes, 2007].

Après l'étude des surfaces de réponse, il est possible de définir des fonctions de désir élémentaire en fonction des objectifs fixés pour chaque réponse. Chaque réponse calculée y_i est transformée en une fonction d_i représentant le pourcentage de satisfaction associé à la valeur prise par la réponse en fonction des objectifs visés. La fonction d_i vaut alors :

- 1, si la réponse calculée y_i au point considéré satisfait à l'objectif,
- 0, si elle est extérieure aux limites acceptables au point considéré.

Les critères nécessitant une optimisation dans le cas de notre étude sont la résistance en compression, le flux de chaleur maximal et le temps correspondant. Leurs fonctions de désir élémentaire sont représentées sur la Figure 99. Il s'agit de fonctions de Derringer [Derringer *et al.*, 1980], qui ont les caractéristiques suivantes :

- $d(R_c) = 1$ si $R_c \geq 30$ MPa et $d(R_c) = 0$ si $R_c < 20$ MPa, une tolérance est acceptée entre 20 et 30 MPa,
- $d(FQ_{max}) = 1$ si $FQ_{max} \leq 5$ mW.g⁻¹ et $d(FQ_{max}) = 0$ si $FQ_{max} > 8$ mW.g⁻¹, une tolérance est acceptée entre 5 et 8 mW.g⁻¹,
- $d(t_{max}) = 1$ si $5 \leq t_{max} \leq 24$ mW.g⁻¹ et $d(FQ_{max}) = 0$ si $FQ_{max} > 48$ h ou si $FQ_{max} < 4$ h, une tolérance est acceptée entre 4 et 5 h et entre 24 et 48 h.

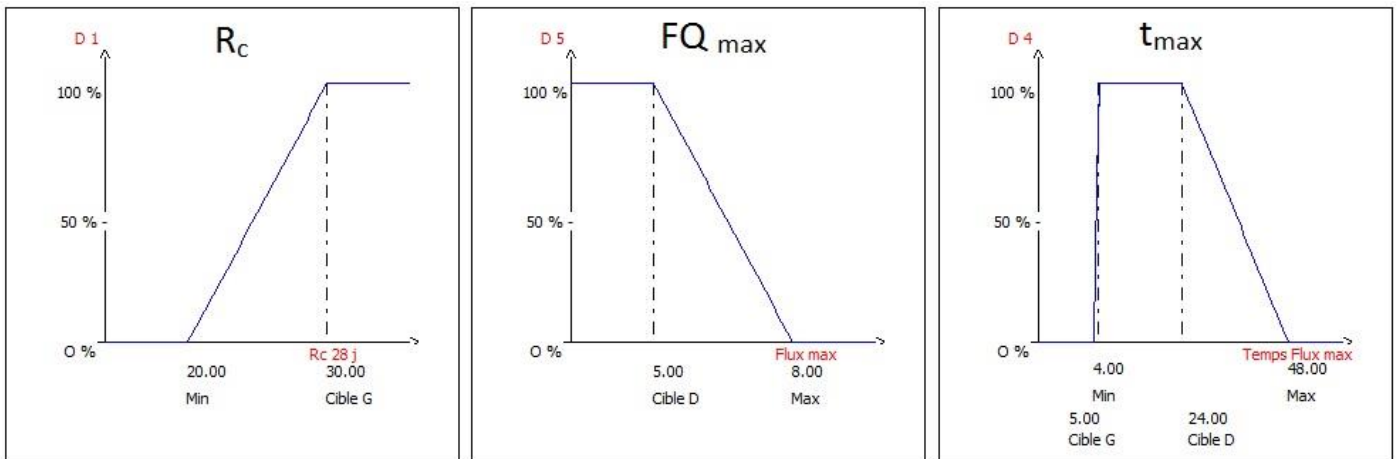


Figure 99 : Fonctions de désir élémentaire de la résistance en compression, du flux de chaleur maximal et du temps correspondant

Les fonctions élémentaires sont ensuite regroupées en une fonction unique, appelée fonction de désirabilité D , définie comme la moyenne géométrique pondérée des d_i .

$$D = \sqrt[\omega]{\prod_i d_i^{\omega_i}} \quad \text{avec} \quad \omega = \sum_i \omega_i$$

La pondération des fonctions de désir n'est pas obligatoire, mais permet de hiérarchiser les réponses en leur affectant un poids plus élevé lorsqu'elles sont plus importantes. Dans cette étude, les

coefficients de pondération ω_i sont fixés à 1 pour les trois réponses. La fonction D peut alors être tracée dans le domaine d'étude.

Les résultats de l'optimisation multicritères de l'étude réalisée sont représentés sur la Figure 100. La valeur maximale de 0,98 est obtenue pour une formulation avec 2,1 mol.L⁻¹ d'aluminium et 0,56 mol.L⁻¹ de bore ($R_c = 46,8$ MPa ; $t_{\max} = 25,7$ h et $FQ_{\max} = 4,97$ mW.g⁻¹). Plus généralement, la fonction de désirabilité présente des valeurs intéressantes (> 0,9) pour des pâtes préparées avec :

- une concentration de bore comprise entre 0,45 et 0,6 mol.L⁻¹,
- une concentration d'aluminium comprise entre 1,8 et 2,4 mol.L⁻¹.

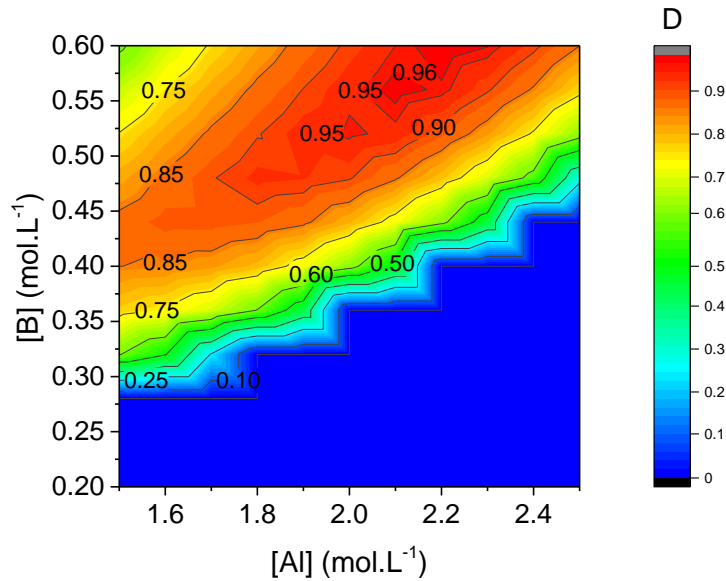


Figure 100 : Fonction de désirabilité dans le domaine du plan d'expériences

Ce plan d'expériences nous a permis de déterminer les rôles principaux de l'aluminium et du bore dans la solution de gâchage.

Il est tout d'abord important de souligner que la présence d'aluminium est primordiale pour l'obtention d'une résistance en compression élevée.

Ensuite, le bore est important pour réguler le temps de prise ainsi que le flux de chaleur au cours de l'hydratation.

Le domaine de composition de la solution de gâchage permettant d'obtenir un matériau avec des propriétés satisfaisantes dans la perspective d'une application au conditionnement de déchets a été identifié :

- $[H_3PO_4] = 9$ mol.L⁻¹
- $1,8 \leq [Al] \leq 2,4$ mol.L⁻¹
- $0,45 \leq [B] \leq 0,6$ mol.L⁻¹

6. BILAN

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la composition de la solution de gâchage sur l'hydratation des ciments brushitiques à base de wollastonite. Pour chaque espèce, nous avons déterminé son effet d'un point de vue cinétique, minéralogique et mécanique. Les principaux résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre 4

<p>Effet d'une augmentation du rapport molaire Ca/P, associé à une diminution du rapport l/s</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution de la période de faible activité thermique • L'historique thermique influe sur la nature du phosphate dicalcique qui précipite : formation de monétite en remplacement de la brushite en cas d'auto-échauffement important • Diminution de la quantité de phosphate dicalcique formé à 7 j • Formation d'orthophosphates de calcium plus basiques que le DCP comme l'OCP et la CDHA à rapport Ca/P élevé (1,92)
<p>Effet d'une augmentation de la concentration en phosphore et de l'acidité</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Retard de l'hydratation jusqu'à 10 mol.L⁻¹ et inhibition à partir de 12 mol.L⁻¹ • Formation de brushite et consommation de wollastonite maximales pour une concentration d'H₃PO₄ de 9,5 mol.L⁻¹ • Pour une concentration d'acide phosphorique supérieure à 12 mol.L⁻¹, formation de MCPM et faible consommation de wollastonite à l'échéance de 7 j • Optimum de concentration (d'un point de vue cinétique et minéralogique) défini entre 9 et 10 mol.L⁻¹ • Résistance mécanique médiocre de la pâte de ciment durci (< 1 MPa)
<p>Effet d'une augmentation de la concentration de zinc associée à une diminution de l'acidité</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Accélération de la prise du liant • Diminution du flux de chaleur maximal • Séparation des deux pics du flux de chaleur • Séquence de précipitation des phases cristallines : MCPM → brushite + scholzite • Résistance en compression médiocre de la pâte de ciment durcie (< 1 MPa)
<p>Effet d'une augmentation de la concentration de bore</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Retard de prise • Diminution du flux de chaleur maximal et de la macroporosité • Séquence de précipitation des phases cristallines (MCPM → brushite) identique à celle observée dans le liant commercial • Résistance mécanique médiocre de la pâte de ciment durcie (< 1 MPa)

Effet d'une augmentation de la concentration d'aluminium associée à une diminution de l'acidité	<ul style="list-style-type: none">• Accélération de la prise• Diminution de la chaleur cumulée en fin d'essai et de la fraction de wollastonite consommée<ul style="list-style-type: none">• Séquence de précipitation des phases cristallines (MCPM → brushite) identique à celle observée dans le liant commercial• Diminution de la fraction de brushite et augmentation de celle de phase amorphe<ul style="list-style-type: none">• Diminution de la mésoporosité et du rayon moyen des pores• Forte augmentation de la résistance mécanique. Effet renforcé par la présence de bore
--	--

CHAPITRE 5

Les Wo-CB pour la sorption et le conditionnement du strontium

CHAPITRE 5 : LES Wo-CB POUR LA SORPTION ET LE CONDITIONNEMENT DU STRONTIUM

1. ÉTAT DE L'ART SUR LA DECONTAMINATION DES EFFLUENTS CONTAMINÉS EN STRONTIUM 90 – APPORT DES Wo-CB.....	172
1.1. Caractéristiques des effluents aqueux contaminés en strontium.....	172
1.1.1. Effluents issus du cycle du combustible.....	172
1.1.2. Effluents issus de l'accident de Fukushima-Daiichi.....	173
1.2. Procédés de traitement des effluents chimiques contaminés en strontium	174
1.2.1. Procédés utilisables pour le traitement d'effluents chimiques.....	174
1.2.2. Décontamination du strontium sur colonne échangeuse d'ions.....	176
1.3. Le conditionnement du strontium dans les matériaux cimentaires	179
1.4. Intérêt des ciments brushitiques pour le traitement et le conditionnement des déchets contaminés en strontium	181
1.4.1. Une structure cristalline favorable au piégeage du strontium	181
1.4.2. Une facilité de mise en œuvre	181
2. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES D'ANALYSE	182
2.1. Démarche expérimentale	182
2.2. Méthodes d'analyse	182
3. ÉTUDE STRUCTURALE DE L'INCORPORATION DU STRONTIUM DANS LA BRUSHITE	183
3.1. Synthèse des matériaux.....	183
3.2. Analyse des solides obtenus.....	184
3.2.1. Solides avec un taux de substitution en strontium élevé	184
3.2.2. Solides avec un taux de substitution en strontium faible à modéré	185
4. ÉTUDE DE LA RÉTENTION DU STRONTIUM PAR LE CIMENT Wo-CB HYDRATÉ	187
4.1. Étude de la cinétique de piégeage.....	188
4.1.1. Préparation des essais.....	188
4.1.2. Cinétique de sorption.....	188
4.2. Étude des mécanismes de sorption du strontium par une pâte de ciment Wo-CB broyée	190
4.2.1. Rappels sur les différents types d'isothermes de sorption	190
4.2.2. Préparation des essais.....	191
4.2.3. Résultats	191
4.3. Influence du calcium et du sodium sur la rétention du strontium.....	193
4.3.1. Préparation des essais.....	193
4.3.2. Effet du calcium.....	193
4.3.3. Effet du sodium	194
4.4. Comparaison avec d'autres sorbants utilisés dans la littérature.....	195

5. CONFINEMENT D'UNE SOLUTION CONTAMINEE EN STRONTIUM DANS UNE PÂTE DE CIMENT Wo-CB	196
5.1. Préparation des échantillons	196
5.2. Résultats.....	196
5.2.1. Analyse de la solution de lixiviation.....	196
5.2.2. Analyse du solide après lixiviation	197
6. BILAN ET PERSPECTIVES	200

Dans le premier chapitre, le potentiel des Wo-CB pour des applications de conditionnement de déchets a été discuté. En particulier, la question de la rétention du strontium dans les ciments brushitiques a été abordée. Nous en avons conclu que la flexibilité structurale de la brushite peut offrir des perspectives intéressantes pour le piégeage de certains cations comme le strontium. L'objectif de ce chapitre est maintenant de déterminer les propriétés de rétention du strontium dans une pâte de ciment brushitique à base de wollastonite.

Dans un premier temps, un état de l'art sur la rétention du strontium est effectué en considérant deux applications :

- l'épuration d'effluents contaminés en strontium : il s'agit de faire percoler une solution au travers d'un matériau minéral dans le but de la décontaminer,
- le confinement dans une matrice cimentaire de déchets contaminés en strontium.

La démarche expérimentale ainsi que les méthodes utilisées sont ensuite décrites.

Une étude structurale est menée dans la troisième partie. Il s'agit de déterminer s'il est possible d'inclure du strontium dans la structure cristalline de la brushite, dans quelles proportions, et avec quelles conséquences pour la structure de la brushite.

Dans la section suivante, des essais de sorption sur pâte de ciment sont réalisés. L'objectif est d'étudier la cinétique de piégeage du strontium par une pâte de ciment brushitique, ainsi que d'établir une isotherme de sorption à 20°C et de préciser l'effet d'autres ions pouvant être présents dans la solution en concentrations très supérieures à celle du strontium.

Enfin, une solution contaminée en strontium est conditionnée dans une matrice Wo-CB. L'enrobé durci est ensuite soumis à une lixiviation par de l'eau pure et le relâchement du strontium dans les lixiviats est étudié.

OBJECTIFS

- Déterminer si le strontium peut être incorporé dans la structure cristalline de la brushite, dans quelles proportions et avec quelles conséquences pour la structure de la brushite
- Etudier la cinétique de sorption du strontium par une pâte de Wo-CB broyée
- Etablir une isotherme de sorption
- Evaluer l'influence du calcium et du sodium sur la sorption du strontium par une pâte de Wo-CB
- Confiner du strontium dans une matrice à base de Wo-CB

1. ÉTAT DE L'ART SUR LA DECONTAMINATION DES EFFLUENTS CONTAMINÉS EN STRONTIUM 90 – APPORT DES Wo-CB

1.1. Caractéristiques des effluents aqueux contaminés en strontium

Les effluents aqueux contaminés en strontium se classent en deux catégories selon qu'ils possèdent une faible ou une forte salinité [Merceille, 2012]. Ils sont pour leur majorité issus du cycle du combustible électronucléaire. Notons toutefois que des volumes importants d'effluents contaminés en strontium ont été produits suite à l'accident nucléaire de Fukushima-Daiichi [SFEN, 2017].

1.1.1. Effluents issus du cycle du combustible

Les effluents radioactifs nécessitant un traitement proviennent principalement du fonctionnement des centrales nucléaires, du retraitement du combustible usé et des opérations d'assainissement-démantèlement. En général, ils sont caractérisés par une salinité élevée (entre 10 et 100 g.L⁻¹), du fait de la présence de calcium, sodium, potassium, magnésium et nitrates [Agency, 2002; Hancock, 2014]. Ils peuvent également contenir des phosphates, chlorures et sulfates en proportions variables. Le Tableau 51 donne une moyenne de la composition annuelle des effluents issus de la station de traitement des effluents (STEL) de Marcoule [Hancock, 2014].

Tableau 51 : Composition chimique du flux annuel moyen des effluents de la STEL de Marcoule [Hancock, 2014]

Salinité (mg.L ⁻¹)	31000
NO ₃ ⁻	19280
SO ₄ ²⁻	2420
PO ₄ ³⁻	380
Cl ⁻	140
B(OH) ₃	260
H ⁺	30
Mn ²⁺	30
Al ³⁺	10
K ⁺	510
Ca ²⁺	100
Mg ²⁺	30
Na ⁺	7860

Les effluents sont contaminés par deux types d'émetteurs :

- les émetteurs α , qui sont principalement constitués de plutonium (²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu), d'américium (²⁴¹Am), de neptunium (²³⁷Np) et d'uranium (²³⁸U) ;
- les émetteurs β - γ , qui sont les isotopes radioactifs du césium (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs), du strontium (⁹⁰Sr), du ruthénium (¹⁰⁶Ru) et du cobalt (⁶⁰Co).

Le temps de demi-vie (c'est-à-dire le temps au bout duquel l'activité du radionucléide est divisée par 2) des principaux radionucléides est donné dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Principaux radionucléides présents dans les effluents réceptionnés par la STEL et leur période radioactive

Type de rayonnement	Radionucléide	Temps de demi-vie
Emetteur α	^{238}U	23,4 min
	^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu	$2,44 \times 10^4$ ans pour ^{239}Pu
	^{241}Am	$4,33 \times 10^2$ ans
	^{237}Np	$2,14 \times 10^6$ ans
Emetteur β - γ	^{134}Cs , ^{137}Cs	30 ans pour ^{137}Cs
	^{90}Sr	29 ans
	^{106}Ru	1 an
	^{60}Co	5 ans

Lors de l'étape de traitement de ces effluents, la rétention des radionucléides ^{90}Sr et ^{137}Cs nécessite une prise en considération particulière. En effet, ils sont présents en quantité notable dans le combustible usé de tous les réacteurs de fission car ils sont les produits de fission de l' ^{235}U . A cause de leur radiotoxicité, ils sont considérés comme les constituants les plus dangereux des effluents contaminés. Par exemple, le strontium étant très proche chimiquement du calcium, il a tendance à se déposer dans les os et la moelle épinière [Stamoulis *et al.*, 1999]. Une exposition interne au strontium peut ainsi provoquer un cancer des os, des tissus mous proches des os et une leucémie [ATSDR, 2004; Pors Nielsen, 2004].

1.1.2. Effluents issus de l'accident de Fukushima-Daiichi

Le volume des eaux contaminées par l'accident de Fukushima-Daiichi et entreposées sur le site s'élève aujourd'hui à environ 1 000 000 m³ [SFEN, 2017].

Tableau 53 : Composition moyenne d'une eau de nappe (eau minérale) et d'une eau de mer simulant les effluents à traiter à Fukushima [Guevar, 2017]

Ion	Eau de nappe (mg.L ⁻¹)	Eau de mer (mg.L ⁻¹)
NO_3^-	3,7	< 1
SO_4^{2-}	12,6	2700
Br^-	-	66
Cl^-	6,8	19000
F^-	-	0,6
Cs^+	-	< 0,01
Sr^{2+}	-	7,1
K^+	1	480
Ca^{2+}	80	444
Mg^{2+}	26	1376
Na^+	6,5	12842

Ces effluents sont de deux types :

- une eau de nappe phréatique (eau douce) de pH neutre, peu saline ($< 0,5 \text{ g.L}^{-1}$) et contaminée principalement en ^{137}Cs et ^{90}Sr ;
- une eau de mer, de pH tamponné à 8, contenant plus de 30 radionucléides dont le ^{137}Cs et le ^{90}Sr , de haute salinité (environ 35 g.L^{-1}), riche en calcium, sodium, magnésium, potassium et contenant du strontium non radioactif à environ 7 mg.L^{-1} .

Leur composition moyenne est donnée dans le Tableau 53.

Les effluents contaminés en strontium sont ciblés dans le cadre de cette étude. Il s'agit d'effluents issus du cycle du combustible ou de situations post-accidentelles comme celle de Fukushima-Daiichi.

Ils sont caractérisés par une salinité moyenne à élevée (pouvant aller jusqu'à 35 g.L^{-1}), un pH proche de 7 et la présence de nombreux cations alcalins et alcalino-terreux, ainsi que des traces de césium et strontium radioactifs. La présence de ces radionucléides les rend particulièrement radiotoxiques. De plus, la période du ^{90}Sr et du ^{137}Cs , voisine de 30 ans, ne permet pas d'attendre la décroissance radioactive avant rejet. Il est donc nécessaire de décontaminer ces effluents.

1.2. Procédés de traitement des effluents chimiques contaminés en strontium

1.2.1. Procédés utilisables pour le traitement d'effluents chimiques

La récupération des ions métalliques polluants, radioactifs ou non, présents sous forme de traces et provenant d'effluents liquides fait appel à des techniques de plus en plus efficaces, qui sont détaillées dans le Tableau 54.

Les effluents contaminés par les radionucléides sont classés en trois catégories, définissant leur procédé de traitement.

- Les effluents de très faible activité sont directement rejetés dans l'hydrosphère pour bénéficier de l'effet de dissolution-dispersion. Ces rejets sont strictement réglementés par des normes et des autorisations se basant sur des études d'impact environnemental.
- Les effluents de haute activité sont évaporés. Ainsi, l'activité radiologique est concentrée dans un résidu sec de volume réduit. Ce résidu est ensuite vitrifié.
- Les effluents de faible et moyenne activité (FMA) ($< 10^6 \text{ Bq.g}^{-1}$) peuvent subir différents traitements : l'évaporation totale ou partielle, la précipitation, l'échange d'ions, la séparation membranaire et l'électrolyse. Les trois premières techniques sont les plus utilisées actuellement, notamment pour le traitement de volumes importants d'effluents.

Tableau 54 : Procédés utilisables pour le traitement d'effluents chimiques

Technique	Principe
Précipitation	Effectuée par ajout de réactifs précipitant ou par variation du pH
Coagulation/Floculation	Phénomène d'agrégation des matières en suspension
Extraction liquide-liquide	Séparation des éléments d'un mélange grâce à un solvant
Flottation	Technique de séparation solide-liquide fondée sur les différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer
Electrolyse	Elimination d'une espèce dissoute sous forme d'un solide déposé sur ou dans l'électrode
Séparation membranaire	Séparation à l'aide d'une barrière permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce sous l'action d'une force de transfert (gradient de pression, d'activité, de potentiel, etc.)
Echange d'ions	Les anions ou cations contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide et sont remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge relâchés par le solide.

Une partie des effluents FMA est évaporable. Ce procédé est intéressant car il permet de traiter le déchet comme un résidu solide ou comme une solution saline concentrée dans le cas d'une évaporation partielle. Ainsi, selon son activité après évaporation, le déchet pourra être incinéré, compacté, cimenté ou vitrifié. Néanmoins, ce procédé reste coûteux car il nécessite une forte consommation d'énergie. De plus, certains effluents ne sont pas compatibles avec cette technique, principalement lorsque la salinité est élevée (entartrage) ou lorsqu'ils contiennent des composés organiques (moussage avec les nitrates).

Par conséquent, le traitement chimique (Figure 101) est souvent le seul procédé permettant la décontamination des effluents [Barre *et al.*, 2011]. Le césium est classiquement récupéré par un processus d'échange d'ions grâce à des particules préformées de ferrocyanure de nickel. Le strontium est séparé de l'effluent par co-précipitation avec le sulfate de baryum. Les suspensions sont ensuite concentrées par filtration et les boues produites sont conditionnées, le plus souvent par cimentation.

Un procédé alternatif au traitement chimique pour la décontamination du strontium est au centre des recherches menées au CEA. Il s'agit de la décontamination en colonne garnie d'échangeurs d'ions minéraux.

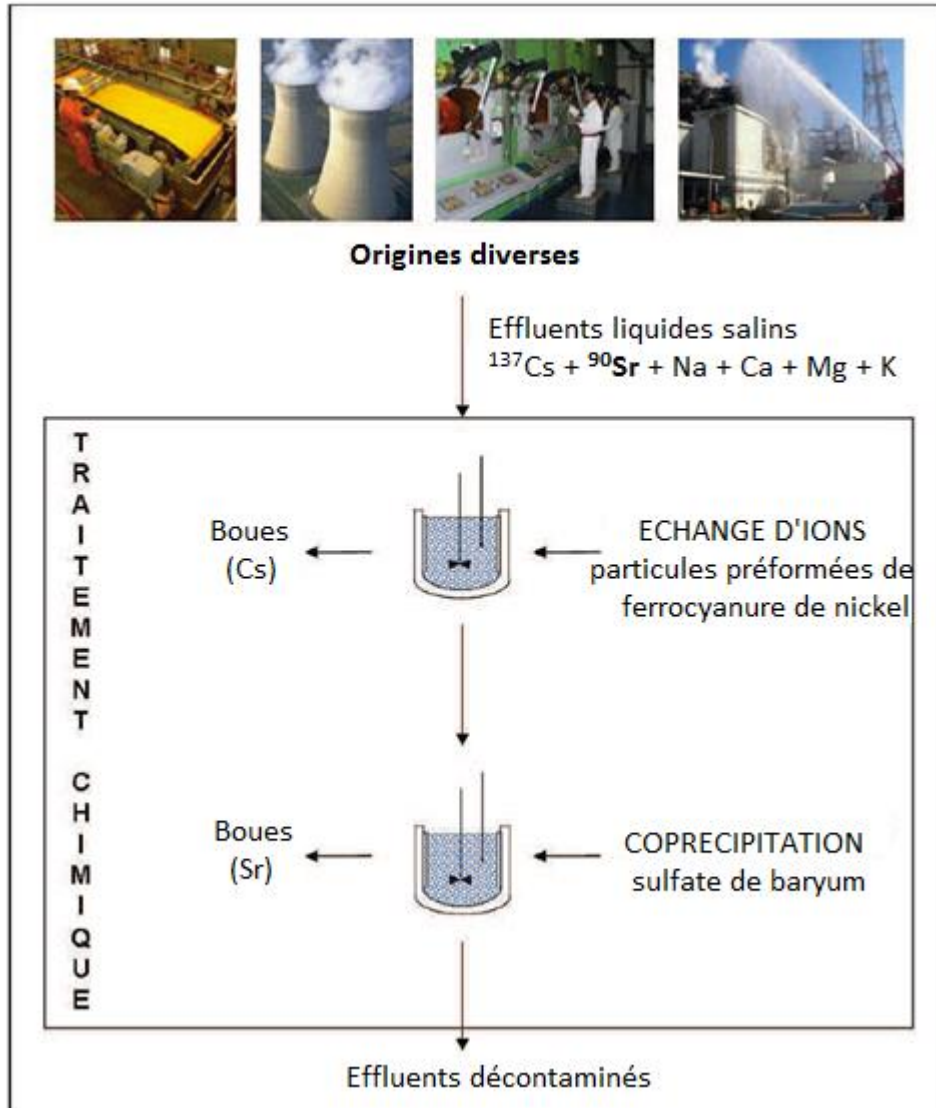


Figure 101 : Gestion actuelle des liquides à la station de traitement des effluents liquides du site de Marcoule [Barre et al., 2011]

1.2.2. Décontamination du strontium sur colonne échangeuse d'ions

L'objectif de la décontamination en colonne échangeuse d'ions est de permettre une décontamination plus poussée des effluents, tout en réduisant le volume de déchets ultimes à conditionner. Ainsi, de nombreuses études sont menées pour promouvoir la décontamination par adsorption sur un solide et certaines voies prometteuses sont déjà testées au niveau industriel [Bortun et al., 1997; Clearfield, 2000; Marinin et al., 2000].

Actuellement, les études portent sur le développement de nouveaux adsorbants minéraux, de prix suffisamment bas, avec des capacités de rétention élevées, susceptibles d'être considérés comme des déchets solides directement conditionnables/entreposables après leur utilisation.

La sorption fait intervenir plusieurs phénomènes : l'adsorption, l'échange d'ions et la précipitation de surface. Les différents mécanismes de sorption et les grandeurs utilisées pour quantifier l'efficacité de sorption sont détaillés dans les paragraphes suivants.

➤ Mécanismes de sorption

La sorption fait intervenir trois composants : le sorbant (solide), le sorbat (polluant) et la solution. Le matériau sorbant est un solide dont la surface spécifique (surface externe et surface interne contenue dans la porosité ouverte) est un paramètre important dans la mesure où c'est sur cette surface que se transfèrent les polluants. Elle est généralement comprise entre 200 et 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Lian-Ming *et al.*, 2003].

Le mécanisme de sorption est un processus en 5 étapes (Figure 102) [Ricaurte Ortega, 2009] :

- (1) diffusion dans la solution : le sorbat diffuse vers la couche limite du matériau ;
- (2) diffusion de film : transfert externe à travers la couche limite, de cinétique contrôlée principalement par la surface externe du matériau et la salinité de la solution ;
- (3) diffusion intra-particulaire : transfert interne au sein de la porosité, de vitesse dépendante des caractéristiques de la structure poreuse ;
- (4) interaction du sorbat avec les sites actifs présents sur la surface de transfert du matériau ;
- (5) diffusion éventuelle du sorbat en surface du sorbant.

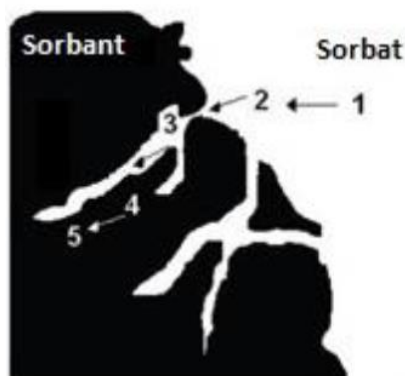


Figure 102 : Etapes du processus de sorption sur un matériau poreux [Ricaurte Ortega, 2009]

La réaction à l'interface solide/liquide dépend des caractéristiques du solide (nature, structure poreuse, etc.), mais également de la solubilité du sorbat, de son énergie de déshydratation lors de sa sorption sur le sorbant, du pH, de la composition de la solution (présence d'autres ions) et de la température. En outre, les propriétés de sorption font à la fois appel à des processus physiques (adsorption de surface, diffusion) et chimiques (complexation, échanges ioniques, etc.) entre le polluant et les sites actifs du solide.

Ainsi, différents phénomènes de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide peuvent être distingués.

- L'**adsorption** (chimisorption et physisorption). La physisorption est un phénomène au cours duquel le polluant sous forme ionique est retenu sur la phase solide sans perte de molécules

d'eau de sa sphère de solvation. La liaison polluant/solide est alors une liaison électrostatique, réversible. Pour la chimisorption, le polluant sous forme ionique perd au moins une molécule d'eau de sa sphère de solvation, pour former des complexes monodentates ou bidentates avec le solide. La chimisorption implique une forte affinité entre le polluant et le solide dans la mesure où une liaison irréversible est créée. Elle est donc plus sélective d'un ion donné que la physisorption.

- **L'échange ionique.** Il fait intervenir l'échange d'un ion du solide avec un ion de la solution.
- La **précipitation de surface.** La surface du solide subit une modification du fait de la précipitation d'une autre phase.

Quel que soit le phénomène mis en jeu, il est nécessaire de définir des grandeurs dans le but d'évaluer l'efficacité de piégeage et ainsi de pouvoir comparer les matériaux entre eux.

➤ **Grandeurs utilisées pour évaluer l'efficacité de la décontamination**

La décontamination des effluents contaminés en strontium est évaluée par plusieurs paramètres.

- La **capacité d'échange cationique (CEC)**, qui correspond au nombre maximal de cations échangeables en théorie, c'est-à-dire au nombre de sites de sorption par unité de masse, se mesure en milliéquivalents d'ions échangeables par gramme de matériau sec (meq.g^{-1}).
- La **capacité de sorption** du matériau au temps t Q_t (en mg.g^{-1} ou en meq.g^{-1}) est déterminée expérimentalement par l'équation 18 :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.18})$$

avec C_0 la concentration initiale en strontium en solution avant contact avec le matériau (en mg.L^{-1} ou meq.L^{-1}), C_t la concentration en strontium en solution après contact avec le matériau (en mg.L^{-1} ou meq.L^{-1}), V le volume de solution (en mL) et m la masse de matériau sorbant sec. Pour un matériau cimentaire, la masse de sorbant sec considérée correspond à la masse de pâte broyée.

- Le **coefficient de distribution** K_d (en mL.g^{-1}) est calculé selon l'équation 19 :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \times 1000 \quad (\text{Eq.19})$$

avec C_e la concentration en strontium en solution à l'équilibre après contact avec le solide (en mg.L^{-1}).

Une valeur élevée du coefficient de distribution indique une forte affinité du sorbant pour le sorbat. Cette valeur est constante pour des concentrations traces de sorbat.

- Le **facteur de décontamination (FD)**, souvent utilisé à l'échelle industrielle, définit l'efficacité de décontamination. Il se calcule selon l'équation 20 :

$$FD = \frac{C_0}{C_f} \quad (\text{Eq.20})$$

avec C_f la concentration en strontium en solution après contact avec le solide (en mg.L^{-1} ou meq.L^{-1}).

A l'échelle industrielle, la valeur de FD visée est de 100. Cette valeur correspond à l'extraction de 99 % du strontium présent en solution.

➤ **Échangeurs ioniques les plus efficaces et sélectifs du strontium**

La littérature met en avant deux matériaux efficaces pour la sorption du strontium.

- La zéolithe 4A est un aluminosilicate cristallin hydraté de formule $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Elle est la plus courante et la plus ancienne des zéolithes synthétiques. Sa synthèse s'effectue rapidement, à basse température ($< 100^\circ\text{C}$) et à partir de réactifs de faible coût [Merceille, 2012].
- Le nonatitanate de sodium ($\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) est un composé faiblement cristallin avec une structure en feuillets, mais dont la structure cristalline exacte reste inconnue [Yates *et al.*, 2001].

Les propriétés répertoriées dans la littérature de ces deux matériaux sont regroupées dans le Tableau 55 [Merceille, 2012].

Tableau 55 : Propriétés de la zéolithe 4A et du nonatitanate de sodium vis-à-vis de la sorption du strontium [Merceille, 2012]

Propriétés	Zéolithe 4A	Nonatitanate de sodium
K_d ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) Pour une concentration en solution d'acétate de sodium inférieure à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	> 10 000 à pH entre 7 et 11	> 10 000 à pH > 5
CEC ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	7	4,7
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux très communs, faible coût de production 	<ul style="list-style-type: none"> • Sélectif du Sr et capacité d'échange élevée • Régénération possible du matériau • Cinétique de sorption très rapide
Limites	<ul style="list-style-type: none"> • Faible efficacité pour des pH élevés • Faible sélectivité 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible efficacité pour des pH < 4

1.3. Le conditionnement du strontium dans les matériaux cimentaires

Les principaux radionucléides contaminants retrouvés dans les déchets de faible et moyenne activité devant être cimentés sont le ^{137}Cs , le ^{106}Ru , le ^{90}Sr , ainsi que le plutonium et l'américium.

Le ^{90}Sr est l'élément d'intérêt dans notre étude. Il convient donc de s'intéresser d'abord aux propriétés de rétention du strontium dans les ciments silico-calciques les plus courants.

Des études ont montré qu'une large partie du strontium est stabilisé dans le solide au sein des phases de type AF_t et AF_m [Atkins *et al.*, 1992; Bensted *et al.*, 1971]. Les C-S-H et la Portlandite sont des sorbants moins efficaces [Evans, 2008]. En outre, en absence de sulfates, il a été montré que le strontium est stabilisé dans la phase katoite (3CaO.Al₂O₃.6H₂O), en substitution du calcium [Atkins *et al.*, 1992].

Le strontium, comme la plupart des éléments alcalino-terreux, reste cependant relativement mobile en milieu cimentaire. Un coefficient de rétention R_d est défini, dans le but de quantifier les capacités de rétention des matériaux de confinement. Il fait intervenir le rapport de la concentration de l'élément en phase solide sur la concentration de l'élément dans la phase liquide, en équilibre avec le matériau (équation 21).

$$R_d = \frac{[Sr]_{solide} (mol.kg^{-1})}{[Sr]_{liquide} (mol.m^{-3})} \quad (Eq.21)$$

Le coefficient de rétention du strontium a été calculé pour différents états de dégradation d'une pâte de ciment Portland. Les états de dégradation sont définis en fonction des phases dégradées dans la pâte de ciment au cours d'une lixiviation par l'eau (Figure 103) [Wang *et al.*, 2013] :

- Etat 1 : dissolution des phases alcalines : hydroxydes de sodium et de potassium
- Etat 2 : déstabilisation de la Portlandite
- Etat 3 : déstabilisation des C-S-H et des phases aluminates (AF_t et AF_m)
- Etat 4 : déstabilisation de la calcite.

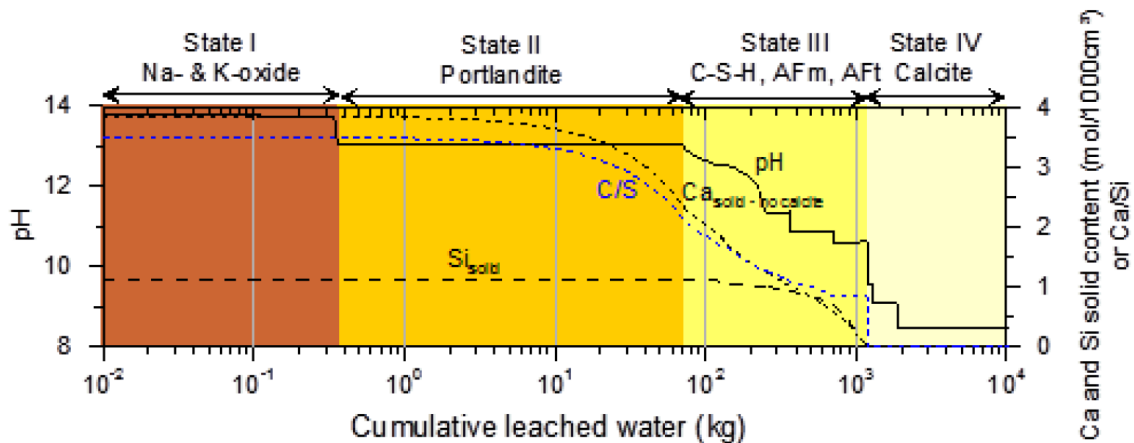


Figure 103 : Evolution du pH (simulation PHREEQC) et des quantités de calcium et silicium dans le solide en fonction de la masse d'eau lixivante [Wang *et al.*, 2013]

Les valeurs du coefficient de rétention du strontium pour chaque stade sont données dans le Tableau 56. Elles n'excèdent pas 100 cm³.g⁻¹.

Tableau 56 : Valeurs des coefficients de rétention du strontium dans une pâte de ciment CEMI en fonction de son état de dégradation [Wang *et al.*, 2013]

Dégradation	Stade 1	Stade 2	Stade 3	Stade 4
R _d (cm ³ .g ⁻¹)	100	30	100	1

1.4. Intérêt des ciments brushitiques pour le traitement et le conditionnement des déchets contaminés en strontium

Les recherches en cours sur le piégeage du strontium visent à développer de nouveaux sorbants aux performances améliorées, tout en diminuant leur coût. Dans ce contexte, les ciments brushitiques pourraient présenter plusieurs avantages liés à leur structure minéralogique et à leur simplicité d'élaboration sous une forme adaptée au piégeage.

1.4.1. Une structure cristalline favorable au piégeage du strontium

La structure cristalline de la brushite est assez flexible [Beevers, 1958] : elle offre des possibilités de substitution sur les sites du calcium [Boanini *et al.*, 2010]. Ainsi l'incorporation de Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} dans la structure de cette phase est-elle décrite dans la littérature [Alkhraisat, M. H. *et al.*, 2013; Alkhraisat, Mohammad H. *et al.*, 2011; Guerra-López *et al.*, 2017; Pina *et al.*, 2010].

Le piégeage du strontium dans les ciments brushitiques fait l'objet de plusieurs publications. En effet, il s'avère que le strontium présente un intérêt dans la reconstruction osseuse pour les malades atteints d'ostéoporose [Shorr *et al.*, 1952]. Ainsi, l'utilisation de médicaments à base de strontium est-elle courante dans le traitement de cette pathologie. Alkhraisat *et al.* ont mis au point un ciment brushitique partiellement substitué en strontium, en ajoutant 10 % massique de $SrCl_2$ dans la préparation de la pâte [Alkhraisat, Mohammad H. *et al.*, 2011]. Leurs travaux montrent que le strontium a bien été incorporé au sein des feuillettes de la brushite en substitution du calcium. En revanche, la quantité incorporée n'est pas précisée.

1.4.2. Une facilité de mise en œuvre

Les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite sont faciles à préparer, par simple mélange à température ambiante d'une poudre et d'une solution. En outre, les matières premières sont peu coûteuses. Ces ciments ont également l'avantage d'avoir une composition minéralogique stable après 90 jours (cf. chapitre 3).

Un autre avantage de ces matériaux est qu'il est possible de formuler simplement des mousses, en ajoutant de la calcite au moment du gâchage [Semler, 1974]. En effet, la solution de gâchage étant extrêmement acide au début de l'hydratation, la calcite se dissout et libère du CO_2 , entraînant une macroporosité élevée (Eq. 22). L'ajout d'un tensioactif permet de contrôler la taille des pores obtenus.



La fabrication de ces mousses pourrait donc permettre d'envisager une décontamination sur colonne, où le ciment brushitique servirait à la fois de sorbant et de matrice de confinement.

2. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES D'ANALYSE

Cette partie détaille la démarche expérimentale utilisée pour évaluer le potentiel des ciments brushitiques à base de wollastonite pour la décontamination des effluents riches en strontium. Les méthodes d'analyse des solutions et du solide y sont également présentées.

2.1. Démarche expérimentale

L'étude de piégeage du strontium est réalisée en trois temps.

1. L'étude bibliographique a montré la faisabilité d'incorporer du strontium dans la structure de la brushite. En revanche, les taux de substitution qui peuvent être atteints sont inconnus, de même que leurs répercussions sur la structure de la brushite. Notre travail consiste donc d'abord en une étude cristallographique visant à synthétiser de la brushite en présence de concentrations croissantes de strontium et à caractériser les phases obtenues.

2. L'étude de la sorption du strontium sur le système polyphasique que constitue la pâte de ciment hydratée est ensuite réalisée avec un triple objectif :

- déterminer la cinétique de sorption du strontium en fonction du rapport sorbant/solution ;
- tracer, pour un rapport sorbant/solution donné, l'isotherme de sorption et en déduire des informations sur les mécanismes mis en jeu ;
- préciser l'effet de la présence d'autres cations (Ca^{2+} et Na^+) sur la sorption du strontium.

3. Enfin, dans la perspective de l'utilisation de ciment Wo-CB comme matrice de confinement de déchets riches en strontium, un essai de lixiviation est mené sur une pâte de ciment Wo-CB préparée avec une solution de gâchage contenant du strontium.

2.2. Méthodes d'analyse

Les analyses réalisées portent à la fois sur les phases liquide et solide.

La solution est analysée par ICP-AES, après une éventuelle dilution des échantillons dans l'acide nitrique à 2 %. Cette méthode a déjà été décrite dans le Chapitre 2. La limite de quantification du strontium est de 2 ppb.

Le solide est analysé par DRX puis une quantification par la méthode de Rietveld est réalisée (cf. Chapitre 2). Des observations au MEB sont également effectuées sur sections polies.

Les solutions contenant du strontium, du calcium et du sodium sont préparées par dissolution de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Na}(\text{NO}_3)$ (qualité Normapur) dans de l'eau ultrapure.

Pour tous les essais, la pâte de ciment utilisée est âgée de 1 à 2 ans. Avant les essais elle a été conservée en sac scellé. Selon les résultats du chapitre 3 sa minéralogie est stable au-delà de 90 j. Aussi aucun arrêt d'hydratation n'a été réalisé. La pâte est broyée et tamisée à refus nul à 100 μm , avant

d'être introduite en solution. Dans l'attente des expériences, elle est stockée en sac scellé. Ses caractéristiques granulaires sont données dans le Tableau 57.

Tableau 57 : Caractéristiques granulaires de la pâte de ciment Wo-CB broyée

Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
14,3	4,5	37,0	115,0

3. ÉTUDE STRUCTURALE DE L'INCORPORATION DU STRONTIUM DANS LA BRUSHITE

3.1. Synthèse des matériaux

La brushite est synthétisée selon le protocole suivant.

- Préparer des solutions de 100 mL contenant 0,05 mol de Na₂HPO₄ et de CaCl₂ (soit une concentration de 0,5 mol.L⁻¹) par dissolution des réactifs dans l'eau ultrapure (la solution de phosphates est préparée sous ultrasons).
- Ajouter la solution de calcium au goutte à goutte dans la solution de phosphates sous agitation.
- Récupérer le précipité obtenu par centrifugation (à 2500 rpm pendant 5 min), le filtrer sur Büchner, puis le laver 3 fois à l'eau ultrapure et 1 fois à l'isopropanol.
- Sécher le solide obtenu une nuit en étuve à 60 °C.

La synthèse des solides substitués en strontium est réalisée selon le même protocole, la solution de CaCl₂ étant remplacée par une solution de CaCl₂ + SrCl₂ de concentration (Ca + Sr) 0,5 mol.L⁻¹. Le Tableau 58 récapitule les concentrations de chacune des deux espèces en fonction du taux molaire de substitution Sr/Ca.

Notons que toutes les synthèses sont réalisées à température ambiante.

Tableau 58 : Récapitulatif des concentrations de Ca et Sr dans la solution en fonction du taux de substitution Sr/Ca

Sr/Ca (% molaire)	[Ca] (mol.L ⁻¹)	[Sr] (mol.L ⁻¹)
0	0,5	0
1	0,495	0,005
2	0,49	0,01
5	0,475	0,025
10	0,45	0,05
20	0,4	0,1
30	0,35	0,15
50	0,25	0,25
70	0,15	0,35
80	0,1	0,4
90	0,05	0,45
100	0	0,5

3.2. Analyse des solides obtenus

Pour l'analyse des solides, deux cas sont distingués selon que le taux de substitution du calcium par le strontium est élevé (entre 50 et 100 %) ou non (entre 0 et 30 %).

3.2.1. Solides avec un taux de substitution en strontium élevé

Les solides synthétisés avec plus de 50% de strontium contiennent du SrHPO_4 (Figure 104). En outre, les échantillons à 50 et 70 % de Sr contiennent un mélange de SrHPO_4 et de brushite. Des pics caractéristiques de la monétite sont également observés dans le cas de la synthèse avec 50% de Sr. La monétite peut provenir d'un échauffement au cours de la synthèse ou, plus vraisemblablement, d'une conversion de la brushite dans l'étuve lors du séchage à 60°C.

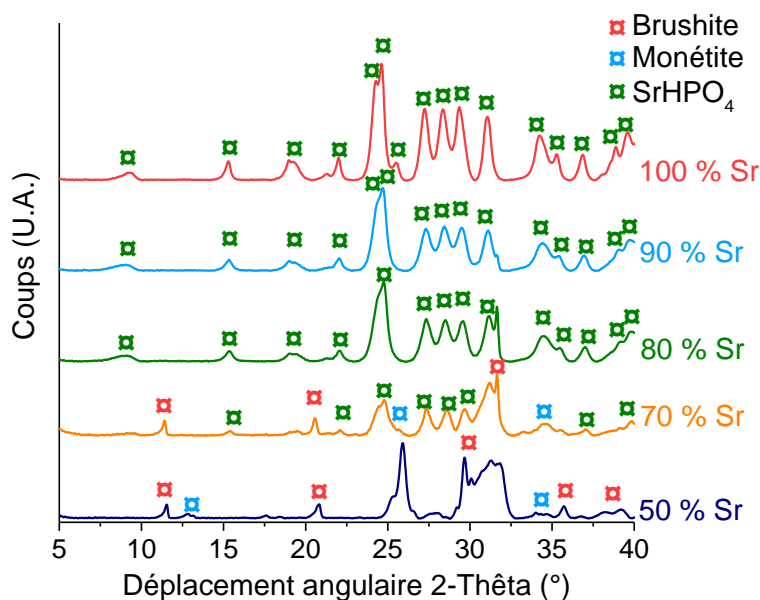


Figure 104 : Diffractogrammes des échantillons avec un taux de substitution Ca/Sr entre 50 % et 100 %

Il est également important de noter que le SrHPO_4 se présente sous les deux variétés allotropiques α - SrHPO_4 et β - SrHPO_4 dans les conditions expérimentales. La phase β - SrHPO_4 est mal connue. En effet, la seule publication décrivant ses données cristallographiques ne recense que la position des pics, mais pas ses paramètres de maille, ni son groupe d'espace [Ropp *et al.*, 1959]. La détermination de la structure du β - SrHPO_4 est donc un préalable à une analyse quantitative par la méthode de Rietveld des phases formées lors de nos synthèses. L'obtention d'une phase pure est nécessaire afin de pouvoir effectuer une reconstruction *ab-initio* de sa structure.

La littérature indique que le β - SrHPO_4 se forme préférentiellement lorsque la température est de 25°C ou moins, alors que le α - SrHPO_4 est formé à des températures supérieures ou égales à 40°C [Ropp *et al.*, 1959]. Dans l'objectif d'obtenir le β - SrHPO_4 seul, nous avons réalisé une synthèse en utilisant le même protocole et les mêmes réactifs que précédemment, mais avec des solutions refroidies à 10°C et en réalisant l'ajout de la solution de calcium dans un bain de glace. Malheureusement, cette

méthode n'a pas permis d'obtenir le β -SrHPO₄ mais une phase amorphe qui n'a pu être identifiée. L'augmentation du temps de maturation avant la récupération du solide pourrait peut-être permettre d'augmenter sa cristallinité. Les analyses Rietveld n'ont donc pas pu être réalisées pour ces synthèses du fait du manque de données sur la structure du β -SrHPO₄.

3.2.2. Solides avec un taux de substitution en strontium faible à modéré

Les synthèses réalisées avec un taux de strontium compris entre 0 et 30 % (molaire) ne conduisent pas à la précipitation de phosphate de strontium. Seuls des phosphates de calcium sont identifiés par DRX. Les solides obtenus lors des différentes synthèses sont les suivants (Figure 105) :

- 30 % de Sr : mélange de brushite et de CDHA (à l'état de traces) ;
- de 10 à 20 % de Sr : brushite ;
- de 0 à 5 % de Sr : mélange de brushite, OCP et CDHA.

La présence d'OCP et de CDHA s'explique par le fait que le pH est proche de la neutralité lors de la synthèse. Or, ces phases sont plus stables que la brushite dans cette gamme de pH.

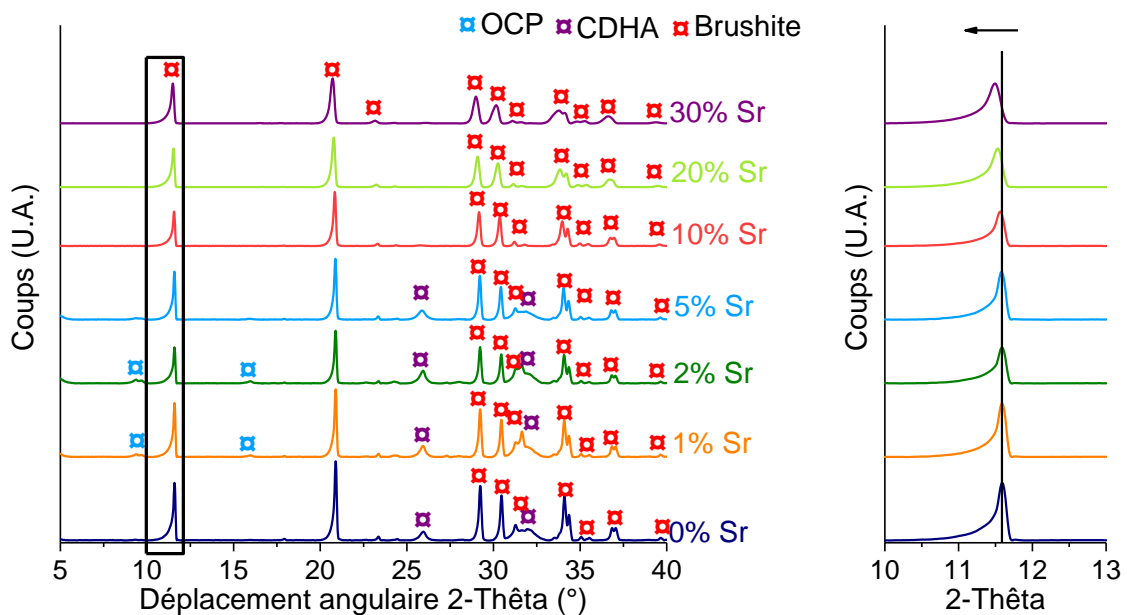


Figure 105 : Diffractogrammes des échantillons contenant entre 0 % et 30 % de Sr

Une différence est cependant observée sur les pics caractéristiques de la brushite. Un zoom sur le pic à 11,5° ($d = 7,59 \text{ \AA}$, réflexion (020)) montre un décalage du pic de Bragg vers les petits angles d'autant plus important que la teneur en strontium est élevée. Or, le strontium est un atome plus volumineux que le calcium (rayons atomiques respectifs de 200 et 180 pm [Slater, 1964]). Ainsi, s'il existe une substitution du Ca par Sr ou une insertion de Sr dans la maille de la brushite, celle-ci doit se dilater, provoquant un déplacement des pics de Bragg vers les petits angles. L'observation expérimentale de ce déplacement conforte donc l'hypothèse d'une incorporation du strontium dans la brushite. En outre, ce résultat est conforme aux données de la littérature : Alkahrissat *et al.* ont

également observé une dilatation de la maille de la brushite lors de leurs essais en présence de strontium [Alkhraisat, M. Hamdan *et al.*, 2008]

Pour déterminer s'il s'agit d'une substitution ou d'une insertion, les solides ne contenant que de la brushite (synthèses avec 10 et 20 % de Sr) sont dissous dans de l'acide nitrique à 1 mol.L⁻¹ (10 mg de solide pour 20 mL de solution). Les solutions sont alors analysées par ICP-AES. Les rapports molaires Ca/P et Sr/P calculés sont donnés dans le Tableau 59. Les résultats montrent que la somme Ca/P + Sr/P reste proche de 1, ce qui indique que la substitution du Ca par le Sr est plus probable que l'insertion.

Tableau 59 : Rapports molaires Ca/P et Sr/P dans les échantillons synthétisés

% Sr théorique	Sr/P	Ca/P
20	0,20 ± 0,01	0,85 ± 0,09
10	0,10 ± 0,01	0,98 ± 0,10

Les analyses Rietveld ont non seulement permis de déterminer les fractions massiques de chaque phase dans un système polyphasique, mais aussi de calculer le volume des mailles de ces phases en fonction de la teneur théorique en strontium. Ces informations sont regroupées dans la Tableau 60 pour les différentes synthèses réalisées. Le volume de maille de la brushite et de l'OCP augmente avec la teneur en strontium, alors que le volume de la CDHA reste constant (Figure 106). Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le strontium semble s'insérer de façon privilégiée dans la structure de la brushite et de l'OCP, mais pas dans celle de la CDHA.

Tableau 60 : Pourcentage massique de chaque phase déterminé par analyse Rietveld

% Sr théorique	% Brushite	% OCP	% CDHA
0	60 ± 1	6 ± 1	33 ± 1
1	44 ± 1	28 ± 1	27 ± 1
2	47 ± 1	14 ± 1	38 ± 1
5	57 ± 1	11 ± 1	31 ± 1
10	100	0	0
20	100	0	0
30	100	0	0

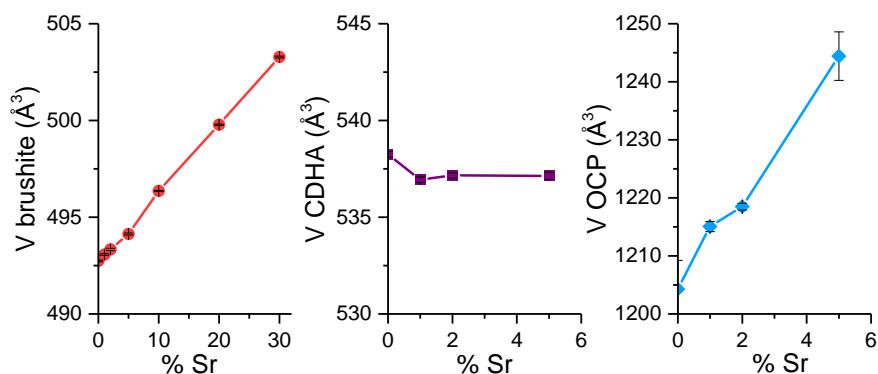


Figure 106 : Variation du volume de maille de chaque phase en fonction de la teneur en strontium introduite initialement

Partant de ce constat et en négligeant la quantité résiduelle de strontium en solution, l'hypothèse peut être faite qu'en l'absence d'OCP, tout le strontium se trouve dans la structure de la brushite. Ainsi, dans ce cas, le volume varie linéairement avec le taux de strontium. Une régression linéaire est donc réalisée sur les points des synthèses avec 0, 10, 20 et 30 % de Sr. Grâce à cette régression, dont les résultats sont donnés dans le Tableau 61, il est possible de calculer le pourcentage effectif de substitution du calcium par le strontium dans la brushite pour les solides synthétisés avec 1, 2 et 5 % de Sr. Notons, par ailleurs, que la valeur calculée du volume de la maille de la brushite en absence de strontium par la méthode de Rietveld ($492,8 \text{ \AA}^3$) est en très bon accord avec celle donnée par la littérature ($492,91 \text{ \AA}^3$) [Beever, 1958].

Tableau 61 : Résultats de la régression linéaire du volume de maille de la brushite en fonction de la teneur en Sr et calcul des teneurs en Sr dans la brushite en présence d'OCP

Ordonnée à l'origine	492,8 \AA^3
Pente	0,35 \AA^3
r^2	0,9998
% Sr théorique	% Sr Brushite
1	0,8
2	1,5
5	3,8

En conclusion, le strontium est capable de s'insérer dans la structure de la brushite par substitution du calcium lorsque le rapport Sr/Ca est inférieur ou égal à 30 %. Au-delà de 50 %, un phosphate de strontium est formé, le SrHPO_4 . Deux variétés allotropiques sont mises en évidence dans les synthèses réalisées : le $\alpha\text{-SrHPO}_4$ et le $\beta\text{-SrHPO}_4$.

4. ÉTUDE DE LA RÉTENTION DU STRONTIUM PAR LE CIMENT Wo-CB HYDRATÉ

La partie précédente nous a permis de montrer que le strontium est capable de se substituer au calcium dans la structure de la brushite. Il s'agit maintenant d'étudier la rétention du strontium par un ciment Wo-CB hydraté contenant de la brushite, mais également des phases amorphes (silice, aluminophosphate de zinc et de calcium), dans l'objectif de déterminer :

- la cinétique de piégeage ;
- le facteur de décontamination pouvant être atteint ;
- la forme de l'isotherme de sorption, renseignant sur les mécanismes mis en jeu ;
- l'influence d'autres cations (Ca^{2+} et Na^+) pouvant être présents dans les solutions à décontaminer.

Dans cette partie, tous les essais sont réalisés sur des pâtes de ciment Wo-CB broyées et tamisées à $100 \mu\text{m}$, âgées d'au moins 1 an, n'ayant pas subi d'arrêt d'hydratation.

4.1. Étude de la cinétique de piégeage

4.1.1. Préparation des essais

Afin d'étudier la cinétique de piégeage, des solutions de 10 ppm de Sr sont préparées dans l'eau ultrapure (cf. § 2.2.). Le sorbant, c'est-à-dire la poudre de pâte de ciment, est ensuite introduite dans ces solutions.

A ce stade, il est primordial de déterminer le rapport sorbant/solution efficace pour réaliser les essais. L'objectif est d'obtenir une cinétique de piégeage du Sr rapide conduisant à un bon facteur de décontamination (FD). Différents rapports sont donc testés : 1, 10 et 20 g.L⁻¹.

La cinétique de piégeage pourrait également dépendre du temps d'équilibrage du solide en solution. Pour vérifier si c'est le cas, l'étude cinétique est conduite avec le rapport sorbant/solution de 20 g.L⁻¹ dans les deux conditions suivantes :

1. le solide est directement ajouté à la solution de strontium,
2. le solide est pré-équilibré avec de l'eau ultrapure pendant 24 heures, puis la quantité de strontium nécessaire pour obtenir une solution à 10 ppm est ajoutée.

Tous les essais sont réalisés en batch avec les volumes de solution et masses de solide suivants :

- pour 1 g.L⁻¹ : 150 mg de solide pour 150 mL de solution,
- pour 10 g.L⁻¹ : 200 mg dans 20 mL de solution,
- pour 20 g.L⁻¹ : 400 mg dans 20 mL de solution.

Un réacteur est préparé pour chaque échéance de mesure comprise entre 5 min et 7 j. Les suspensions sont agitées à température ambiante dans un agitateur rotatif à plateaux pendant toute la durée de l'expérience.

4.1.2. Cinétique de sorption

➤ Influence du rapport sorbant/solution sur la cinétique de piégeage

L'étude cinétique a pour objectif de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en fonction du rapport sorbant/solution ; cette durée est ensuite utilisée pour établir l'isotherme de sorption. La Figure 107 présente l'évolution de la concentration de strontium en solution et du facteur de décontamination pour les trois rapports sorbant/solution étudiés.

La concentration de strontium en solution diminue rapidement en présence d'un large excès d'adsorbant. Néanmoins, les courbes représentatives du facteur de décontamination en fonction du temps montrent que le système n'est pas à l'équilibre même après 7j.

Pour mettre en évidence la contribution des phénomènes de diffusion intra-particulaire, il convient de réaliser cet essai dans des conditions défavorables à faible dosage d'adsorbant (soit un faible ratio

molaire entre sites fonctionnels et ions strontium). La cinétique à 1 g.L^{-1} met en évidence une forte limitation par la diffusion intra-particulaire (matériau dense, peu poreux...).

Nous pouvons retenir de ces premiers essais qu'une pâte de ciment brushitique broyée permet la décontamination d'un effluent contenant du strontium, mais avec une cinétique lente.

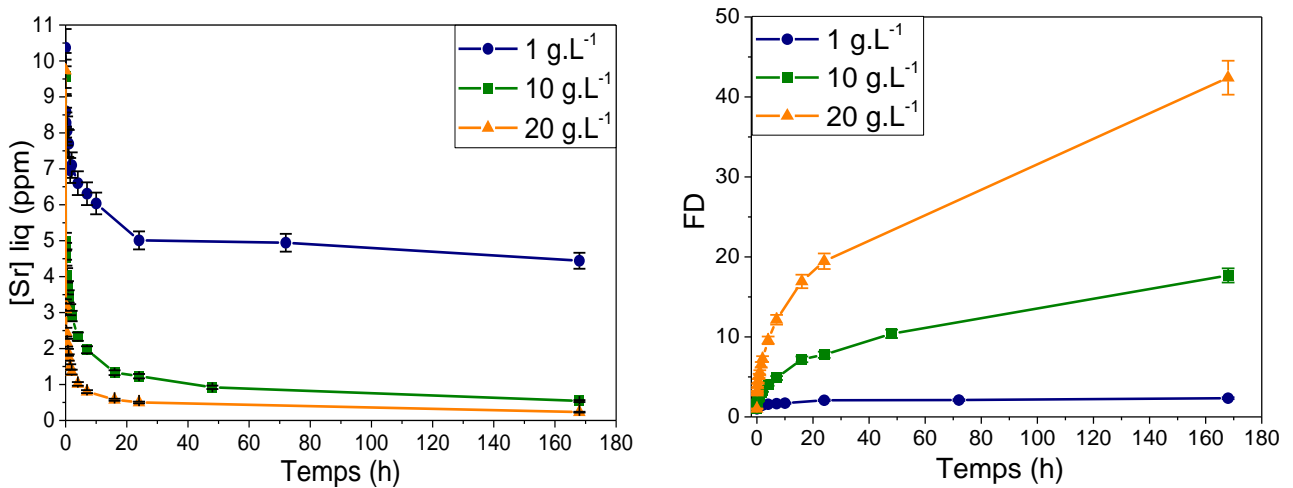


Figure 107 : Influence du rapport sorbant/solution sur la cinétique de sorption en fonction du rapport sorbant/solution. A gauche : évolution de la concentration de strontium en solution en fonction du temps. A droite : évolution du facteur de décontamination (FD) en fonction du temps

➤ Effet du pré-équilibrage du ciment broyé avec la solution

La Figure 108 compare l'évolution de la concentration de strontium en solution selon que celle-ci est pré-équilibrée ou non avec la pâte de ciment broyée. Les résultats obtenus sont similaires dans les deux cas. Dans la suite des essais, l'étape de pré-équilibrage du solide avec l'eau sera donc omise.

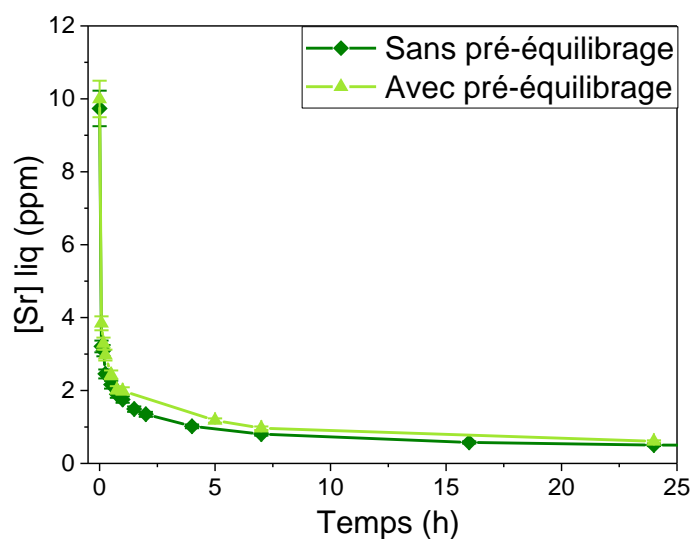


Figure 108 : Influence du temps d'équilibrage du sorbant avec l'eau ultrapure sur la cinétique de piégeage du strontium

4.2. Étude des mécanismes de sorption du strontium par une pâte de ciment Wo-CB broyée

Pour étudier la sorption du strontium par une pâte de Wo-CB broyée, le tracé d'une isotherme de sorption est tout d'abord réalisé. Le rapport sorbant/solution est fixé à 1 g.L^{-1} .

Une isotherme de sorption fournit plusieurs types d'informations :

- le plateau de saturation éventuel renseigne sur la capacité maximale de rétention,
- la pente à l'origine est d'autant plus élevée que l'affinité de l'adsorbant pour le cation est grande,
- la forme de la courbe dépend du mécanisme de sorption ayant lieu.

4.2.1. Rappels sur les différents types d'isothermes de sorption

L'isotherme de sorption est une représentation graphique de la concentration en éléments sorbés (en mg.g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre en (mg.L^{-1}), à température constante. Selon le mécanisme de sorption ayant lieu, elle peut avoir différentes formes (Figure 109) [Merceille, 2012].

- L'isotherme de type C est linéaire. Elle est souvent rencontrée lorsque la concentration en sorbat est très faible.
- L'isotherme de type L ou isotherme de Langmuir a une forme concave, suggérant que le solide est progressivement saturé. Elle peut présenter un plateau, auquel cas le solide possède une capacité maximale de sorption, ou continuer de croître plus lentement, n'impliquant pas de capacité maximale de sorption mais un ralentissement du fait du nombre de sites déjà occupés.
- L'isotherme de type H, qui est une isotherme de type L particulière, a une pente initiale très élevée, laissant penser que le sorbat a une grande affinité pour le sorbant.
- L'isotherme de type S présente un point d'inflexion indiquant la présence de plusieurs mécanismes de sorption.

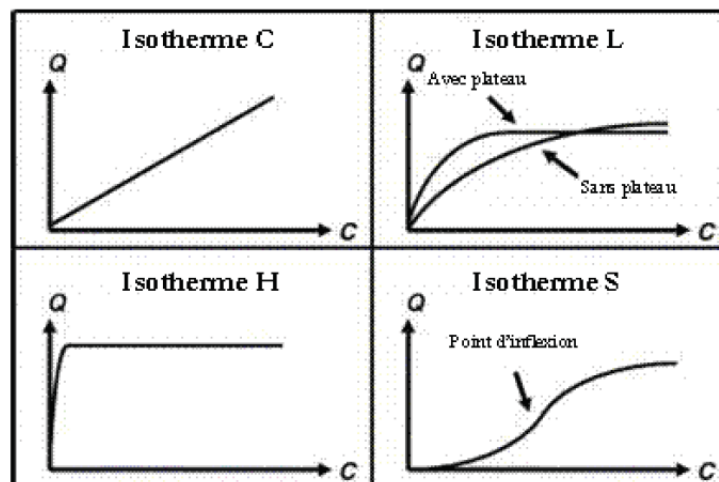


Figure 109 : Différents types d'isothermes de sorption

4.2.2. Préparation des essais

Pour tracer une isotherme de sorption, il est nécessaire de faire varier la concentration initiale en strontium dans la solution. Des solutions contenant entre 2 et 1000 ppm de strontium sont donc préparées.

En outre, le système doit être à l'équilibre lors de l'analyse de la solution, qui est donc récupérée au bout de deux mois d'essai.

Le rapport sorbant/solution est fixé à 1 g.L^{-1} dans tous les essais. La masse de solide et le volume de solution sont respectivement égaux à 150 mg et 150 mL.

4.2.3. Résultats

L'isotherme de sorption est représentée sur la Figure 110. Nous observons qu'un plateau est atteint pour une valeur de capacité de sorption égale à environ 110 mg.g^{-1} . En réalisant un zoom aux faibles concentrations de strontium, un point d'inflexion est mis en évidence. Ainsi, l'isotherme expérimentale s'apparente à une isotherme de type S : il existe donc plusieurs mécanismes de piégeage qui dépendent de la concentration de strontium. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- la pâte de ciment broyée est un matériau polyphasique : les phases amorphes peuvent être impliquées dans la rétention du strontium en plus de la brushite,
- au moins deux mécanismes peuvent être envisagés dans le cas de la brushite :
 - l'échange d'ions $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ au sein de sa structure,
 - la dissolution partielle de la brushite avec reprécipitation d'une autre phase contenant le Sr.

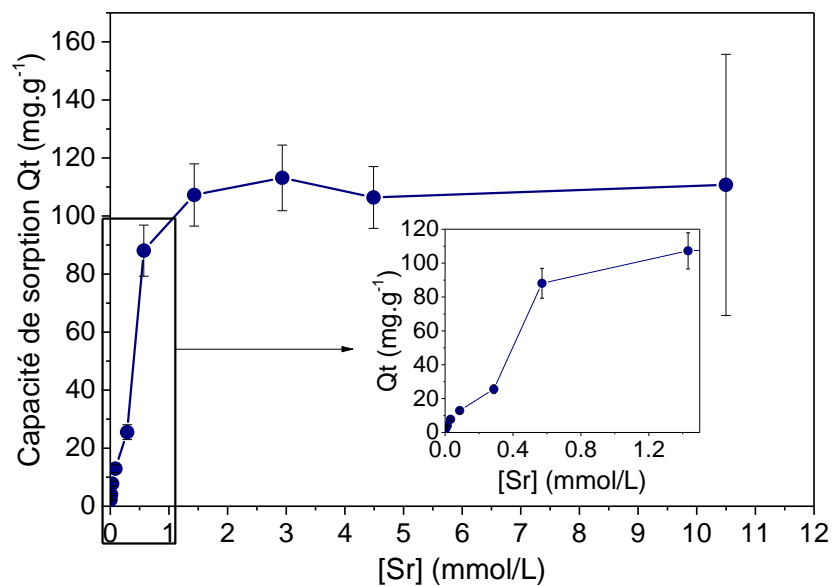


Figure 110 : Isotherme de sorption avec 1 g.L^{-1} de pâte de ciment brushitique broyée

Notons également que le coefficient de distribution (K_d) maximal atteint est de 6100 mL.g^{-1} , pour une concentration finale de strontium égale à 0,3 ppm.

Les analyses de solution par ICP-AES permettent également de mesurer la concentration des éléments Al, P, Ca, Si et Zn dans les solutions (Tableau 62). Les analyses ICP-AES révèlent l'absence d'aluminium et de zinc en solution. Ainsi la phase aluminophosphate amorphe ne semble pas s'être dissoute au cours des essais.

Supposons maintenant que tout le strontium piégé dans le solide est sorbé dans la brushite selon un mécanisme d'échange d'ions calcium/strontium. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de calculer la quantité de brushite résiduelle dans le solide après les 2 mois d'essais, sachant que, dans les conditions expérimentales, la quantité initiale de brushite est de $0,17 \text{ mmol.g}^{-1}$. Deux hypothèses sont alors formulées pour réaliser ce calcul :

- au bout d'un an d'hydratation, la quantité de solution interstitielle de la pâte de ciment contenant éventuellement des phosphates peut être négligée ;
- aucune phase phosphatée ne reprécipite à partir de la brushite.

Dans le cas contraire, le calcul conduit à une surestimation de la quantité de brushite et est donc conservatif. La quantité de brushite résiduelle dans la phase solide est alors calculée pour chaque expérience et les résultats sont donnés dans le Tableau 63.

Tableau 62 : Résultat des analyses de solution après 2 mois de mise en contact avec le solide et indice de saturation par rapport à la brushite (LD = Limite de Détection)

[Sr] initial	[P]	[Ca]	[Na]	[B]	[Si]	[Al]	[Zn]	[Sr]
ppm	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹
2	0,59	0,59	0,08	0,11	0,56	< LD	< LD	0,004
5	0,59	0,68	0,09	0,11	0,63	< LD	< LD	0,013
10	0,56	0,62	0,08	0,11	0,58	< LD	< LD	0,032
20	0,53	0,74	0,10	0,10	0,63	< LD	< LD	0,086
50	0,45	0,88	0,06	0,10	0,75	< LD	< LD	0,29
100	0,35	0,83	0,12	0,09	0,76	< LD	< LD	0,57
200	0,30	1,19	0,08	0,10	0,70	< LD	< LD	1,43
500	0,21	1,62	0,05	0,12	0,65	< LD	< LD	4,49

Un bilan de matière permet également d'estimer le nombre de moles de strontium dans la fraction solide (Tableau 63), qui peut alors être comparé au nombre de moles de brushite. Pour des concentrations initiales de strontium en solution supérieures ou égales à 100 ppm, la fraction finale de strontium dans le solide excède celle qui peut se substituer au calcium dans la structure de la brushite. Cette observation réfute donc l'hypothèse selon laquelle tout le strontium est piégé dans la structure de la brushite selon un mécanisme d'échange d'ions. Ainsi, il existe d'autres mécanismes de piégeage au sein de la pâte de ciment Wo-CB broyée.

Pour aller plus loin dans leur identification, des études complémentaires seraient nécessaires afin de :

- caractériser le solide à la fin des essais de sorption,
- déterminer les propriétés de sorption des différentes phases constitutives de la pâte de ciment.

Notons que, selon la littérature, la sorption du strontium sur la silice amorphe est très limitée dans nos conditions de pH [Carroll *et al.*, 2008].

Tableau 63 : Résultats des analyses de solutions après 2 mois de mise en contact avec le solide

Sr initial	Brushite résiduelle dans le solide	Sr sorbé à 2 mois
ppm	mmol.g ⁻¹	mmol.g ⁻¹
2	0,08	0,004
5	0,08	0,007
10	0,09	0,014
20	0,09	0,022
50	0,10	0,043
100	0,12	0,15
200	0,13	0,18
500	0,14	0,18

4.3. Influence du calcium et du sodium sur la rétention du strontium

Les solutions contaminées en strontium contiennent en général une quantité importante d'ions calcium et sodium. Aussi l'effet de ces ions sur les propriétés de sorption doit-il être étudié.

4.3.1. Préparation des essais

Pour réaliser les essais de sorption du strontium en présence de calcium et de sodium, des solutions de strontium à 10 ppm sont préparées avec une concentration variable en calcium (10, 20, 50, 100 et 500 ppm) ou en sodium (10, 20, 50, 100, 500 et 1000 ppm).

Le rapport sorbant/solution est de 1 g.L⁻¹. Les essais sont réalisés en batch. Les suspensions sont maintenues sous agitation dans un agitateur rotatif pendant 24 h. Les solutions sont ensuite récupérées par filtration et analysées par ICP-AES.

4.3.2. Effet du calcium

Le coefficient de distribution du strontium est tracé en fonction de la concentration de calcium en solution à 24 h (Figure 111). Le K_d du strontium diminue fortement lorsque la concentration de calcium en solution augmente. Cette perte de sélectivité peut s'expliquer de deux manières différentes :

- le calcium entre en compétition avec le strontium dans un mécanisme d'échange d'ions ;
- la présence de calcium stabilise la brushite au détriment de la précipitation d'une autre phase contenant du strontium.

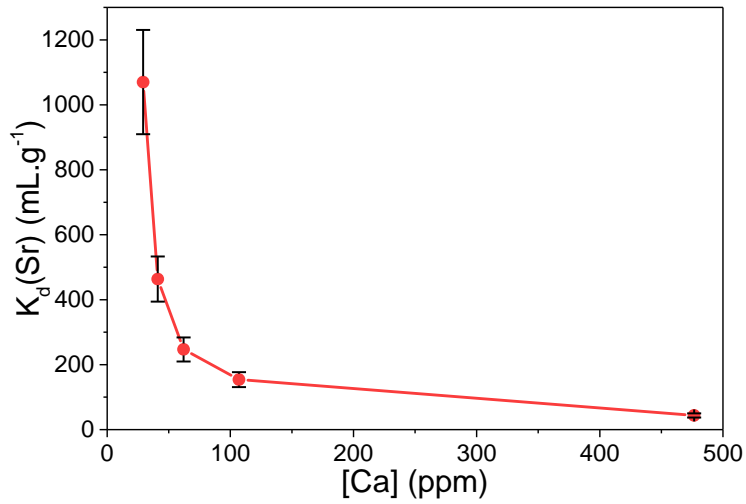


Figure 111 : Évolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de calcium au bout de 24 h

4.3.3. Effet du sodium

Le coefficient de distribution du strontium est tracé en fonction de la concentration de sodium en solution à 24 h (Figure 112). L'introduction de sodium à 10 ppm dans la solution provoque une diminution du K_d du strontium d'un facteur proche de 2. En revanche, l'augmentation de la concentration de sodium à des valeurs supérieures n'a plus d'influence significative sur la valeur du K_d du strontium.

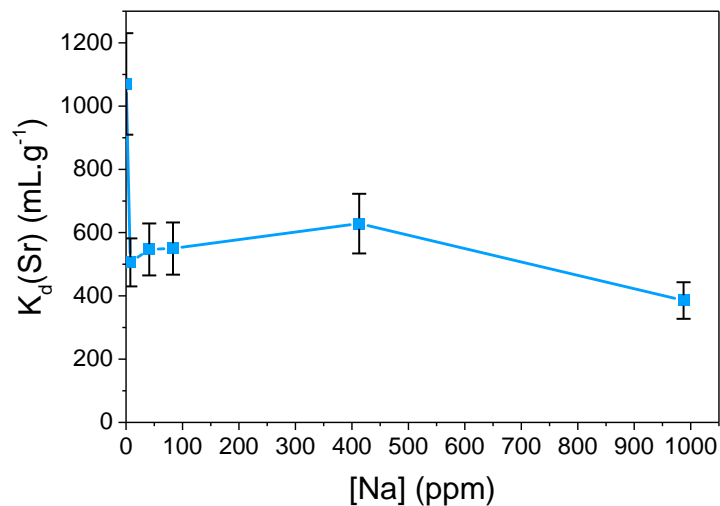


Figure 112 : Évolution du coefficient de distribution du strontium en fonction de la concentration de sodium au bout de 24 h

4.4. Comparaison avec d'autres sorbants utilisés dans la littérature

Les sorbants inorganiques étudiés le plus couramment dans la littérature sont le nonatitanate de sodium et la zéolithe A.

Ces deux adsorbants permettent un piégeage du strontium plus rapide que les pâtes de ciment brushitique broyées à 100 μm . Lorsque le rapport sorbant/solution est fixé à 1g.L^{-1} et la concentration initiale de strontium à 10 ppm, la concentration de strontium en solution commence à se stabiliser au bout de 6 h, contre 24 h avec la pâte de ciment brushitique broyée. Il est à souligner cependant que le rapport surface de sorbant/solution n'est pas comparable dans les différents essais. La taille des particules de zéolithe et de nonatitanate de sodium est près de 10 fois plus faible que celles de la pâte de ciment broyée, ce qui doit avoir un effet très favorable sur la cinétique.

Les K_d mesurés à pH neutre ou basiques peuvent atteindre 10^5 mL.g^{-1} dans le cas des sorbants classiques [Merceille, 2012]. En revanche, ces valeurs sont obtenues pour des concentrations traces de strontium (^{90}Sr), c'est-à-dire dans des conditions expérimentales favorables à l'obtention d'un fort K_d . Dans le cas des pâtes de ciment Wo-CB, le K_d maximal obtenu est d'environ 6000 mL.g^{-1} pour une concentration finale de strontium de 0,3 ppm. Cette valeur est très intéressante dans la mesure où elle est obtenue dans une solution en équilibre avec le solide, qui contient environ 20 ppm de Ca, P et Si et une concentration de strontium relativement importante. Il conviendrait de compléter nos résultats par la mesure du K_d avec une solution contenant des traces de strontium radioactif afin de faciliter son analyse.

Enfin, les nonatitanates de sodium et la zéolithe A sont sélectifs du strontium et du calcium vis-à-vis du sodium. En revanche, ils sont peu sélectifs du strontium vis-à-vis du calcium : lorsque la concentration de calcium augmente, le K_d du strontium diminue. Des résultats analogues ont été obtenus avec la pâte de ciment broyée. Pour évaluer plus précisément la sélectivité strontium/calcium il serait également intéressant de réaliser des essais avec des traces de strontium radioactif en présence de calcium.

En conclusion, les expériences menées montrent qu'une pâte de ciment brushitique broyée permet la décontamination d'une solution contenant du strontium. Néanmoins, dans nos conditions d'étude, la cinétique de piégeage est lente par rapport à celle des sorbants déjà existants. Un broyage plus fin du matériau pourrait permettre d'améliorer ce résultat.

L'isotherme de sorption du strontium par une pâte de ciment brushitique à base de wollastonite montre qu'il existe plusieurs mécanismes de rétention. Les plus probables sont :

- un échange calcium-strontium dans la brushite ou la phase aluminophosphate amorphe,
- la précipitation d'une phase contenant du strontium.

La présence de calcium a un effet négatif sur le piégeage du strontium, puisqu'elle entraîne une chute du coefficient de sélectivité du strontium. La présence de sodium en faible concentration (10 ppm) divise par deux le K_d du strontium. En revanche, une augmentation de cette concentration à des valeurs supérieures affecte peu la sorption du strontium.

5. CONFINEMENT D'UNE SOLUTION CONTAMINEE EN STRONTIUM DANS UNE PÂTE DE CIMENT Wo-CB

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié la rétention du strontium par une pâte de Wo-CB broyée dans la perspective d'une application à la décontamination d'effluents. Il s'agit maintenant d'étudier le confinement qui pourrait résulter de l'utilisation d'une matrice à base de Wo-CB pour le conditionnement d'un déchet contaminé par du strontium.

Précisons que, dans cette partie, tous les essais sont réalisés sur des monolithes.

5.1. Préparation des échantillons

Des pâtes de ciment sont préparées avec une solution de gâchage de concentration en strontium égale à 10, 100 ou 1000 mg.L⁻¹. Pour ce faire, du nitrate de strontium est dissous dans la solution de gâchage Fotimine B (cf. chapitre 2).

Les pâtes sont ensuite gâchées selon le même protocole que dans le chapitre 2. Une fois préparées, elles sont coulées dans des pots cylindriques de 180 mL. Après 28 jours de conservation en sac scellé, elles sont démoulées et placées sous eau déminéralisée. Les données expérimentales (formulation et lixiviation) sont indiquées dans le Tableau 64.

Au bout de 90 jours, la solution est prélevée et analysée par ICP-AES. Le solide est éventuellement récupéré et analysé par DRX et MEB.

Notons que les essais de lixiviation réalisés dans le cadre de cette étude exploratoire sont effectués sans renouvellement de solution.

Tableau 64 : Données expérimentales

Formulation	Sr (mg.L ⁻¹) dans la solution de gâchage	m de solution de gâchage (g)	m de ciment (g)	Surface/Volume lors du test de lixiviation (cm ⁻¹)
1	10	62,5	50	0,043
2	100	62,5	50	0,043
3	1000	62,5	50	0,043

5.2. Résultats

5.2.1. Analyse de la solution de lixiviation

La quantité de strontium relâchée dans la solution au cours de l'expérience de lixiviation est extrêmement faible (inférieure à la limite de quantification par ICP-AES dans le cas des deux premières formulations) (Tableau 65). Ainsi, le strontium semble bien confiné dans les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite. Le coefficient de rétention du strontium peut être calculé pour

l'essai avec 1000 ppm de strontium dans la solution de gâchage. La valeur obtenue, égale à $12\ 000\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, est largement supérieure au coefficient de rétention typique d'une pâte de ciment Portland (entre 1 et $100\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) [Wang *et al.*, 2013].

Ce résultat pose cependant la question de la spéciation du strontium dans la phase solide. L'éprouvette préparée à partir de la solution à 1000 ppm de Sr a donc été caractérisée au terme des 90 j de cure.

Tableau 65 : Répartition du strontium dans le solide et les lixiviats (LD = Limite de Détection)

Formulation	n(Sr) initial dans la pâte (mmol)	Sr final dans la solution (ppm)	n(Sr) final dans la solution (mmol)
1	0,004	< LD	< LD
2	0,044	< LD	< LD
3	0,437	0,03	10^{-4}

5.2.2. Analyse du solide après lixiviation

La caractérisation de la minéralogie moyenne par DRX de la pâte de ciment élaborée selon la formulation 3 et soumise à la lixiviation montre qu'elle contient de la brushite, de la wollastonite et du quartz (Figure 113). Aucun phosphate de strontium n'est détecté. Néanmoins, un léger décalage des pics de brushite vers les faibles angles est observé. Ce décalage signifie que la brushite a incorporé du strontium dans sa structure (cf. § 3.1.2.).

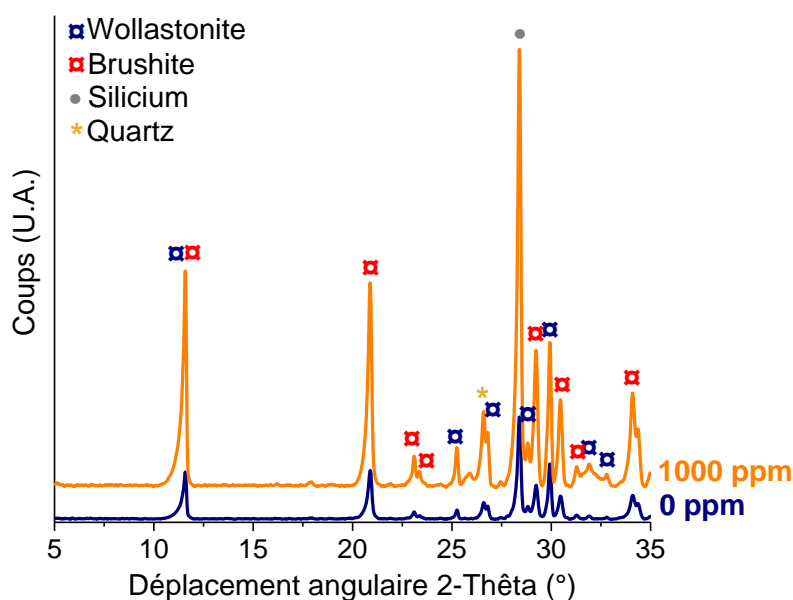


Figure 113 : Diffractogrammes de rayons X de pâtes de ciment gâchées avec des solutions contenant 0 ou 1000 ppm de strontium, à l'issue du test de lixiviation

Une analyse du diffractogramme par la méthode de Rietveld permet de déterminer le volume de maille de la brushite. Il vaut $492,886 \pm 0,060\ \text{Å}^3$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue pour la brushite en l'absence de strontium ($492,742 \pm 0,038\ \text{Å}^3$). L'étude structurale menée

précédemment a montré qu'il existe une relation linéaire entre le volume de maille de la brushite et le taux de substitution de calcium par le strontium (cf. Tableau 61). En reprenant ces résultats, le taux de substitution Sr/Ca dans la maille de la brushite de l'échantillon lixivié est estimé à $0,30 \pm 0,17$ %.

Le taux de strontium dans la brushite peut aussi être estimé par un bilan de matière. Pour une solution de gâchage contenant initialement 1000 ppm de strontium, la quantité de Sr dans la pâte est de $1,35 \text{ mmol.kg}^{-1}$ de pâte. Or, la pâte est constituée de $19,4 \pm 0,6$ % massique de brushite (Tableau 66), soit $0,40 \text{ mol.kg}^{-1}$ de pâte. Dans ces conditions, le taux de strontium incorporé dans la structure cristalline de la brushite est d'environ 0,35 %, ce qui est en bon accord avec la valeur déduite par analyse Rietveld. Nous pouvons donc en déduire que le strontium est vraisemblablement incorporé en totalité au sein de la structure de la brushite dans cette expérience.

Tableau 66 : Proportions massiques déterminées par analyse Rietveld des différentes phases présentes dans l'échantillon de pâte préparée selon la formulation 3 à l'issue du test de lixiviation

Brushite	Quartz	Wollastonite	Amorphe total
$19,4 \pm 0,6$ %	$0,7 \pm 0,1$ %	$15,7 \pm 1,0$ %	$64,1 \pm 2,0$ %

Pour compléter cette étude, des analyses par MEB-EDS sont réalisées sur l'échantillon préparé avec la solution de gâchage contenant 1000 ppm de strontium. L'observation d'une section polie d'une coupe transverse de l'échantillon à l'issue du test de lixiviation montre, comme dans le chapitre 3, un appauvrissement en Ca et P à proximité de la surface lixiviée sur une épaisseur d'environ $70 \mu\text{m}$ (Figure 114). Précisons que la concentration de strontium dans la matrice est trop faible pour que cet élément soit détecté par EDS.

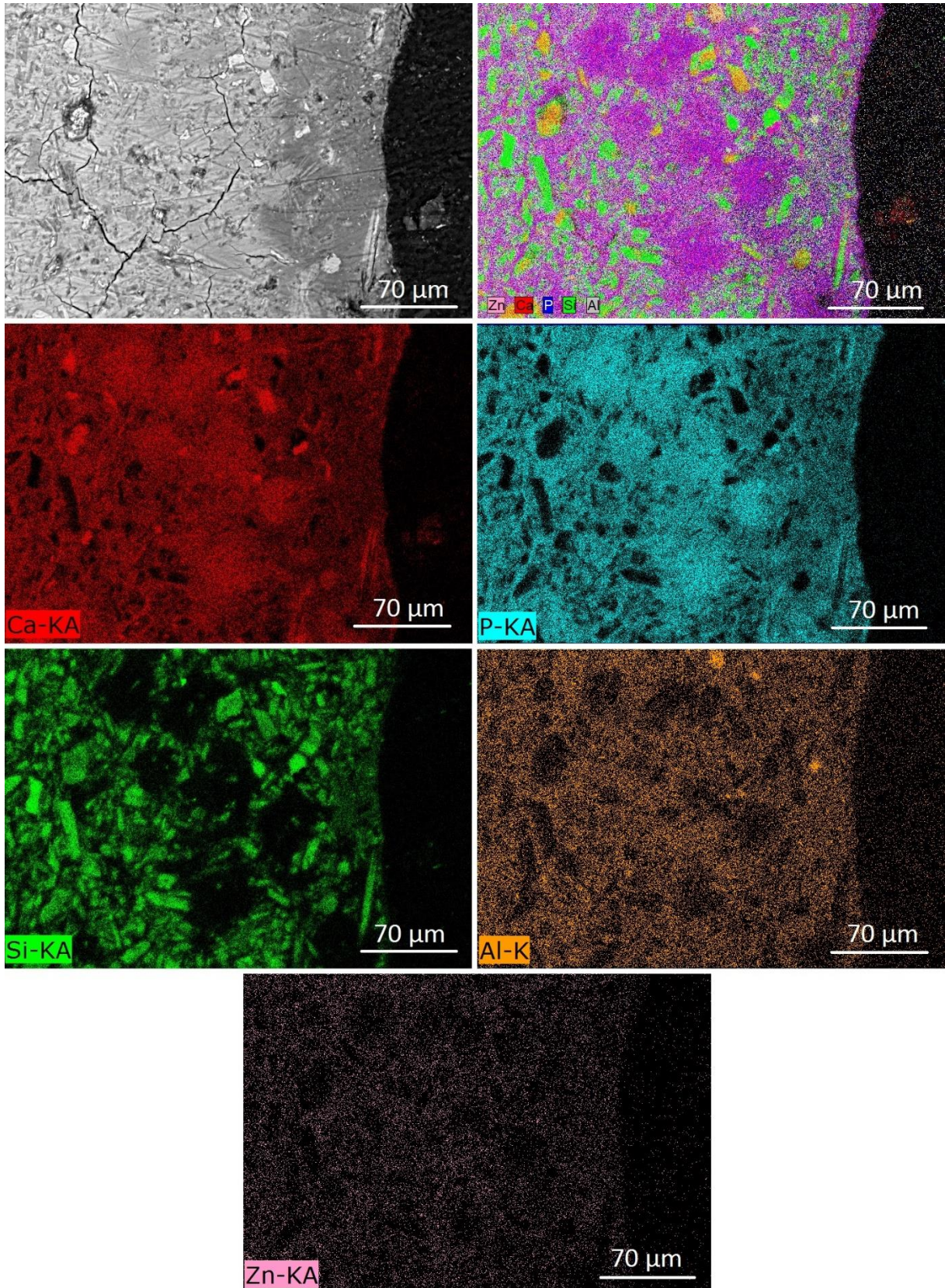


Figure 114 : Images MEB-EDS (BSE ; 9,7 mm ; 20 kV) et cartographies élémentaires d'une section polie d'une pâte de ciment préparée selon la formulation 3 et soumise au test de lixiviation

6. BILAN ET PERSPECTIVES

Ce chapitre a permis d'évaluer le potentiel des ciments brushitiques à base de wollastonite pour la rétention du strontium. Les principaux résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 67.

Nous avons tout d'abord montré que du strontium peut être substitué à du calcium dans la structure de la brushite jusqu'à un taux de substitution d'au moins 30 % (mol/mol).

L'étude de la rétention du strontium par les pâtes de ciment Wo-CB broyées a permis de mettre en évidence la possibilité de piéger du strontium dans ces matériaux. En effet, les valeurs de K_d obtenues sont élevées ($> 6000 \text{ mL.g}^{-1}$ pour 0,3 ppm de strontium). En outre, le matériau présente une bonne sélectivité du strontium vis-à-vis du sodium. Néanmoins, deux points négatifs sont à relever :

- une cinétique de piégeage lente par rapport à d'autres sorbants (zéolithe A et nonatitanate de sodium),
- une faible sélectivité du strontium vis-à-vis du calcium.

En revanche, les pâtes de Wo-CB semblent être des matrices de confinement du strontium intéressantes dans la mesure où le strontium reste piégé dans la pâte après lixiviation.

Tableau 67 : Bilan des résultats du chapitre 5

Etude structurale	<ul style="list-style-type: none"> • Sr/Ca \leq 30 % : substitution Sr/Ca dans la structure de la brushite avec un décalage des pics de Bragg vers les faibles angles • Sr/Ca \geq 50 % : formation de SrHPO_4 et de brushite
Etude de la rétention du strontium dans les pâtes de ciment Wo-CB broyées	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique lente (équilibre non atteint au bout de 7 jours) <ul style="list-style-type: none"> • Isotherme de type S • K_d maximal atteint de 6100 mL.g^{-1} à 0,4 ppm de Sr • Possibilité d'un mécanisme d'échange d'ions dans la structure de la brushite à faible concentration en strontium • Présence d'un autre mécanisme de rétention à plus forte concentration en strontium <ul style="list-style-type: none"> • Fort impact du calcium sur la sorption du Sr • Impact important du sodium à faible concentration (10 ppm) sur le piégeage du Sr, puis faible influence à concentration plus élevée
Essais de conditionnement du strontium dans une pâte de ciment Wo-CB	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne résistance à la lixiviation par l'eau : coefficient de rétention élevé ($\approx 12000 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) • Confinement du strontium dans la structure cristalline de la brushite • Dissolution de brushite en surface de l'échantillon lixivié sur une faible épaisseur (70 μm à 90 j)

Il est important de souligner le caractère préliminaire de l'étude menée dans le cadre de cette thèse. De nombreuses expériences complémentaires sont à envisager pour pouvoir conclure sur le potentiel de ces matériaux pour le piégeage du strontium.

Pour commencer, il serait intéressant de reprendre l'étude cinétique en utilisant des pâtes de ciment Wo-CB broyées plus finement (autour de 10 μm) afin de pouvoir comparer les performances de ce matériau avec les échangeurs usuels.

Ensuite, il est nécessaire de caractériser de manière approfondie le solide recueilli après sorption. En effet, ce matériau étant polyphasique, le piégeage du strontium sur d'autres phases que la brushite est envisageable. En complément, des essais de sorption sur phases pures pourraient être réalisés (brushite et phase amorphe).

Tous les essais ont été réalisés avec une concentration initiale de strontium en solution supérieure à 2 ppm. Dans les effluents radioactifs contaminés, cette concentration pourrait être très inférieure. Des expériences complémentaires mettant en jeu des solutions contenant du ^{90}Sr avec une activité représentative de celle des effluents réels devront être menées.

De nombreux effluents contaminés en strontium sont acides. Ces effluents sont actuellement basifiés avant de pouvoir être traités avec du nonatitanate de sodium ou des zéolithes A, dont les propriétés sont meilleures à $\text{pH} > 7$. Les ciments brushitiques qui présentent une bonne stabilité en milieu acide, pourraient offrir des perspectives pour le traitement direct des solutions acides. Ainsi, une suite de ce travail serait d'étudier la sorption du strontium en milieu acide.

Enfin, l'étude de confinement du strontium dans les pâtes de ciment Wo-CB appelle deux essais supplémentaires :

- la reprise d'un essai de lixiviation par de l'eau pure sur une période plus longue avec renouvellement de la solution lixiviante,
- l'étude de l'influence d'une lixiviation par une eau « cimentaire » alcaline sur le relâchement du strontium.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Les ciments brushitiques à base de wollastonite (Wo-CB) présentent deux atouts pour la gestion de certains déchets nucléaires de faible ou moyenne activité.

- Ils font prise et durcissent en milieu acide (le pH de leur solution interstitielle augmente progressivement de 0 à 6 au cours de l'hydratation), ce qui pourrait autoriser une stabilisation directe d'effluents acides sans basification préalable,
- Leur principal hydrate cristallisé, la brushite, admet des substitutions structurales sur le site du calcium, ce qui offre des perspectives pour piéger certains radionucléides comme le strontium.

Néanmoins, les processus menant à la prise et au durcissement de ces liants restent mal connus. Ce travail a donc été consacré dans un premier temps à leur identification. Le potentiel de matériaux cimentaires à base de ciment Wo-CB a ensuite été évalué pour la décontamination ou le conditionnement d'effluents contaminés en strontium.

Les pâtes de ciment étudiées dans ce travail ont été préparées à partir d'une poudre constituée très majoritairement de wollastonite (CaSiO_3 , 98,6 wt. %) et d'une solution d'acide phosphorique concentrée contenant du borax et des cations métalliques (Al^{3+} et Zn^{2+}). Différentes compositions de solution de gâchage ont été investiguées, dans le but de déterminer leur influence sur l'hydratation du ciment et les propriétés du matériau obtenu. Pour ce faire, un large éventail de techniques expérimentales a été utilisé :

- microcalorimétrie isotherme, conductimétrie et rhéométrie dynamique pour le suivi des premiers stades de l'hydratation permettant le passage d'une suspension à un solide durci,
- diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie dissipative en énergie (MEB-EDS) et spectroscopie par résonance magnétique (RMN-MAS) du ^{31}P et du ^{27}Al pour la caractérisation de l'évolution minéralogique du matériau,
- ICP-AES et spectroscopie UV-visible pour l'analyse de sa solution interstitielle extraite par pressage,
- essais mécaniques et suivi dimensionnel et pondéral pour la caractérisation du matériau durci.

Cette approche expérimentale a été complétée par des simulations thermodynamiques à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS dont la base de données thermodynamiques a au préalable été complétée avec les espèces aqueuses et minérales d'intérêt pour nos systèmes d'étude.

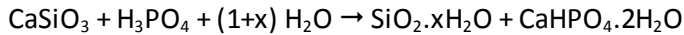
Une étude exploratoire du piégeage du strontium par une pâte de ciment hydratée a ensuite été menée en trois temps :

- en étudiant la substitution Sr/Ca dans la structure de la brushite ;
- en réalisant des essais de sorption du strontium par une pâte de ciment Wo-CB broyée ;
- en effectuant des tests de confinement du strontium dans un monolithe de pâte de ciment Wo-CB.

Les différents résultats obtenus nous permettent d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

❶ Quelle est la séquence d'hydratation d'un ciment brushitique commercial à base de wollastonite ?

Selon la littérature [Mosselmans *et al.*, 2007], une pâte de ciment de rapport molaire Ca/P compris entre 1 et 2.6 contient de la brushite, de la wollastonite résiduelle ainsi que de la silice amorphe. L'hydratation peut être décrite par l'équation bilan suivante :



L'étude expérimentale que nous avons menée sur un liant commercial de rapport Ca/P égal à 1.24 a permis de compléter ces résultats. L'hydratation du liant a lieu en plusieurs étapes. La dissolution incongruente de la wollastonite conduit à la formation de silice amorphe. En complément, plusieurs minéraux phosphatés précipitent :

- une phase amorphe contenant du zinc, de l'aluminium et du calcium, qui se forme dans les premières minutes qui suivent le gâchage, et qui s'enrichit en calcium au fur et à mesure de l'avancement de l'hydratation,
- du phosphate monocalcique monohydraté (MCPM) qui se forme transitoirement,
- de la brushite qui commence à précipiter lorsque le MCPM se déstabilise.

La conversion du MCPM en brushite, gouvernée par le pH du milieu réactionnel, est bien reproduite par la simulation thermodynamique des réactions entre la wollastonite et l'acide phosphorique.

La consolidation du matériau a lieu en trois étapes. La première augmentation du module élastique, juste après le gâchage, résulte de la précipitation de la phase phosphatée amorphe. La deuxième et la troisième augmentation sont respectivement corrélées avec la formation massive de MCPM et de brushite. La prise Vicat du matériau se produit lorsque la brushite commence à précipiter.

L'étude de la structure de la phase phosphatée amorphe par RMN a mis en évidence un seul environnement chimique pour l'aluminium (en coordinance 6, couplé à 4 noyaux phosphore) et 3 ou 4 (de type Q₀) pour le phosphore selon le stade de l'hydratation.

❷ Comment le matériau évolue-t-il après la prise lors de différentes conditions de conservation ?

La littérature indique que les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite référencées sous le nom de Vubonite présentent de bonnes propriétés mécaniques après la prise, avec une résistance en compression voisine de 40 MPa et une résistance en flexion de l'ordre de 8 MPa [Alshaaer *et al.*, 2011a]. En outre, ces résistances augmentent au cours du temps, pour atteindre respectivement 70 MPa et 15 MPa au bout de 20 mois de cure sous air à température ambiante. La porosité du matériau, déterminée par porosimétrie mercure, est alors de 30% avec une majorité de mésopores de diamètre moyen autour de 20 nm. Enfin, au cours d'une conservation sous air, la brushite présente dans le matériau se convertit partiellement en monétite par dessiccation.

Dans l'étude expérimentale que nous avons menée, les pâtes de ciment ont été conservées en sac scellé, sous air, sous eau et sous eau « cimentaire » (solution alcaline en équilibre avec une pâte de ciment Portland hydratée).

Nos résultats montrent que le matériau présente une bonne stabilité sur la durée de l'étude (1 an, et 6 mois pour l'eau « cimentaire »), même lorsqu'il est conservé dans une solution alcaline représentative d'une eau ayant percolé au travers d'ouvrages en béton. En sac scellé, la poursuite de l'hydratation est détectée jusqu'à l'échéance de 90 j mais ne modifie pas la composition minéralogique. Les propriétés mécaniques des éprouvettes n'évoluent plus significativement après l'échéance de 28 j. La cure sous air conduit aux résistances les plus élevées (≈ 45 MPa), celle sous eau aux résistances les plus faibles (≈ 35 MPa). Ce résultat suggère que les tensions capillaires jouent un rôle dans la cohésion du matériau. Dans tous les cas, ces valeurs de résistance restent largement supérieures à la valeur minimale de 20 MPa requise pour le blocage de déchets hétérogènes. La porosité à l'eau des différentes éprouvettes est voisine de 30 % et le diamètre moyen des mésopores varie de 8 nm (cure sous eau) à 16 nm (cure sous air).

La cure en environnement humide provoque une lixiviation conduisant à une évolution de la minéralogie en surface du matériau sur une faible épaisseur (80 μm après 11 mois de cure sous eau et 70 μm après 5 mois de cure en eau « cimentaire » dans nos conditions expérimentales sans renouvellement de la solution lixiviante). Un appauvrissement en calcium et phosphore, attribué à une dissolution de la brushite, est mis en évidence lors d'une cure sous eau. Lorsque la solution de lixiviation est alcaline, une re-précipitation d'hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA) se produit, conduisant à densifier la surface du matériau.

Soulignons enfin que la pâte de ciment brushitique présente des variations dimensionnelles importantes lorsqu'elle est conservée en environnement sec (retrait de $-3000 \mu\text{m.m}^{-1}$ en sac, et de $-5000 \mu\text{m.m}^{-1}$ sous air au bout d'un an suite à la dessiccation endogène et exogène) ou sous eau cimentaire (expansion de $1500 \mu\text{m.m}^{-1}$) mais qu'elle ne subit aucun endommagement mécanique.

Les écarts entre nos résultats et ceux de la littérature sont vraisemblablement attribuables à des différences de formulation, mais les données lacunaires de la bibliographie ne permettent pas de pousser plus loin l'analyse.

❸ Quelle est l'influence de la composition de la solution de gâchage sur l'hydratation des Wo-CB ainsi que sur les propriétés du matériau finalement obtenu ?

La formulation des ciments brushitiques à base de wollastonite fait intervenir une solution de gâchage complexe [Alshaaer, 2006; Alshaaer *et al.*, 2011a; Colorado, H. A. *et al.*, 2012; Wagh, A. S. *et al.*, 2003]. Cette solution est généralement constituée d'acide phosphorique concentré, de cations métalliques (Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , etc.) et d'un composé boraté (acide borique ou borax). Nous nous sommes donc intéressés à l'effet de sa composition sur le processus d'hydratation du ciment ainsi que sur les propriétés développées par le matériau à l'état durci.

Dans le cadre de cette étude, la solution commerciale utilisée en première approche était composée d'acide phosphorique à environ 9 mol.L^{-1} , de zinc et d'aluminium à environ $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi que de borax à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous nous sommes donc attachés à préciser le rôle de chacun de ces constituants.

Une démarche analytique a été mise en œuvre, procédant par complexification progressive de la composition de la solution de gâchage. Précisons que le lien entre certains paramètres (le rapport molaire Ca/P et le rapport l/s), la concentration en phosphates et l'acidité) n'a pas pu permettre de les étudier de façon décorrélée. L'augmentation du rapport Ca/P, associée à une diminution du rapport l/s, ralentit l'hydratation et diminue l'auto-échauffement du matériau. En outre, à fort rapport Ca/P (et faible rapport l/s), il est possible de former du phosphate octocalcique et de l'hydroxyapatite déficiente en calcium, qui possèdent un rapport Ca/P supérieur à celui de la brushite. Enfin, l'auto-échauffement du matériau influe sur la nature du phosphate dicalcique précipité : lorsque la température excède 60°C, la monétite se forme préférentiellement à la brushite.

L'influence de la concentration en phosphates (et donc de l'acidité) n'est pas monotone. Une augmentation entre 7 et 10 mol.L⁻¹ (accompagnée d'une augmentation de l'acidité) retarde l'hydratation, limite l'auto-échauffement, mais permet finalement d'atteindre un degré d'hydratation plus élevé (la quantité de wollastonite résiduelle diminue tandis que celle de phosphate dicalcique augmente). Lorsque la concentration de phosphates excède 11 mol.L⁻¹, seul le MCPM précipite du fait de la très forte acidité du milieu réactionnel. Une concentration en acide phosphorique comprise entre 9 et 10 mol.L⁻¹ apparaît donc comme un bon compromis pour éviter une prise rapide, limiter l'auto-échauffement et consommer une fraction élevée de la wollastonite. Cependant, une solution de gâchage constituée seulement d'acide phosphorique conduit à un matériau dont la résistance en compression reste inférieure à 1 MPa.

Le borax agit comme retardateur de l'hydratation et permet de réduire considérablement l'auto-échauffement. En sa présence, la séquence de précipitation MCPM → Brushite, analogue à celle du liant commercial, est obtenue. Néanmoins, les performances mécaniques du matériau restent médiocres (≤ 1 MPa).

Au contraire, les cations métalliques (Zn²⁺ et Al³⁺) sont des accélérateurs de prise. En leur présence, la précipitation de MCPM en préalable à celle de la brushite reste toujours observée. S'ajoutent cependant des produits supplémentaires : la scholzite (un phosphate de calcium et de zinc cristallisé) en présence de zinc, un aluminophosphate de calcium amorphe en présence d'aluminium. En outre, l'aluminium conduit à un gain important de résistance mécanique du matériau durci.

Les solutions de gâchage ne contenant que de l'acide phosphorique et de l'aluminium conduisent à une prise trop rapide. Aussi l'ajout d'un composé boraté (acide borique ou borax) apparaît-il nécessaire. Dans ce cas, l'augmentation de la concentration d'aluminium à concentration en bore constante favorise la précipitation de l'aluminophosphate de calcium amorphe au détriment de la brushite. Plus la quantité de phase amorphe formée est élevée, plus la mésoporosité s'affine et plus la résistance en compression est grande. Il semble donc que cette phase participe de manière importante au gain de résistance mécanique. De plus, à concentration en aluminium constante, l'augmentation de la concentration de bore permet de diminuer la macroporosité du matériau en favorisant la précipitation de brushite au sein des macropores.

Une étude par plan d'expériences a finalement permis de proposer un domaine de compositions de solution de gâchage ($[H_3PO_4]_c = 9$ mol.L⁻¹, $[Al^{3+}] = 1.8$ à 2.4 mol.L⁻¹, $[B] = 0.45$ à 0.6 mol.L⁻¹) conduisant à un matériau avec les propriétés recherchées pour une application au conditionnement de déchets (temps de prise compris entre 4 et 48 h, résistance en compression supérieure à 30 MPa, flux de chaleur maximal inférieur à 4 mW.g⁻¹).

④ Quelle est la capacité de piégeage du strontium par les Wo-CB et quels sont les mécanismes mis en jeu ?

L'étude de la synthèse de brushite en présence de nitrate de strontium a permis de montrer que pour un taux de substitution molaire Sr/Ca inférieur ou égal à 30 %, le strontium est incorporé dans la maille cristalline de la brushite. Au-delà de 50 %, la formation de brushite et d'hydrogénophosphate de strontium est observée.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des essais de décontamination d'une solution aqueuse contenant du strontium par une pâte de ciment broyée.

- Avec la granulométrie utilisée ($< 100 \mu\text{m}$), la cinétique de piégeage est lente quel que soit le rapport sorbant / solution utilisé (compris entre 1 et 20 g.L^{-1}) : après 7 j, l'équilibre n'est pas encore atteint. Un broyage plus fin de la poudre permettrait certainement d'améliorer ce résultat.
- L'isotherme de sorption, de type S, indique la présence de plusieurs mécanismes de piégeage qui restent encore à élucider. Plusieurs hypothèses peuvent néanmoins être avancées :
 - échange d'ions entre le calcium et le strontium au sein de la structure de la brushite ;
 - précipitation d'un phosphate de strontium suite à la dissolution partielle de la brushite ;
 - piégeage par une autre phase contenue dans la pâte de ciment, comme l'aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe.
- Le coefficient de distribution (K_d) maximal obtenu est proche de 6000 mL.g^{-1} , ce qui est une valeur intéressante compte tenu de la concentration finale de strontium relativement élevée dans la solution étudiée (0.3 ppm).
- La sélectivité strontium / calcium est mauvaise ; en revanche, le piégeage du strontium reste efficace si la solution contient initialement une concentration élevée de sodium.

Lorsque le ciment brushitique est utilisé pour conditionner une solution aqueuse contaminée par du strontium, le monolithe obtenu semble assurer un bon confinement de cet élément. Des essais exploratoires de lixiviation par l'eau déminéralisée ont permis d'obtenir un coefficient de rétention du strontium de $12000 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, soit une valeur plus de 100 fois supérieure à celle obtenue avec une pâte de ciment Portland. Les analyses du solide ont montré que le strontium semble en totalité incorporé dans la structure de la brushite.

Nous pouvons conclure ce travail par une réflexion sur la dénomination des ciments étudiés : l'appellation courante de ciment « brushitique » ne reflète pas le fait que l'aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe est le constituant majoritaire du liant hydraté. Cette phase joue un rôle clé dans la mesure où sa formation est nécessaire pour obtenir un matériau avec de bonnes performances mécaniques. Par ailleurs, elle semble présenter une bonne durabilité, les essais de lixiviation par de l'eau déminéralisée ou par une eau « cimentaire alcaline » n'ayant pas conduit à sa dissolution.

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 brushitique à base de wollastonite, les propriétés du matériau durci ainsi que le traitement et le conditionnement de déchets.

❶ L'aluminophosphate de calcium amorphe

Un aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe précipite au cours de l'hydratation. Sa structure a été étudiée par RMN de ^{27}Al et ^{31}P . La spectroscopie Raman pourrait apporter des informations complémentaires. De même, la RMN du ^{67}Zn pourrait fournir des données sur l'environnement du zinc dans ce minéral. Sa composition a par ailleurs été déterminée par des pointés EDS au microscope électronique à balayage ainsi que par des bilans de matière. Les résultats obtenus montrent l'augmentation progressive de sa teneur en calcium au cours de l'hydratation. La question de l'origine de cette augmentation reste posée : résulte-t-elle réellement de l'insertion de calcium dans sa structure ou s'agit-il d'un biais d'analyse lié à l'existence d'un mélange intime de brushite et de phase amorphe à l'échelle submicronique ? Une caractérisation à plus faible échelle avec un microscope à transmission pourrait permettre d'apporter une réponse à cette question.

L'étude de l'effet de la concentration d'aluminium sur l'hydratation et les produits formés a montré qu'elle gouverne la formation de l'aluminophosphate de calcium amorphe. Il serait intéressant de caractériser la phase formée en fonction de la concentration initiale d'aluminium dans la solution de gâchage et de comparer les résultats obtenus à ceux du liant commercial. Pour cela, il faudrait envisager de réaliser des analyses par RMN ^{27}Al , ^{31}P et des essais REDOR ^{27}Al $\{^{31}\text{P}\}$.

Une meilleure connaissance de la structure de la phase phosphatée amorphe pourrait permettre de mieux appréhender son rôle sur l'hydratation et sur le développement des propriétés mécaniques. Nous pourrions également envisager de la synthétiser pour l'étudier de manière plus approfondie.

❷ Le déroulement de l'hydratation

Cette thèse a permis de bien comprendre le processus d'hydratation du liant commercial étudié : hydrates formés, cinétique de prise, évolution de la composition de la solution interstitielle... Néanmoins, des points restent à éclaircir sur le rôle des constituants de la solution de gâchage.

Tout d'abord, nous savons que le bore a une influence sur la transition MCPM \rightarrow Brushite. Néanmoins, le mécanisme de retard mis en jeu est encore inconnu. Pour mieux caractériser ces composés, une étude plus systématique du système $\{\text{CaO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}\}$ pourrait être entreprise. Par ailleurs, la spéciation du calcium en solution en présence de borax est à étudier en fonction de la concentration en acide phosphorique. Enfin, il serait intéressant de trouver un substitut aux composés boratés communément utilisés pour retarder les ciments phosphocalciques, ces sels étant classés comme cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR).

L'effet du zinc a été étudié seul, mais pas en présence de bore et d'aluminium. Il apparaîtrait donc intéressant de déterminer l'influence de l'ajout de zinc dans une solution de gâchage contenant du

borax et de l'aluminium sur le déroulement de l'hydratation et sur les produits formés (notamment la phase phosphatée amorphe).

Enfin, la littérature indique la possibilité d'utiliser de nombreux cations métalliques pour réaliser des pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite [Semler, 1974]. Nous pourrions donc nous intéresser à l'influence d'autres cations sur le déroulement de l'hydratation.

③ Les propriétés du matériau durci

Les propriétés du matériau durci ont été étudiées pour différents modes de cure (sac, air, eau et eau « cimentaire ») sur une période de 1 an. Il conviendrait de poursuivre les caractérisations à plus long terme.

En outre, lors d'une conservation en milieu humide, la lixiviation a été étudiée sans effectuer de renouvellement de solution. Il serait donc intéressant d'étudier les propriétés d'éprouvettes conservées sous eau et sous eau « cimentaire » en effectuant un renouvellement périodique de solution. Un déséquilibre serait ainsi maintenu entre la solution lixiviante et le matériau, ce qui favoriserait la dégradation de ce dernier. Une analyse des lixiviats et du solide lixivié permettrait de fournir des informations sur le mécanisme contrôlant le relâchement des ions en solution et sur les évolutions minéralogiques du solide engendrées par la lixiviation. Ces résultats pourraient alors servir de données d'entrée pour une modélisation couplée chimie-transport de la dégradation.

Comme nous l'avons observé expérimentalement, la composition de la solution de gâchage influence très fortement les propriétés du matériau durci, en particulier la concentration d'aluminium. Cette étude a également montré qu'il est possible de s'affranchir du zinc dans la solution de gâchage pour obtenir un matériau répondant aux critères d'hydratation et de résistance mécanique requis pour le conditionnement de déchets. Nous pourrions donc nous intéresser à l'évolution des propriétés mécaniques d'une pâte de ciment préparée avec une solution d'acide phosphorique contenant uniquement de l'aluminium et du bore dans différents milieux au cours du temps. Cela permettrait de déterminer si le zinc a un effet sur la stabilité du matériau dans le temps.

Enfin, dans le cadre d'une application au traitement et conditionnement de déchets nucléaires, l'étude du comportement sous irradiation d'une matrice à base de ciment Wo-CB serait à envisager.

④ Le traitement et le conditionnement de déchets dans les ciments brushitiques à base de wollastonite

➤ Les déchets contaminés en strontium :

Dans cette thèse, nous avons réalisé une première étude du potentiel des ciments Wo-CB pour le traitement et le conditionnement de déchets contaminés en strontium. Celle-ci appelle de nombreux compléments.

Tout d'abord, il conviendrait de réaliser une étude cinétique du piégeage sur des pâtes de ciment broyées plus finement (de l'ordre de 10 μm) afin de réduire le temps d'atteinte de l'équilibre.

Ensuite, le mécanisme de piégeage du strontium reste à éclaircir. Différents essais peuvent être envisagés :

- une analyse du solide à l'équilibre ;
- le tracé d'une isotherme de sorption sur de la brushite pure ;
- la réalisation d'essais avec des traces de strontium (utilisation de strontium radioactif ^{90}Sr pour permettre son analyse).

En outre, les solutions réelles contaminées contiennent de nombreux cations. Nous avons étudié ici le rôle du calcium (atome ayant le plus de similitudes avec le strontium) et du sodium (élément dont la concentration est la plus importante dans les solutions), mais l'influence d'autres cations (Mg^{2+} , K^+ , Cs^+ , Mn^{2+}) reste à déterminer. Par ailleurs, tous les éléments ont été ajoutés sous forme de nitrates. Il conviendrait donc d'évaluer le rôle d'autres anions comme, par exemple, les chlorures.

Les solutions à décontaminer peuvent être acides et doivent être neutralisées avant d'être traitées avec les échangeurs actuels car ceux-ci sont inefficaces en milieu acide [Merceille, 2012]. La brushite étant stable en milieu acide ($2 < \text{pH} < 6$), il serait intéressant de déterminer les propriétés de piégeage des pâtes de ciment Wo-CB dans ces milieux.

Des mousses de ciment brushitique peuvent facilement être formulées en ajoutant de la calcite lors du gâchage [Semler, 1974] et en contrôlant, à l'aide d'un tensioactif, la taille des bulles générées lors de la décomposition du carbonate de calcium. Une perspective à ce travail serait de réaliser des mousses à porosité contrôlée et ouverte, de manière à pouvoir envisager un traitement en colonne des effluents.

Concernant le conditionnement du strontium dans les ciments Wo-CB hydratés, il serait intéressant de réaliser des tests de lixiviation avec renouvellement de la solution et des concentrations en strontium plus représentatives de celles rencontrées dans les déchets. Par ailleurs, l'influence d'une lixiviation par une solution alcaline sur le confinement devra être évaluée.

➤ Le conditionnement de déchets acides

Actuellement, les déchets acides sont basifiés avant d'être conditionnés dans des matrices à base de ciment Portland. Nous avons vu dans l'introduction de cette thèse ce prétraitement entraîne une forte augmentation du volume de déchets à conditionner, complexifie le procédé et peut provoquer des dégradations du matériau cimentaire à long terme du fait de l'ajout d'une quantité importante d'alcalins.

La possibilité d'effectuer un conditionnement direct de déchets acides à l'aide d'un ciment brushitique à base de wollastonite devra être évaluée. Les essais pourront être menés avec deux solutions acides représentatives de déchets d'assainissement :

- une solution à base d'acide phosphorique provenant d'un procédé de décontamination électrolytique,
- une solution de rinçage à base d'acide nitrique.

Dans le premier cas, l'acide phosphorique du déchet sera utilisé comme réactif pour l'élaboration du liant. Dans le second cas, les phosphates seront ajoutés au déchet sous forme de sels de phosphates.

➤ Le conditionnement de déchets contenant de l'aluminium métallique de faible granulométrie

La solution de gâchage des ciments brushitiques à base de wollastonite contient des cations métalliques, en particulier des ions Al^{3+} qui jouent un rôle primordial pour assurer de bonnes propriétés mécaniques à la matrice. Il pourrait être envisagé de réaliser le conditionnement d'aluminium métallique sous forme réactive (poudre ou copeaux) en réalisant leur dissolution dans de l'acide phosphorique, puis en utilisant cette solution pour gâcher un ciment à base de wollastonite.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A – Mesure de la fonction d'acidité par spectroscopie UV-Visible**1. Vérification de la loi de Beer-Lambert**

Une solution mère à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 4-chloro-2-nitroaniline dans l'éthanol est préparée. Des solutions filles à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont ensuite réalisées. Le choix de la concentration de l'indicateur ajouté à la solution à analyser est réalisé de manière à minimiser le volume ajouté, de façon à pouvoir négliger la dilution qui en résulte (au maximum 0,01 dans nos essais).

Dans le but de vérifier la loi de Beer-Lambert de l'indicateur en milieu acide, la concentration en acide phosphorique du milieu est maintenue à 9 mol.L^{-1} . Pour éviter tout biais de manipulation dû à l'instabilité de l'indicateur dans le temps, les spectres d'absorbance sont tous acquis **2 minutes** après son introduction dans la solution. Les concentrations d'indicateur dans la solution d'acide phosphorique sont comprises entre 10^{-6} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

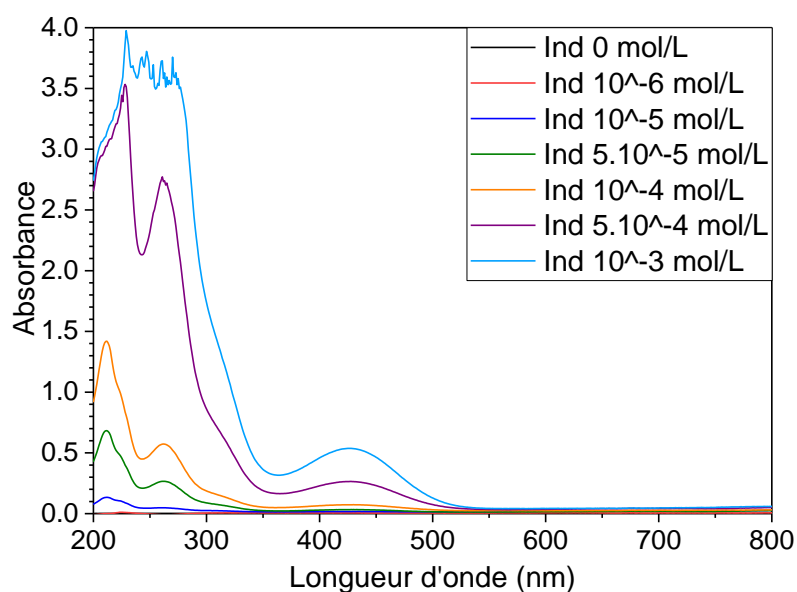


Figure 115 : Spectres d'absorbance de la 4-chloro-2-nitroaniline à différentes concentrations en milieu acide phosphorique à 9 mol/L

A partir des spectres d'absorbance de la Figure 115, la loi de Beer Lambert est vérifiée à deux longueurs d'onde :

- à 211 nm pour des concentrations comprises entre 0 et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$,
- à 432 nm pour des concentrations entre 0 et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

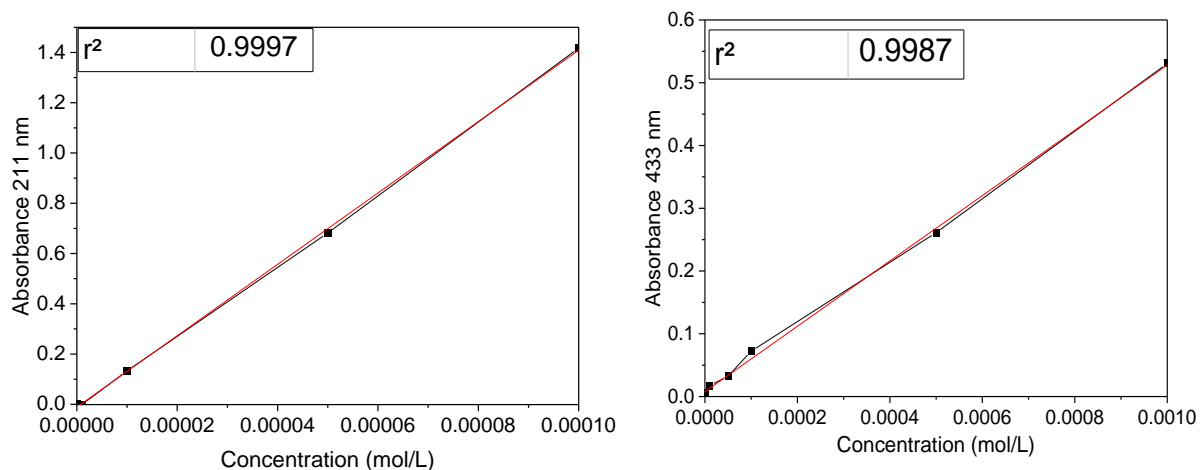


Figure 116 : Absorbance en fonction de la concentration à 211 nm et 432 nm

Les résultats montrent que la Loi de Beer-Lambert est bien vérifiée aux deux longueurs d'onde. La concentration optimale en indicateur dans la solution a été choisie comme égale à $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Évaluation de la stabilité des solutions dans le temps

La stabilité de l'indicateur en solution est un paramètre important pour obtenir des résultats cohérents et interprétables. Elle est donc évaluée en milieu acide phosphorique à 9 mol.L^{-1} , pour une concentration en indicateur égale à $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les échéances d'acquisition des spectres d'absorbance sont les suivantes : 2 min, 5 min, 15 min, 30 min, 5 h et 24 h.

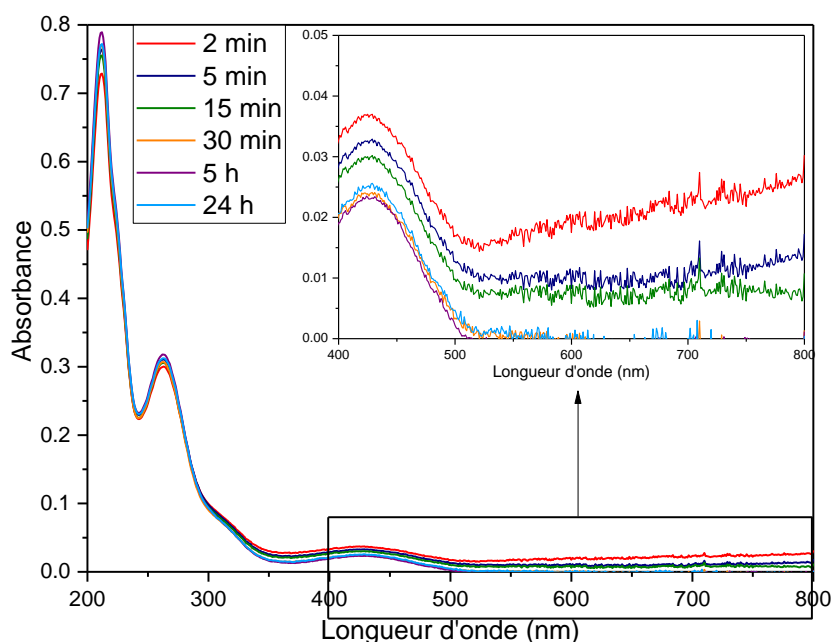


Figure 117 : Spectres d'absorbance de la 4-chloro-2-nitroaniline en milieu acide phosphorique à 9 mol/L au cours du temps

La Figure 117 montre que les spectres d'absorbance sont stables au cours du temps, entre 2 minutes et 24 heures. Néanmoins, il est préférable d'attendre 30 minutes avant d'acquérir les spectres

afin d'avoir une absorbance nulle après 550 nm. Ainsi, les prochains essais seront réalisés à échéance de **30 minutes**.

3. Détermination du H_0 en milieu acide phosphorique par spectroscopie UV-Visible

La fonction d'acidité de solutions de différentes concentrations en acide phosphorique est déterminée afin de comparer les résultats expérimentaux aux données de la littérature.

Pour cela, la concentration en indicateur est maintenue à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L et les spectres sont acquis à une échéance de **30 minutes**. La concentration d'acide phosphorique des solutions analysées est de 0, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 14,6 mol.L⁻¹. Le blanc a été réalisé avec une solution à 9 mol.L⁻¹.

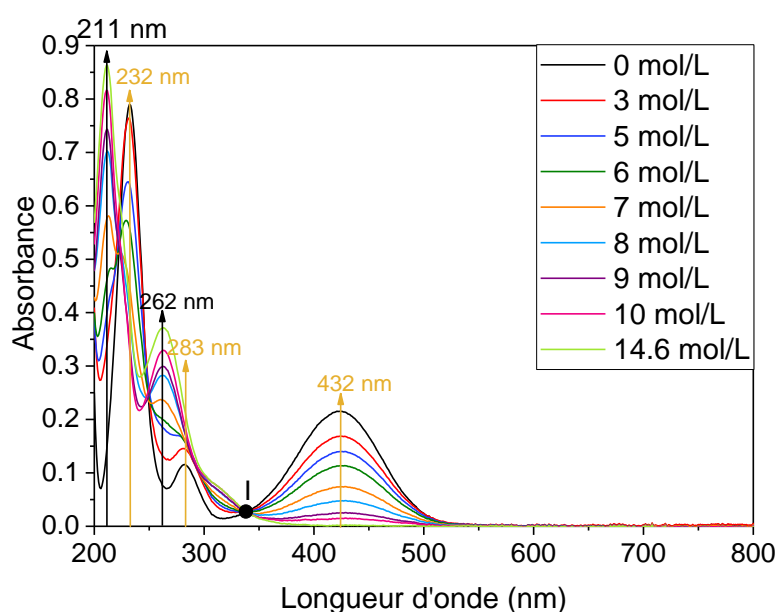


Figure 118 : Spectres d'absorbance de la 4-chloro-2-nitroaniline dans des solutions d'acide phosphorique de concentration croissante

Les spectres de la Figure 118 permettent de déterminer les longueurs d'onde d'absorbance des espèces protonée et déprotonée de l'indicateur. Les raies d'absorbance caractéristiques de l'espèce déprotonée, correspondant aux maxima d'absorption pour la solution à 0 mol.L⁻¹ en acide phosphorique, sont à 232, 283 et 432 nm (flèches jaunes sur la Figure 118). Les raies caractéristiques de l'espèce protonée, correspondant aux maxima d'absorption de la solution d'acide phosphorique à 14,6 mol.L⁻¹, sont à 211 et 262 nm. Notons en outre que les spectres présentent un point isobestique à 338 nm.

Afin de déterminer la fonction d'acidité, l'absorbance à 432 nm est relevée. Cette longueur d'onde est choisie préférentiellement aux autres car le pic d'absorbance est bien distinct des pics d'absorbance de l'espèce protonée, permettant d'éviter les erreurs de calcul dues à l'absorption des deux espèces. Pour une concentration de 0 mol.L⁻¹, l'absorbance à 432 nm est considérée comme maximale et l'hypothèse que seule la forme déprotonée est présente est faite. Le calcul de H_0 s'effectue alors suivant l'équation 1.

$$H_0 = pK_{BH} + \log (C_{ind}/C_{indH}) = pK_B + \log (A_x/(A_0 - A_x)) \quad (\text{Eq.1})$$

où A_x correspond à l'absorbance à 432 nm pour la solution de concentration x en acide phosphorique et A_0 l'absorbance à 432 nm pour la solution de concentration en acide phosphorique égale à 0 mol/L.

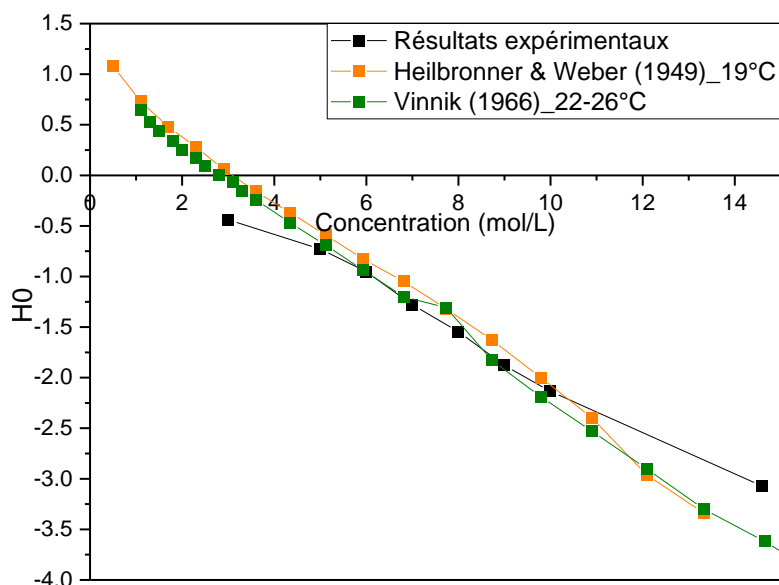


Figure 119 : Fonction d'acidité de solutions d'acide phosphorique de concentration croissante

Les résultats expérimentaux sont comparés aux données de deux publications, afin de déterminer leurs concordances. Les valeurs obtenues pour des concentrations en acide phosphoriques entre 5 et 10 mol.L⁻¹ sont en parfait accord avec les données de la littérature. Les valeurs obtenues à 3 mol.L⁻¹ et 14,6 mol.L⁻¹ sont respectivement inférieure et supérieure aux valeurs attendues. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'ici un seul indicateur est utilisé pour toutes les concentrations, alors que dans la littérature plusieurs indicateurs adaptés aux gammes d'acidité mesurées sont utilisés.

En conclusion, la 4-chloro-2-nitroaniline permet de mesurer efficacement la fonction d'acidité pour des solutions d'acide phosphorique de concentration comprises entre 5 et 10 mol.L⁻¹, pour une concentration d'indicateur égale à 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ et à une échéance d'acquisition de 30 minutes.

ANNEXE B – Fiches ICDS utilisées pour les affinements par la méthode de Rietveld

Cette annexe a pour objectif de renseigner les numéros des fiches ICDS (Tableau 68) associées aux phases cristallines observées au cours des analyses par DRX des échantillons cimentaires contenus dans ce document.

Tableau 68 : Fiches ICDS associées aux phases cristallines

Phase cristalline	Fiche ICDS
Brushite	72-0713
Monétite	70-0359
Wollastonite	84-0654
OCP	74-1301
Quartz	70-7344
Silicium	27-1402
CDHA	46-0905
MCPM	09-0347

ANNEXE C – Introduction à la RMN

Cette annexe a pour objectif de présenter le principe de la spectroscopie RMN, ainsi que les caractéristiques des noyaux étudiés.

1. Principe de la RMN

La RMN est une technique de spectroscopie. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un noyau, à une fréquence caractéristique de ce dernier, en présence d'un champ magnétique B_0 .

Tout noyau atomique peut être assimilé, en première approximation, à un aimant. Il possède donc un moment magnétique μ qui lui est propre. Si nous considérons un échantillon macroscopique, un grand nombre de noyaux coexistent. En absence de champ magnétique, tous les moments magnétiques de ces noyaux sont orientés aléatoirement dans toutes les directions de l'espace et sont mis en mouvement par agitation thermique.

Grâce au nombre de spin I , la mécanique quantique est alors capable de décrire le comportement du moment magnétique. Le spin est l'une des propriétés fondamentales de la nature comme la charge électrique ou la masse. Seuls les noyaux possédant un nombre de masse (A) ou un nombre de charge (Z) impair ont un spin nucléaire I non nul. Un noyau de spin non nul possède un moment magnétique μ donné par : $\mu = \gamma \hbar I$, où \hbar est la constante de Planck et γ est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau.

La valeur du moment magnétique observée est la projection de μ sur l'axe z , μ_z . Selon les résultats de la mécanique quantique, on a :

$$\mu_z = \frac{m_I \gamma \hbar}{2\pi}$$

où m_I est le nombre quantique magnétique du spin. Le nombre quantique m_I varie par pas d'une unité entre $-I$ et $+I$ et peut donc prendre $(2I+1)$ valeurs. En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'énergie du noyau est indépendante de m_I mais la dégénérescence des $(2I+1)$ états d'énergie peut être levée lorsqu'un champ magnétique est appliqué (effet Zeeman). Ainsi, en présence d'un champ statique d'induction magnétique B_0 dirigé selon l'axe z , l'énergie d'interaction E entre le moment magnétique nucléaire μ et le champ magnétique statique B_0 est donné par :

$$E = -\mu_z B_0 = -\frac{m_I \gamma \hbar B_0}{2\pi}$$

Dans la suite, nous nous limiterons aux cas des noyaux de spin $1/2$, qui possèdent deux états d'énergie correspondant à $m_I = +1/2$ et $m_I = -1/2$ (Figure 120). La transition entre ces deux niveaux d'énergie est assurée par absorption d'une onde électromagnétique d'énergie ΔE égale à :

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}$$

ce qui correspond à une fréquence ν_0 , appelée fréquence de Larmor, égale à :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

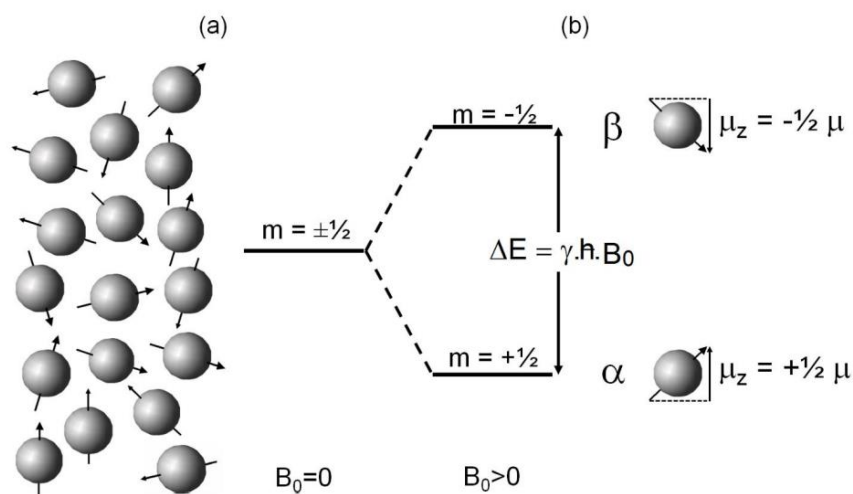


Figure 120 : Orientations des noyaux de spin $1/2$ en fonction du champ magnétique extérieur B_0 . (a) Pour B_0 nul, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement et possèdent tous la même énergie. (b) Pour B_0 non nul, les moments magnétiques sont orientés parallèlement ou antiparallèlement à B_0 et ont donc des énergies différentes.

Deux orientations du moment magnétique sont donc possibles pour chaque noyau dans le champ magnétique B_0 . L'état de plus faible énergie étant le plus stable, il est par conséquent le plus peuplé dans ces conditions. Ainsi, le nombre de noyaux parallèles au champ B_0 est supérieur au nombre de noyaux antiparallèles. Par conséquent, la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires est non nulle et dirigée selon le champ B_0 : c'est ce qu'on appelle en RMN l'aimantation nucléaire \mathbf{M} . Notons que cette aimantation nucléaire est proportionnelle au nombre de noyaux et que c'est elle qui est mesurée en RMN. Néanmoins, elle n'est pas observable lorsqu'elle est parallèle au champ B_0 , il faut donc la faire basculer pour l'observer.

Dans l'expérience RMN, un champ magnétique oscillant \mathbf{B}_1 est appliqué perpendiculairement au champ statique \mathbf{B}_0 pendant un temps très court (de 0,5 à 50 μs). Ce champ magnétique oscillant peut être vu comme la somme de deux vecteurs en rotation en sens opposé autour de l'axe \mathbf{B}_0 . Les fréquences de ces deux composantes sont égales à $\pm \omega_r$ et on peut montrer que seule la composante tournant dans le même sens de précession que l'aimantation \mathbf{M} aura un effet significatif sur \mathbf{M} . Si la fréquence de ce champ \mathbf{B}_1 correspond à la fréquence de résonance du noyau considéré, la transition entre les deux niveaux d'énergie d'un noyau de spin $1/2$ est possible. Dans le même temps, l'aimantation macroscopique est écartée de sa position d'équilibre d'un angle proportionnel à l'intensité de B_1 et au temps d'impulsion τ . L'effet de B_1 est identique à celui de B_0 , c'est à dire qu'il y a de nouveau un couple qui s'exerce sur l'aimantation macroscopique \mathbf{M} qui tend à faire basculer l'aimantation dans le plan (x,y) d'un angle α_1 tel que :

$$\alpha_1 = \omega_1 \tau \text{ avec } \omega_1 = \gamma B_1.$$

Pour un basculement complet dans le plan (xy), on parle d'une impulsion $\pi/2$. Cette aimantation va décrire un mouvement de précession autour du champ magnétique \mathbf{B}_1 . Après l'interruption de cette perturbation, l'aimantation va retrouver sa position initiale d'équilibre après un mouvement de précession autour de \mathbf{B}_0 : c'est le signal de précession libre (FID : Free Induction Decay) qui constitue le signal de résonance magnétique nucléaire.

Le temps de recyclage entre deux impulsions radiofréquence dépend du temps de relaxation du noyau et de la longueur de l'impulsion.

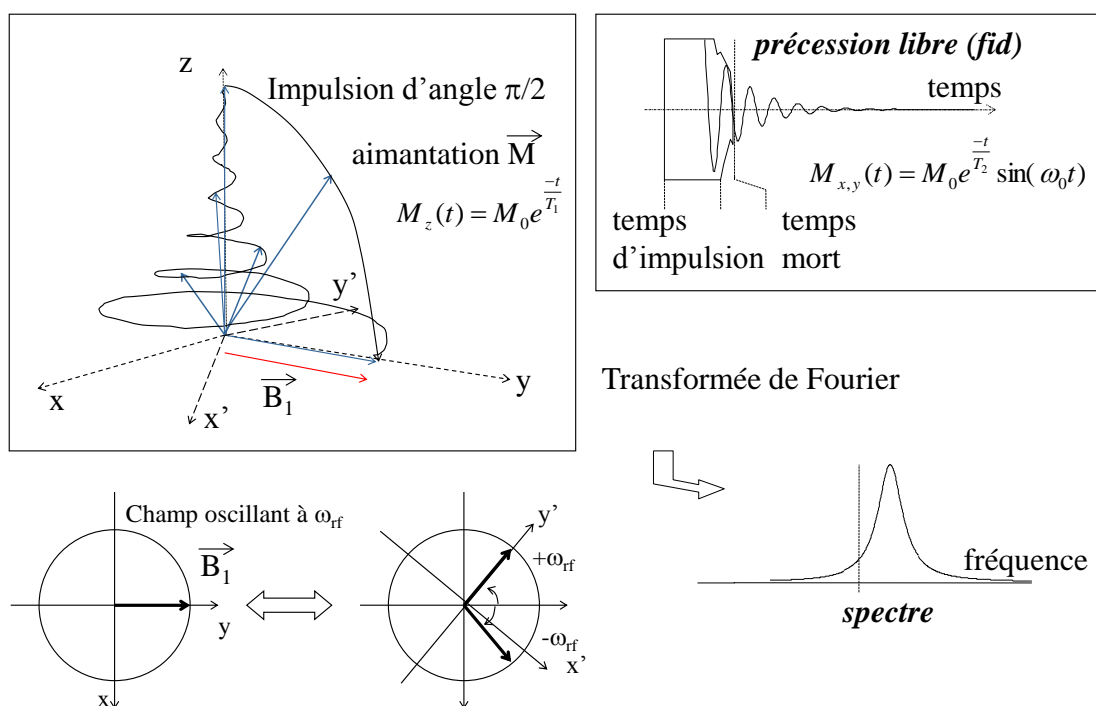


Figure 121 : Principe du basculement de l'aimantation en présence d'un champ B_1 et du signal en résultant

2. L'expérience de RMN

La réalisation d'une expérience de RMN repose sur les étapes suivantes :

- Une période d'excitation, au cours de laquelle un champ B_1 est appliqué, à une fréquence proche de la fréquence de résonance du noyau d'intérêt. La durée et l'amplitude de cette période est calibrée de manière à faire basculer l'aimantation de l'échantillon.
- Une période de détection du signal RMN. Le signal RMN est mesuré grâce à une bobine conductrice, placée perpendiculairement à l'un des axes du plan transversal. La tension aux bornes de la bobine est alors proportionnelle à la variation de l'aimantation. La rotation de l'aimantation fait donc apparaître un signal sinusoïdal à travers la bobine (la FID) et décroît dans le temps. Pour avoir un signal complet, il est nécessaire d'attendre que l'aimantation soit à nouveau orientée selon B_0 .

- Finalement le signal est transformé pour obtenir un spectre RMN. En effet, en RMN, le signal contient rarement une seule fréquence d'absorption, mais plutôt une somme de fréquences, dont il faut connaître l'intensité pour en extraire les données. Ainsi, une transformée de Fourier est appliquée sur la FID. Les fréquences d'absorption dépendent du champ magnétique B_0 appliqué. Elles ne sont donc pas universelles. La notion de déplacement chimique est alors introduite. Le déplacement chimique permet de déterminer la position relative des pics en fonction de leur fréquence d'absorption, par rapport à une espèce de référence (par exemple, le tétraméthylsilane en RMN ^1H , l'acide phosphorique en RMN ^{31}P , etc.). Il est défini grâce à la formule suivante, quel que soit le noyau étudié en RMN :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{REF}}{\nu_{REF}} \times 10^6 \text{ (ppm)}$$

Avec ν la fréquence d'absorption du spectre et ν_{REF} la fréquence d'absorption du composé de référence.

Une fois les fréquences transformées en déplacement chimique, le spectre RMN est obtenu.

3. Les interactions en RMN

Dans un matériau, le noyau est entouré de ses électrons et d'atomes voisins. Cet environnement va modifier le champ magnétique B_0 perçu par le noyau, ce qui va se traduire par un déplacement des niveaux Zeeman. La fréquence de résonance d'un tel noyau sera alors caractéristique de son environnement local (coordination, nature des atomes voisins). Nous donnons dans le Tableau 69, les principales caractéristiques et les ordres de grandeur de ces interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux dans le matériau.

Tableau 69 : Interactions rencontrées en RMN du solide.

Interaction	Nature	Informations	Ordre de grandeur des interactions (Hz)
Déplacement chimique	Ecrantage électronique	Premiers voisins, coordination,...	$\sim 0\text{-}10^4\text{-} 10^5$
Dipolaire	Couplage entre spins voisins	Proximité spatiale, distances	$\sim 0\text{-}10^4$
Quadripolaire ($I > 1/2$)	Gradient de champ électrique	Géométrie	$\sim 0\text{-}10^6$
Couplage indirect J	Couplage spin- spin via les électrons de liaison	Liaisons, distances	$\sim 0\text{-}10^2$

Le déplacement chimique d'un groupement d'atomes est dépendant de sa densité électronique. Il est par conséquent très dépendant de son environnement. En effet, l'électro-attractivité des atomes entourant le noyau caractérisé en RMN a une influence sur la valeur de son déplacement chimique. Il s'agit d'une interaction noyau – environnement. Par exemple, plus les voisins sont électro-négatifs, plus les valeurs de déplacement chimique sont positives. On dit que l'électro-négativité induit un déblindage du noyau, avec une liaison chimique de plus en plus covalente. Au contraire, si un voisin est un cation métallique, plus son caractère ionique est grand, plus le déplacement chimique est négatif. Les cations

métalliques induisent un blindage du noyau, avec une liaison à caractère de plus en plus ionique [Videau *et al.*, 2010] (Figure 122).

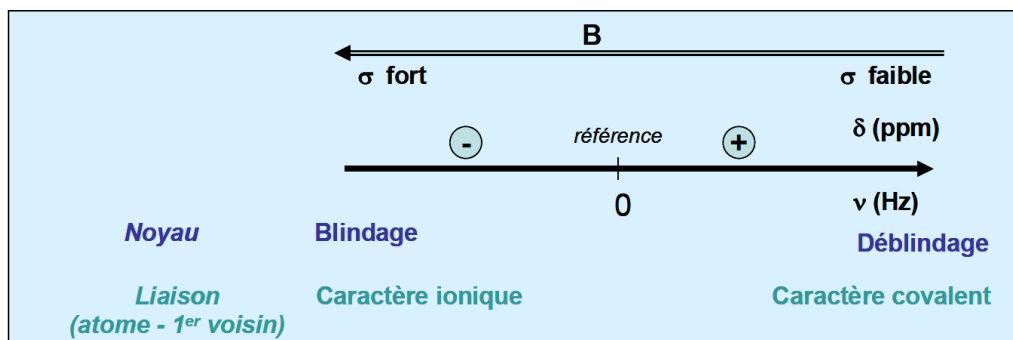


Figure 122 : Schéma des corrélations entre un champ magnétique appliqué et un effet d'écran autour du noyau d'intérêt

ANNEXE D – Séquences de pulse de RMN

Plusieurs expériences de spectroscopie RMN permettant d'étudier les noyaux P, Al et H sont réalisées. Cette annexe décrit de façon détaillée chaque type d'essai.

1. Essais 1D sans couplage (one pulse)

L'objectif de ces séquences est d'obtenir un spectre RMN à une dimension du noyau étudié. Pour tous les essais 1D, le rotor est mis en rotation à une fréquence de 20 kHz.

1.1. OP ³¹P

Les spectres ³¹P sont acquis à 242,81 MHz, en effectuant une pré-saturation suivie par une impulsion simple de 3 μ s à 90° et un temps de recyclage de 240 s. 16 scans sont réalisés pour obtenir le spectre final et un découplage ¹H est programmé pendant l'acquisition (Figure 123). Le temps de recyclage de 240 s est choisi pour respecter le temps de relaxation T₁ des phases amorphes présentes dans l'échantillon. Cependant, les phosphates cristallins ayant un temps de relaxation extrêmement long [Legrand *et al.*, 2009], le temps de recyclage de 240 s est insuffisant pour en tenir compte : la contribution relative des espèces cristallines par rapport aux espèces amorphes est donc sous-estimée. Notons que le découplage proton permet d'obtenir des raies plus fines sur le spectre du phosphore. Les déplacements chimiques sont référencés grâce à un étalon externe de K₂HPO₄ à 4,1 ppm (utilisé comme référence secondaire).

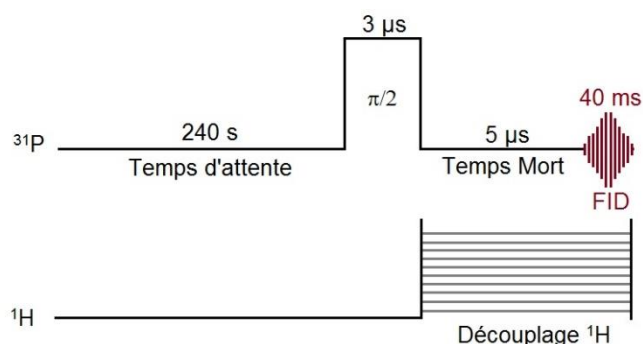


Figure 123 : Séquence d'impulsion simple ³¹P avec découplage ¹H

1.2. OP ²⁷Al

Les spectres ²⁷Al sont acquis à 156.30 MHz, en effectuant une impulsion simple de 1 μ s à 15°, avec un temps de recyclage de 1 s ; 4096 scans sont réalisés pour acquérir le spectre final, avec un découplage ¹H pendant l'acquisition (Figure 124). Les déplacements chimiques sont référencés grâce à une solution étalon externe d'Al(NO₃)₃ (0 ppm).

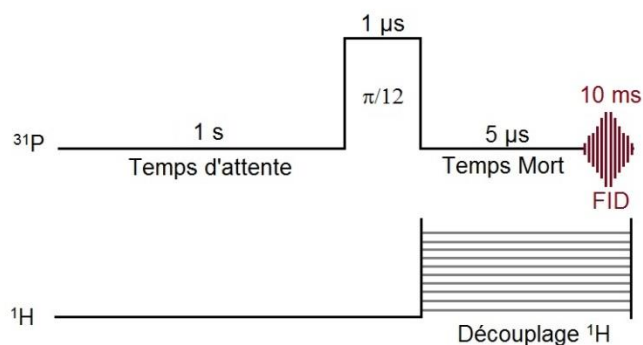


Figure 124 : Séquence d'impulsion simple ^{27}Al avec découplage ^1H

2. Essai avec couplage J sur le ^{31}P : INADEQUATE ^{31}P

La séquence d'impulsions INADEQUATE ^{31}P permet de déterminer la présence de couplage J (couplage dipôle-dipôle) entre les noyaux de phosphore, c'est-à-dire la présence de liaisons P-O-P [Guerry *et al.*, 2009]. Pour cela, elle est tout d'abord composée d'une séquence de saturation de 10 impulsions de 3 μs à 90° ayant pour objectif d'avoir une aimantation de tous les phosphores dans le même sens, c'est-à-dire à 90° . La séquence est ensuite composée de plusieurs impulsions ayant pour but d'obtenir un signal en sortie uniquement s'il y a un couplage J entre les noyaux phosphore (Figure 125). Le sens de l'aimantation est représenté schématiquement sur la Figure 125, en supposant qu'il n'y a pas de couplage J entre les noyaux phosphore. En absence de couplage J, on remarque que l'aimantation est parallèle à l'axe et qu'elle ne donnera donc pas de signal dans la FID. Ainsi, une absence de signal signifie qu'il n'y a pas de liaisons P-O-P dans l'échantillon étudié.

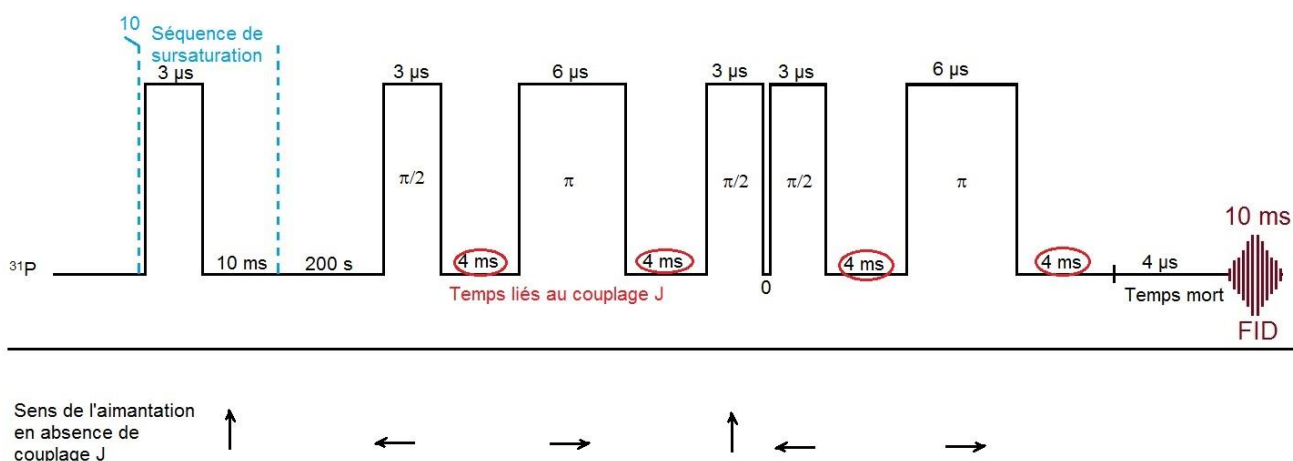


Figure 125 : Séquence d'impulsions INADEQUATE ^{31}P

3. Essais 1D avec couplage $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$: REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$

La séquence RMN REDOR est une expérience de haute résolution de RMN du solide permettant d'évaluer un couplage dipolaire entre deux espèces hétéronucléaires [Gullion, 2008]. Elle est principalement composée d'impulsions de 90° et surtout utilisée pour évaluer le couplage entre des paires de spin $\frac{1}{2}$. Néanmoins, sous certaines conditions, cette technique peut être appliquée à des noyaux quadripolaires s'ils sont utilisés comme sonde principale. Ici, la sonde principale est associée au noyau ^{27}Al et la sonde secondaire au noyau ^{31}P . Pour réaliser l'expérience de REDOR, il est tout d'abord nécessaire d'effectuer une expérience d'ECHO sur le noyau de la sonde principale, ici ^{27}Al .

3.1. ECHO ^{27}Al

La séquence ECHO ^{27}Al est composée d'une impulsion de 90° suivie d'un temps dit d'écho, puis d'une impulsion de 180° suivie d'un second temps d'écho (Figure 126). 256 scans sont réalisés pour acquérir un spectre avec cette séquence. Le principe de cette séquence est de s'affranchir du temps mort de quelques μs nécessaire avant l'acquisition de la FID en impulsion simple. En effet, le second temps d'écho est choisi comme égal au premier temps d'écho moins le temps mort. L'objectif de ce type de séquence RMN est d'obtenir le signal de la FID dans sa totalité. Notons que lorsque l'on réalise un essai d'ECHO, les impulsions sur ^{27}Al sont de 90° au lieu de 15° . Cette séquence permet de régler le temps d'écho pour réaliser par la suite les essais REDOR.

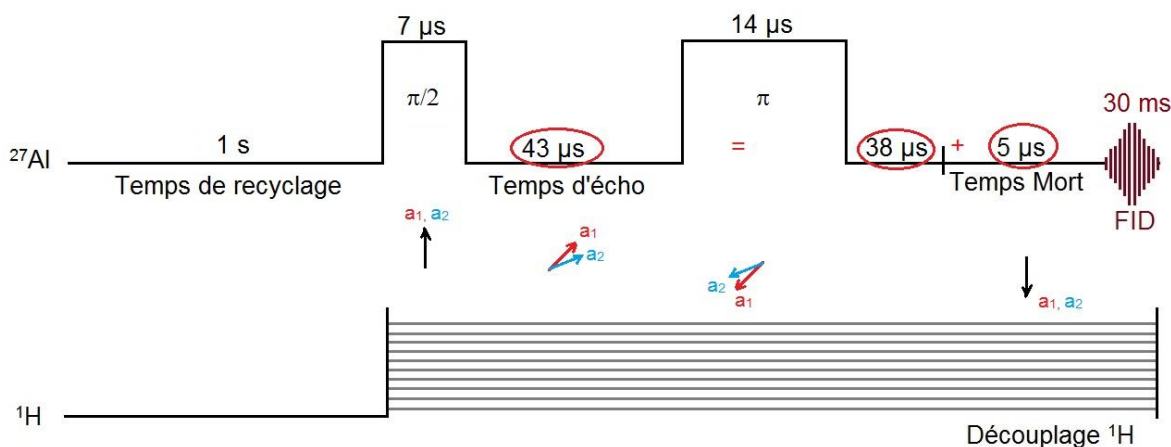


Figure 126 : Séquence d'impulsions ECHO ^{27}Al

3.2. REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$

Les résultats des essais REDOR sont obtenus grâce à une succession de deux séquences d'impulsions successives (Figure 127) ayant pour but d'observer le couplage dipolaire entre l'aluminium et le phosphore. Entre chaque succession de deux séquences, le nombre de tours de rotor n est augmenté en suivant un tableau de valeurs choisi manuellement (ici n vaut successivement : 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37 et 39). La première séquence d'impulsions

est une séquence classique d'ECHO ^{27}Al et la seconde est une séquence d'ECHO ^{27}Al avec une impulsion de 180° sur ^{31}P au milieu du temps d'écho.

Concrètement, le principe de l'essai REDOR est de rendre la moyenne de l'intensité du couplage dipolaire entre les deux noyaux étudiés non nulle sur une période de rotation du rotor (Figure 128) [Gullion, 2008]. En effet, le couplage dipolaire influence l'intensité du signal RMN. Ainsi, dans une séquence classique d'ECHO, le couplage est minimisé en travaillant à l'angle magique. L'impulsion de 180° sur le phosphore permet de réintroduire cette composante dans le signal de la FID, et donc d'en faire décroître l'intensité. Ainsi, plus le couplage dipolaire est important, c'est-à-dire plus les deux noyaux sont proches dans l'espace, plus l'intensité du signal obtenu par la séquence 2 sera faible par comparaison avec celle obtenue par la séquence 1. De plus, l'intensité du signal récupéré dans la FID dépendra également du nombre de périodes de rotor : plus il augmente, plus le signal sera faible et plus l'influence du couplage dipolaire sera grande.

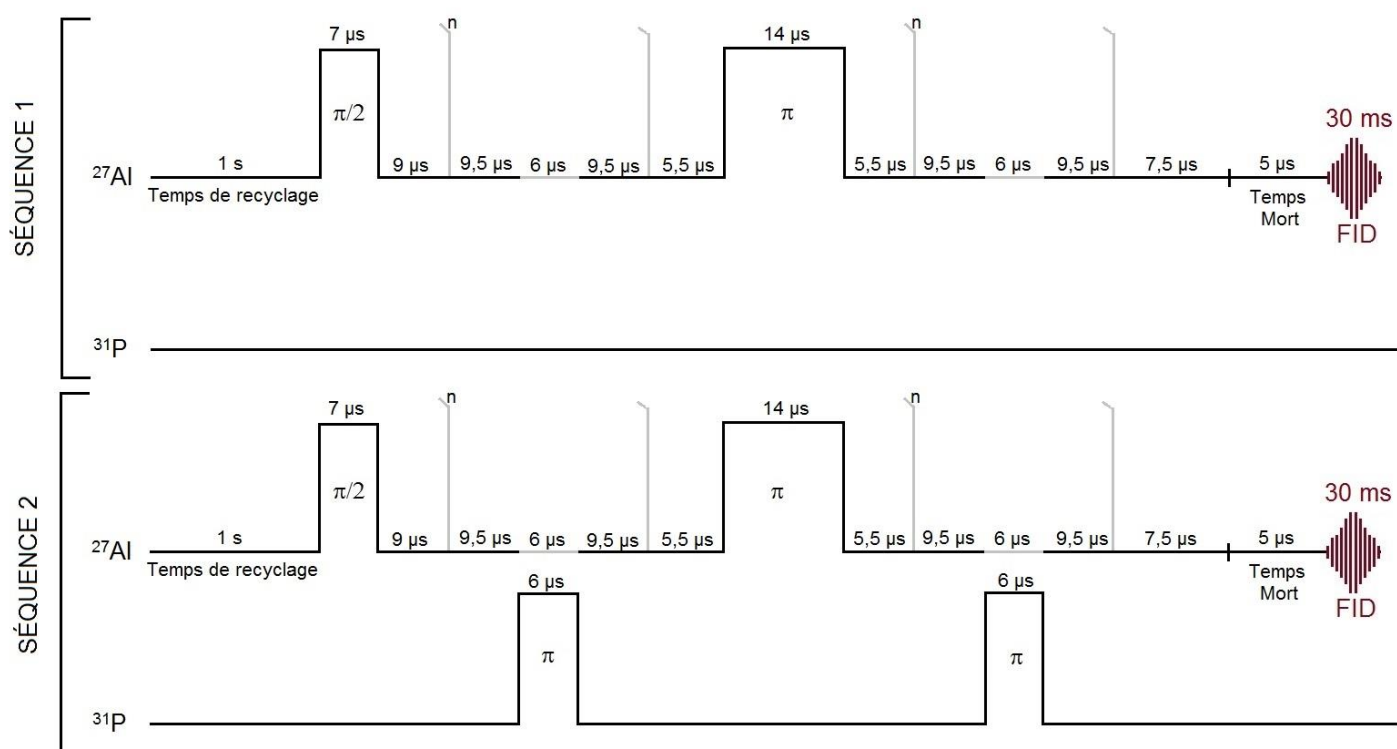


Figure 127 : Séquence d'impulsions REDOR $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$

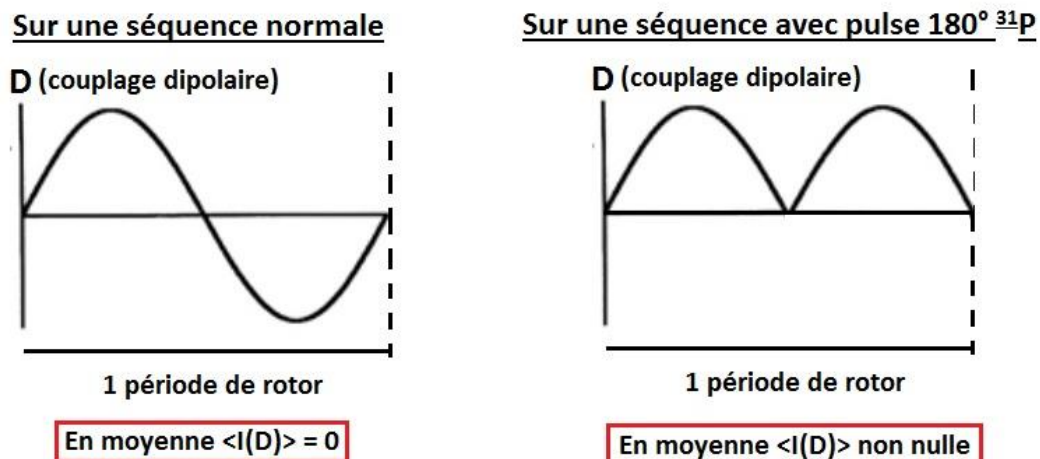


Figure 128 : Principe de l'essai REDOR

La séquence d'impulsion REDOR $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ donnera donc une succession de deux spectres ^{27}Al (un pour la séquence 1 et un pour la séquence 2), pour chaque valeur de n . Un exemple de résultat est donné en Figure 129, pour une valeur de $n = 21$. Pour interpréter les résultats, il s'agit ensuite de déterminer l'aire des pics de chaque spectre ^{27}Al . Pour chaque valeur de n , l'aire sous le pic du spectre obtenu par la séquence 1 est notée S_0 et l'aire sous le pic du spectre obtenu par la séquence 2 est noté S . Par la suite, pour chaque échantillon, la courbe représentant $\frac{(S_0 - S)}{S_0} = f(n)$ est tracée. La différence d'intensité entre le spectre obtenu par la séquence 1 et celui obtenu par la séquence 2 est d'autant plus grande que le couplage dipolaire est important, et cette différence augmente avec la valeur de n . Ainsi, il est possible, en comparant les courbes précédemment mentionnées, d'évaluer qualitativement l'intensité du couplage dipolaire.

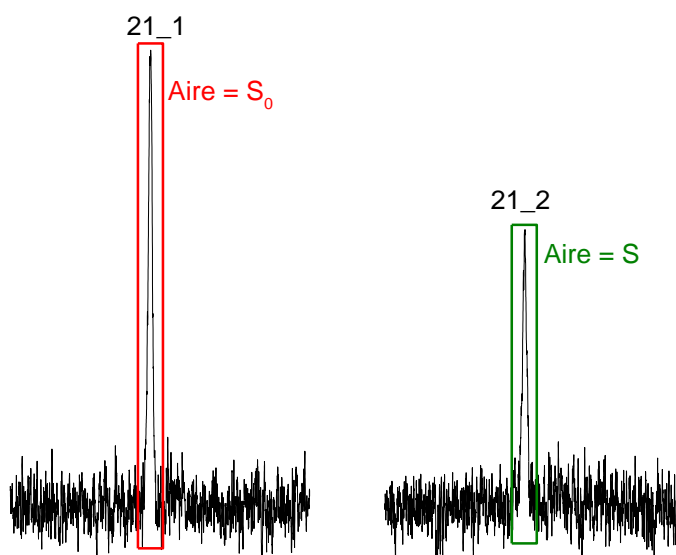


Figure 129 : Exemple de spectres obtenus pour $n = 21$ pour les deux séquences

Pour aller encore plus loin, il est envisageable d'analyser en REDOR des échantillons dont le couplage Al-P est connu, c'est-à-dire dont le nombre d'atomes de phosphore couplés à l'aluminium est connu et de comparer les courbes obtenues avec les échantillons analysés. Cette comparaison permet ainsi de déterminer le nombre de noyaux phosphore vus par l'aluminium dans les échantillons inconnus.

4. Essai 2D $^{31}\text{P}/^1\text{H}$: HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$

Pour réaliser un spectre HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$, il est d'abord nécessaire de mettre au point une séquence permettant de générer un spectre ^{31}P en polarisation croisée.

1.3. Séquence de polarisation croisée ^{31}P

Lorsque l'on souhaite générer une impulsion sur un noyau, il faut produire un champ permettant une transition énergétique au sein du noyau étudié. Par exemple, pour le ^{31}P , le champ H_0 généré par le spectromètre doit être tel que $\omega_0(^{31}\text{P}) = \gamma(^{31}\text{P}) \cdot H_0 = 240 \text{ MHz}$, avec ω_0 la fréquence de résonance du phosphore dans les conditions expérimentales (avec un champ de 14,1 T) et $\gamma(^{31}\text{P})$ la rapport gyromagnétique du phosphore. De même, pour le ^1H , le champ H_0 généré doit être tel que : $\omega_0(^1\text{H}) = \gamma(^1\text{H}) \cdot H_0 = 600 \text{ MHz}$. Lorsque l'on effectue un spectre en polarisation croisée, l'objectif est d'exciter les protons pour qu'ils donnent leur aimantation au noyau phosphore. Ainsi, la séquence de polarisation croisée (Figure 130) est composée d'une impulsion de 90° sur ^1H , permettant de générer un champ $H_1(^1\text{H})$ tel que $\omega_1(^1\text{H}) = \omega_1(^{31}\text{P})$. Les niveaux d'énergie des deux noyaux sont donc identiques et le proton est capable de donner une partie de son aimantation au phosphore. Un découplage sur le proton est ensuite effectué durant l'acquisition de la FID. Notons également que le temps d'attente est ici lié au temps de relaxation du proton et non à celui du phosphore. Ainsi la polarisation croisée permet d'acquérir des spectres 1D ^{31}P plus rapidement qu'en impulsion simple.

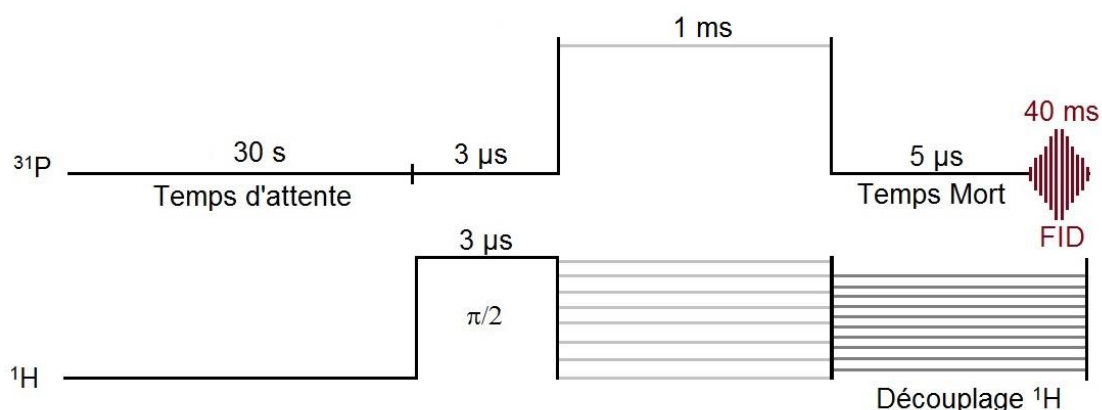


Figure 130 : Séquence d'impulsions de la polarisation croisée ^{31}P

1.4. HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$

La séquence HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ est une séquence de polarisation croisée dans laquelle un temps d'attente d_2 est inséré entre l'impulsion à 90° sur le proton et le couplage dipolaire de la polarisation croisée (Figure 131). Pour effectuer un spectre 2D, ce temps d'attente est incrémenté. En effet, à chaque fin de séquence de pulse pour un temps d'attente d_2 donné, la FID du ^{31}P sera obtenue en fin de séquence et le spectre RMN sera obtenu après transformation de Fourier (Figure 132). Pour obtenir un spectre à deux dimensions, il est nécessaire d'obtenir des informations sur le second noyau, à savoir ^1H dans ce cas. Pour cela, un temps d'attente est incrémenté et ce temps va permettre d'obtenir une FID du ^1H à partir des spectres ^{31}P (Figure 132) ; en effet, le temps d'attente permet de moduler l'intensité des spectres ^{31}P en fonction de la FID ^1H . La transformée de Fourier est ensuite appliquée à cette nouvelle FID pour obtenir un spectre 2D.

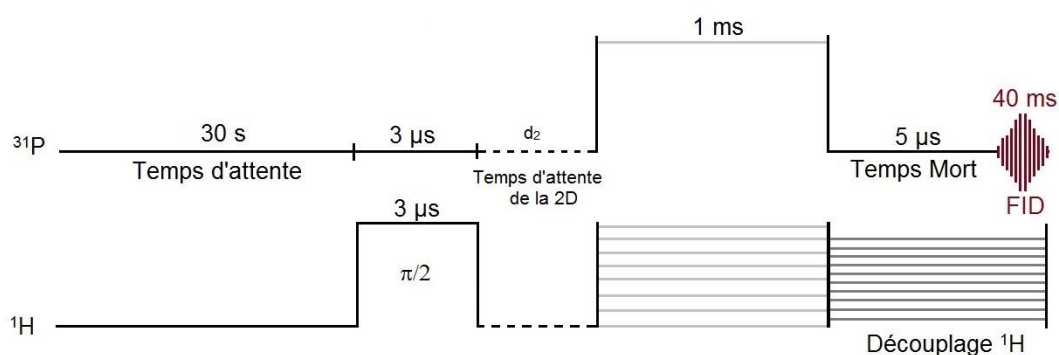


Figure 131 : Séquence d'impulsions HETCOR $^{31}\text{P}/^1\text{H}$

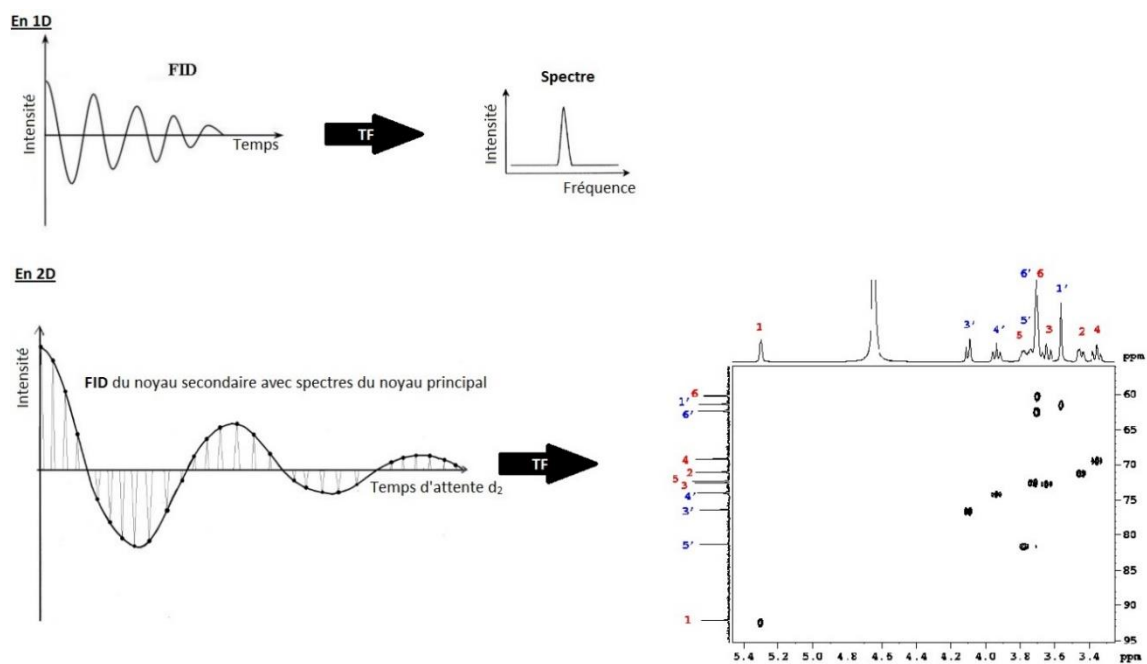


Figure 132 : Principe de l'obtention d'un spectre RMN 2D

ANNEXE E – Décomposition des spectres RMN

La décomposition peut permettre d'identifier différents environnements cristallographiques pour un noyau étudié. Elle est réalisée grâce au logiciel Dmfit [Massiot *et al.*, 2001].

1. Spectres 1D ^{31}P

Les spectres ^{31}P sont décomposés en utilisant un modèle gaussien-lorentzien.

1.1. Échantillon âgé de 30 min

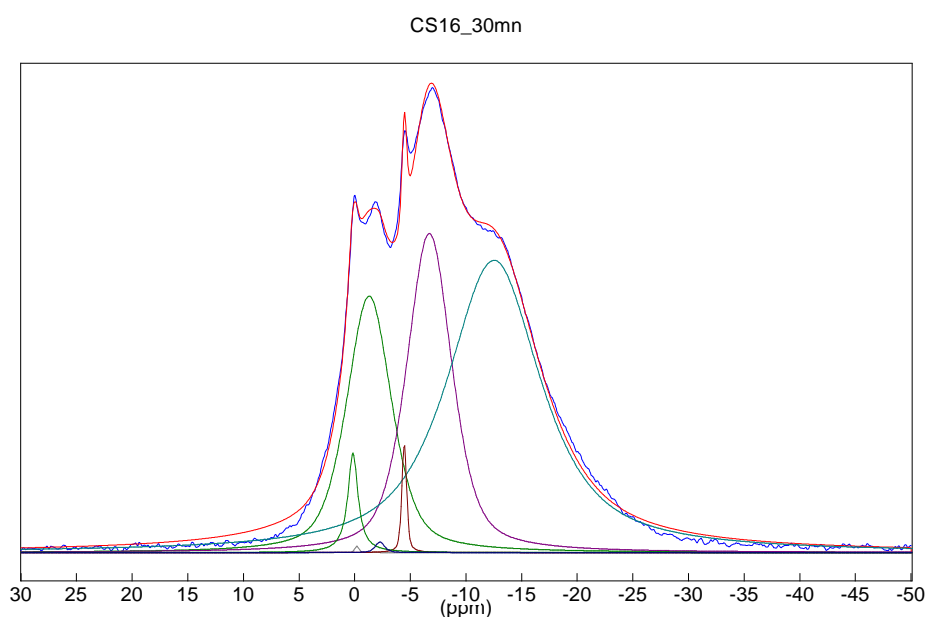


Figure 133 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 30 min

Tableau 70 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 30 min

Raie	Position (ppm)	Amplitude	% Raie (aire)	Aire	Largeur mi-hauteur	Gauss-Lorent
1	0,1	20,9	2,2	8635	1,1	0,0
2	-0,2	1,4	0,1	180	0,4	0,5
3	-1,3	53,8	20,1	80039	4,8	0,5
4	-2,2	2,2	0,2	701	1,0	0,5
5	-4,5	22,7	0,9	3692	0,5	0,0
6	-6,7	67,0	25,1	99936	4,8	0,5
7	-12,5	61,3	51,5	204833	10,0	0,2

1.2. Échantillon âgé de 7 h

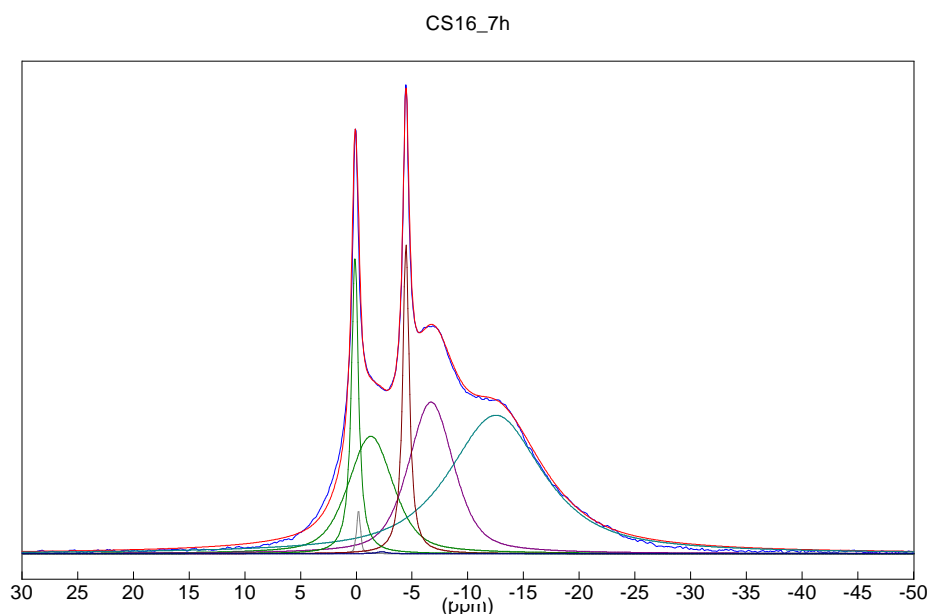


Figure 134 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 7 h

Tableau 71 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 7 h

Raie	Position (ppm)	Amplitude	% Raie (aire)	Aire	Largeur mi-hauteur	Gauss-Lorent
1	0,1	71,5	8,2	20317	0,7	0,0
2	-0,2	10,4	0,5	1356	0,4	0,5
3	-1,3	28,2	16,8	41886	4,8	0,5
4	-2,3	0,5	0,1	189	1,0	0,0
5	-4,5	74,3	7,9	19724	0,7	0,0
6	-6,7	36,4	21,8	54283	4,8	0,5
7	-12,5	33,2	44,6	110911	10,0	0,2

1.3. Échantillon âgé de 48 h

Tableau 72 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 48 h

Raie	Position (ppm)	Amplitude	% Raie (aire)	Aire	Largeur mi-hauteur	Gauss-Lorent
1	3,8	1,0	0,5	457	1,4	0,5
2	2,4	4,1	8,5	8430	6,7	0,5
3	1,4	101,4	31,0	30724	0,8	0,0
4	-1,3	3,1	1,0	987	1,0	0,5
5	-1,5	11,2	20,4	20236	5,8	0,5
6	-5,5	7,9	16,9	16726	6,8	0,5
7	-10,2	6,9	21,6	21437	10,2	0,5

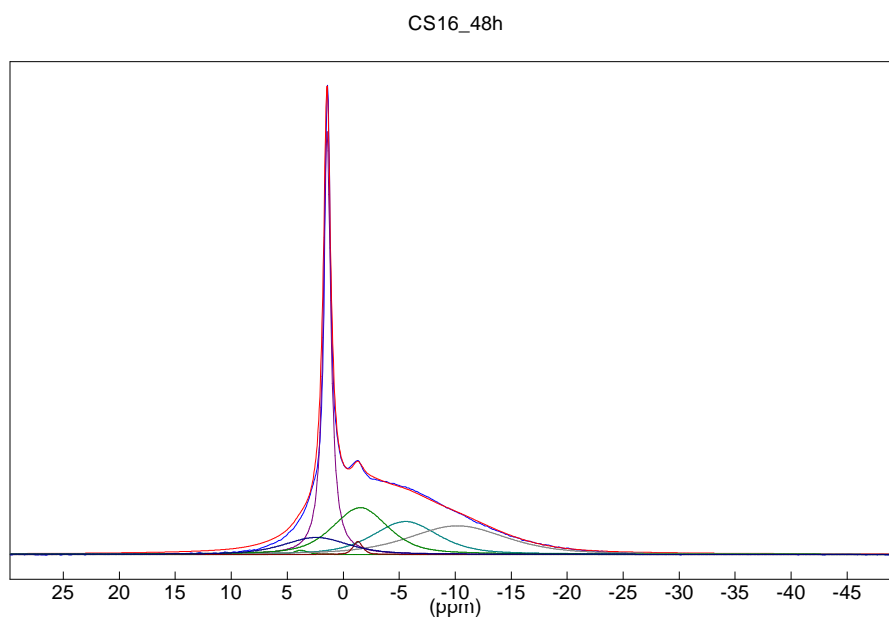


Figure 135 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 48 h

1.4. Échantillon âgé de 90 j

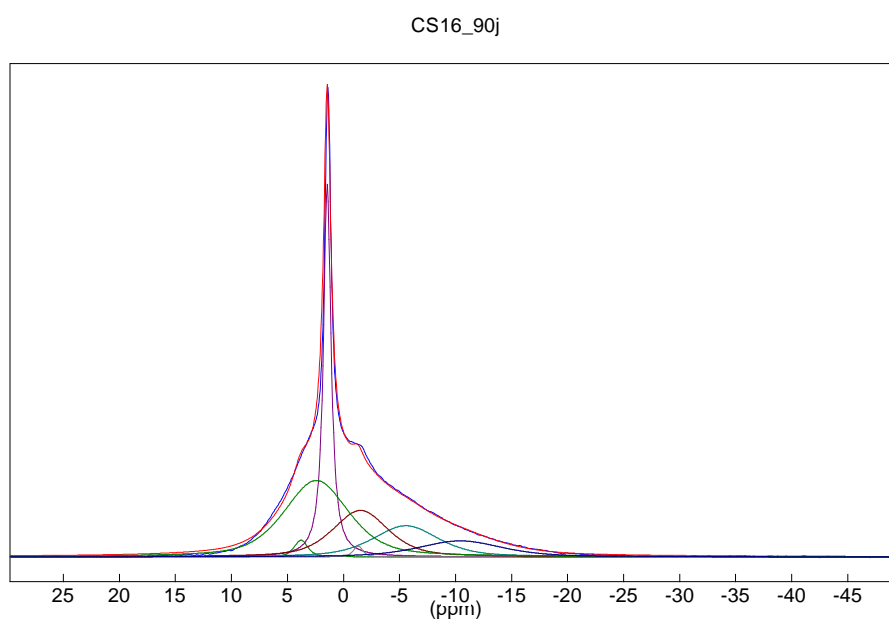


Figure 136 : Décomposition du spectre ^{31}P d'un échantillon âgé de 90 j

Tableau 73 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{31}P de l'échantillon âgé de 90 j

Raie	Position (ppm)	Amplitude	% Raie (aire)	Aire	Largeur mi-hauteur	Gauss-Lorent
1	3,8	4,0	1,6	1828	1,4	0,5
2	2,4	18,3	33,6	38333	6,8	0,5
3	1,4	89,3	23,7	27054	0,8	0,0
4	-1,3	2,6	0,7	818	1,0	0,5
5	-1,5	11,1	17,6	20074	5,8	0,5

6	-5,5	7,5	13,8	15800	6,8	0,5
7	-10,4	3,8	9,0	10257	8,7	0,5

2. Spectre OP ^{27}Al

Les pics des spectres ^{27}Al sont décomposés soit avec un modèle de Gauss-Lorentz, soit avec un modèle de Czjzek [Czjzek *et al.*, 1981], selon leur asymétrie. En effet, l'aluminium est un noyau quadrupolaire, pouvant conduire à des pics de RMN très asymétriques.

2.1. Échantillon âgé de 30 min

Tableau 74 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 30 min

Raie	Modèle pic	Position (ppm)	Amplitude	% Raie (aire)	Aire	Largeur mi-hauteur	Gauss-Lorent
1	Gaus/Lor	57,3	3,3	4,9	8416	12,7	0,5
2	Gaus/Lor	8,8	2,7	2,6	4446	8,2	0,5
3	Gaus/Lor	-14,1	110,4	92,5	157640	7,0	0,5

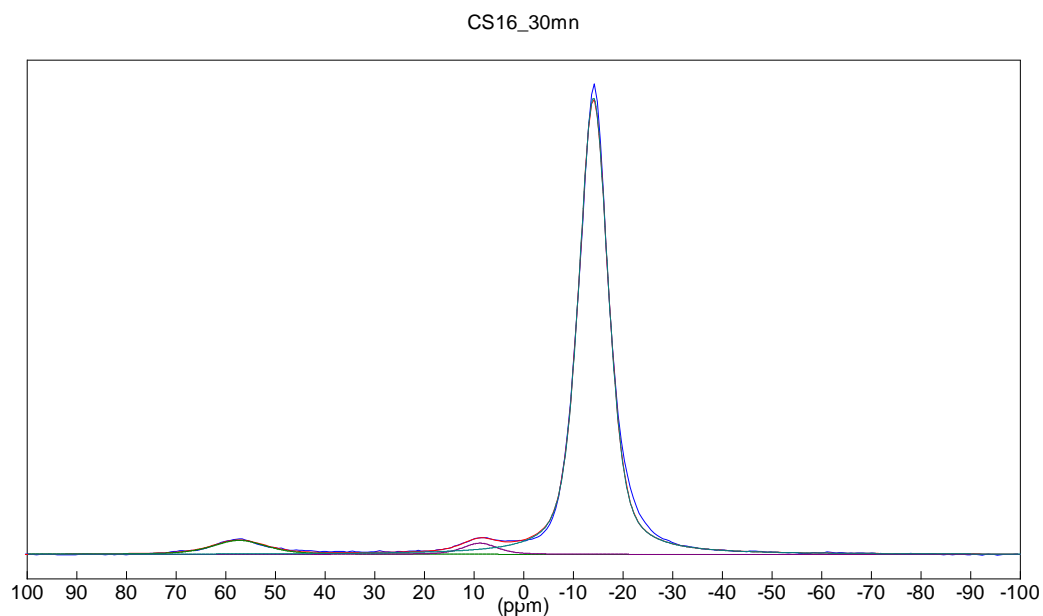


Figure 137 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 30 min

2.2. Échantillon âgé de 7 h

Tableau 75 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 7 h

Raie	Modèle pic	Position (ppm)	Amplitude	% Raie (aire)	Aire	Largeur mi-hauteur	Gauss-Lorent
1	Gaus/Lor	56,9	3,1	4,6	7585	12,3	0,5
2	Gaus/Lor	11,2	1,0	1,5	2434	12,3	0,5
3	Gaus/Lor	-14,1	109,8	93,9	154857	7,0	0,5

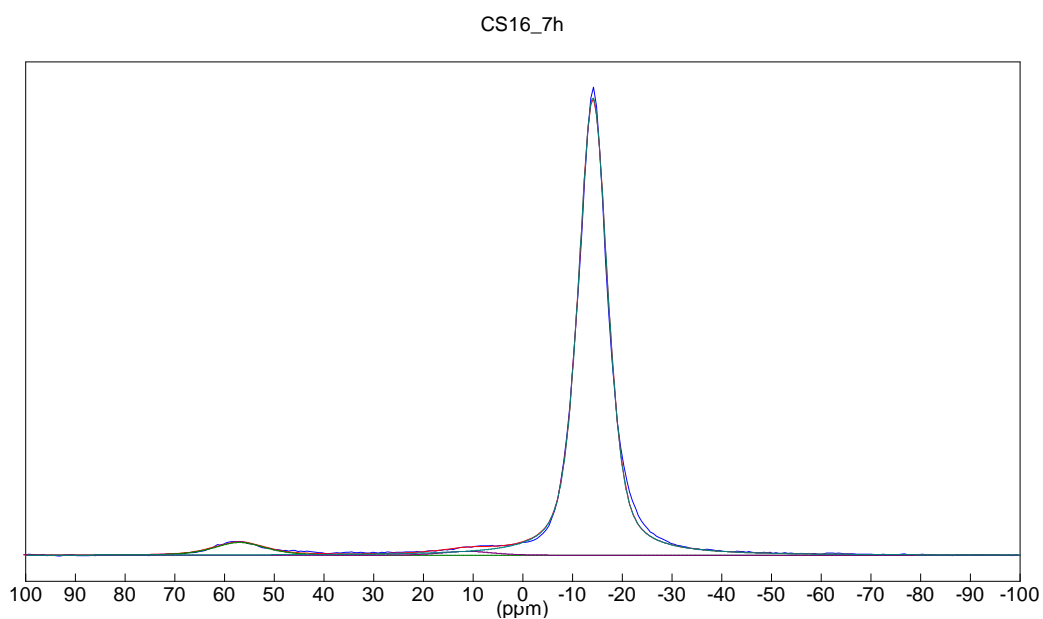


Figure 138 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 7 h

2.3. Échantillon âgé de 48 h

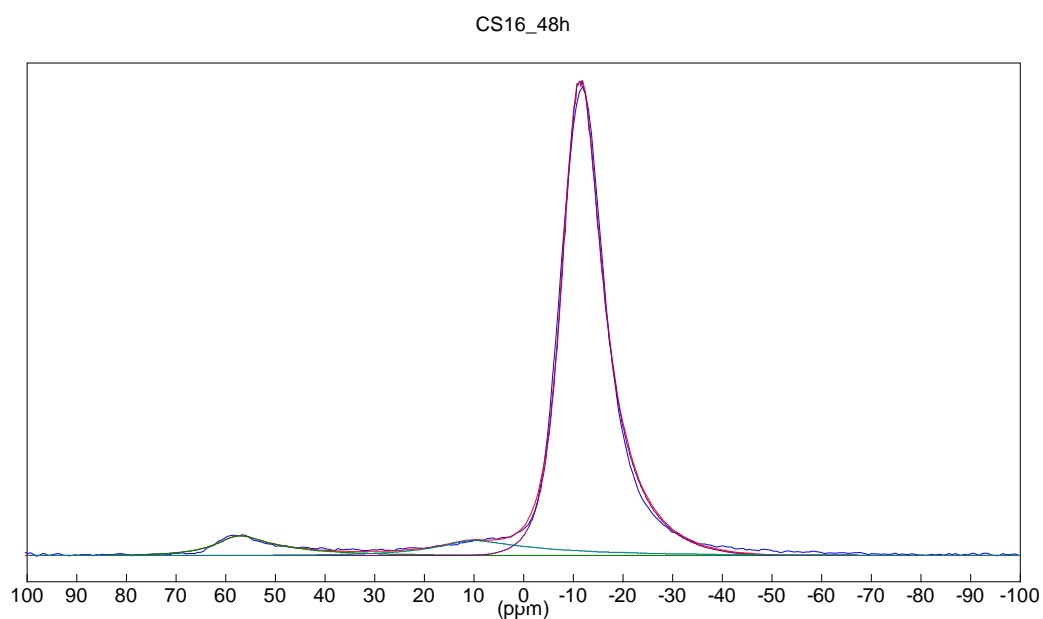


Figure 139 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 48 h

Tableau 76 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 48 h

Raie	Modèle pic	Position (ppm)	Amplitude	% Raie	Aire
1	CzSimple	57,9	40,7	5,9	14331
2	CzSimple	11,2	30,0	7,1	17354
3	CzSimple	-10,7	1196,7	87,0	211946

2.4. Échantillon âgé de 90 j

Tableau 77 : Paramètres des quatre composantes intervenant dans la décomposition du spectre ^{27}Al de l'échantillon âgé de 90 j

Raie	Modèle pic	Position (ppm)	Amplitude	% Raie	Aire
1	Q mas 1/2	63,8	37,4	11,8	39136
2	CzSimple	15,9	4,6	5,6	18605
3	Gaus/Lor	-8,7	1299,9	82,6	274168

CS16_90j

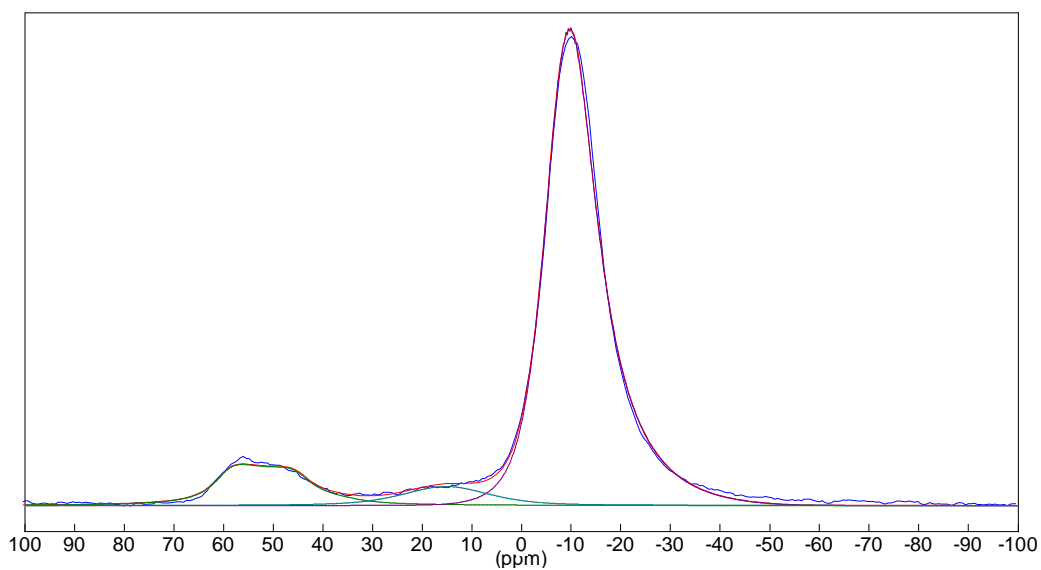


Figure 140 : Décomposition du spectre ^{27}Al d'un échantillon âgé de 90 j

ANNEXE F – Exemple de diffractogrammes simulés par la méthode de Rietveld

Cette annexe a pour but de présenter un exemple de deux diffractogrammes simulés par la méthode de Rietveld. Ainsi, sur chaque graphique sont représentés le diffractogramme expérimental, simulé, le résidu et l'indexation des différentes phases présentes.

1. Echantillon âgé de 7 heures

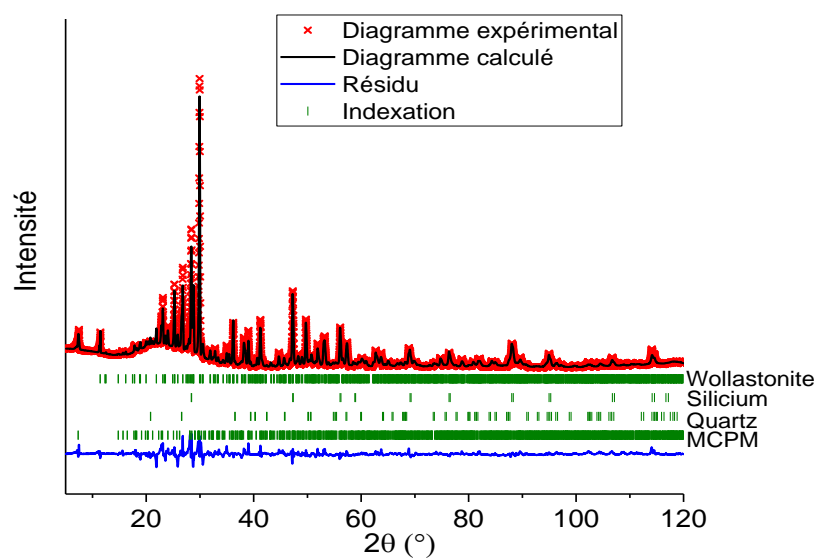


Figure 141 : Résultats de l'analyse par la méthode de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon cimentaire âgé de 7 h

2. Echantillon âgé de 48 heures

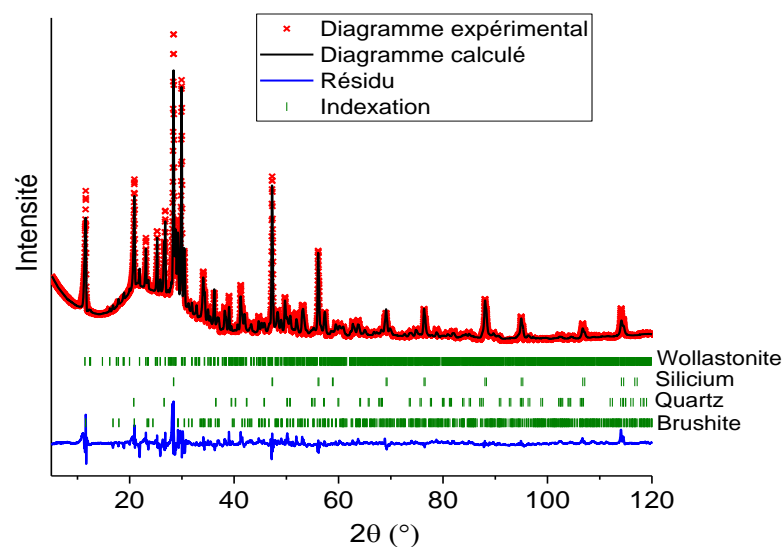


Figure 142 : Résultats de l'analyse par la méthode de Rietveld du diffractogramme de l'échantillon cimentaire âgé de 48 h

ANNEXE G – Résultats méthodologiques du plan d'expériences

Cette annexe a pour objectif de présenter le détail du traitement des réponses du plan d'expériences et de discuter de la pertinence des résultats obtenus.

1. Flux de chaleur maximal

Tableau 78 : Analyse de la variance : Flux max

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	140,93	5	28,12	701,24	< 0,01 ***
Résidus	0,24	6	0,04		
Validité	0,16	3	0,05	2,17	27,1
Erreur	0,08	3	0,02		
Total	141,18	11			

L'analyse de variance (Tableau 78) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Le Tableau 79 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 79 : Estimations et statistiques des coefficients : Flux max

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b_0	7,2		0,09	79,2	< 0,01 ***
b_1	2,0	1,0	0,08	24,8	< 0,01 ***
b_2	-4,3	1,0	0,08	-52,2	< 0,01 ***
b_{1-1}	0,3	1,1	0,12	2,7	3,75 *
b_{2-2}	1,2	1,1	0,12	10,0	< 0,01 ***
b_{1-2}	-0,5	1,0	0,10	-4,6	0.373

2. Temps au flux de chaleur maximal

L'analyse de variance (Tableau 80) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Tableau 80 : Analyse de la variance : Temps Flux max

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	895,92	5	179,18	540,81	< 0,01 ***

Résidus	1,99	6	0,33		
Validité	1,42	3	0,47	2,52	23,4
Erreur	0,56	3	0,19		
Total	897,91	11			

Le Tableau 81 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 81 : Estimations et statistiques des coefficients : Temps Flux max

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	20,8		0,26	79,2	< 0,01 ***
b ₁	-8,0	1,0	0,23	-33,9	< 0,01 ***
b ₂	8,5	1,0	0,23	36,3	< 0,01 ***
b ₁₋₁	1,2	1,1	0,35	3,3	1,61 *
b ₂₋₂	0,5	1,1	0,35	1,3	22,5
b ₁₋₂	-4,2	1,0	0,29	-14,7	< 0,01 ***

3. Chaleur cumulée maximale

Tableau 82 : Analyse de la variance : Chaleur cumulée

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	1,19E+4	5	2,39E+3	29,42	0,038 ***
Résidus	4,87E+2	6	8,12E+1		
Validité	1,86E+2	3	6,20E+1	0,62	64,9
Erreur	3,01E+2	3	1,00E+2		
Total	1,24E+4	11			

L'analyse de variance (Tableau 82) montre que l'hypothèse H₀ est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H₀' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Le Tableau 83 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 83 : Estimations et statistiques des coefficients : Chaleur cumulée

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	466,8		4,11	113,4	< 0,01 ***
b ₁	-40,2	1,0	3,68	-10,9	< 0,01 ***
b ₂	-18,3	1,0	3,68	-5,0	0,25 **
b ₁₋₁	-2,4	1,1	5,52	-0,4	68,3
b ₂₋₂	5,9	1,1	5,52	1,1	32,8
b ₁₋₂	5,6	1,0	4,51	1,2	25,7

4. % Wollastonite

Tableau 84 : Analyse de la variance : % Wollastonite

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	56,93	5	11,39	3,76	6,9
Résidus	18,15	6	3,02		
Validité	8,77	3	2,92	0,93	52,2
Erreur	9,39	3	3,13		
Total	75,09	11			

L'analyse de variance (Tableau 84) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' n'est pas réfutée (Signif régression élevé). Ainsi le modèle décrit bien les réponses mesurées expérimentalement (les résidus sont faibles par rapport à l'erreur expérimentale). En revanche, le 2nd test n'est pas validé, ce qui signifie que les variations de la réponse sur le domaine d'étude ne sont pas significatives si l'on tient compte de l'erreur expérimentale. En d'autres termes, une variation des facteurs dans le domaine d'étude n'induit pas de variation significative de la réponse.

5. % Brushite

L'analyse de variance (Tableau 85) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Tableau 85 : Analyse de la variance : % Brushite

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	515,43	5	103,09	9,76	0,76 **
Résidus	63,37	6	10,56		
Validité	16,66	3	5,55	0,36	79,0
Erreur	46,72	3	15,57		
Total	578,81	11			

Le Tableau 86 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 86 : Estimations et statistiques des coefficients : % Brushite

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b_0	46,0		1,48	31,0	< 0,01 ***
b_1	-9,2	1,0	1,33	-6,9	0,045 ***
b_2	-0,2	1,0	1,33	-0,1	91,0
b_{1-1}	-1,9	1,1	2,00	-0,9	37,7

b_{2-2}	0,15	1,1	1,99	0,2	94,3
b_{1-2}	-0,3	1,0	1,62	-0,2	86,0

6. % Amorphe

Tableau 87 : Analyse de la variance : % Amorphe – Expérience 10 désactivée

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	560,81	5	112,16	11,64	0,88 **
Résidus	48,15	5	9,63		
Validité	28,58	3	9,53	0,97	54,3
Erreur	19,57	2	9,79		
Total	608,96	10			

L'analyse de variance (Tableau 87) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Le Tableau 88 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 88 : Estimations et statistiques des coefficients : % Amorphe – Expérience 10 désactivée

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b_0	16,4		1,59	10,3	0,015 ***
b_1	9,4	1,0	1,27	7,4	0,07 ***
b_2	-1,3	1,0	1,27	-1,1	34,0
b_{1-1}	2,3	1,1	1,95	1,2	28,1
b_{2-2}	0,9	1,1	1,95	0,5	65,6
b_{1-2}	0,2	1,0	1,55	0,1	88,4

7. Rc 28 j

Tableau 89 : Analyse de la variance : Rc 28 j

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	727,12	5	145,42	8,87	0,96 **
Résidus	98,35	6	16,39		
Validité	39,43	3	13,14	0,67	62,5
Erreur	58,92	3	19,64		
Total	825,47	11			

L'analyse de variance (Tableau 89) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Le Tableau 90 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 90 : Estimations et statistiques des coefficients : Rc 28 j

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b_0	42,1		1,85	22,8	< 0,01 ***
b_1	10,7	1,0	1,65	6,4	0,07 ***
b_2	1,4	1,0	1,65	0,8	42,9
b_{1-1}	-1,0	1,1	2,48	-0,4	71,1
b_{2-2}	2,8	1,1	2,48	1,1	29,6
b_{1-2}	-1,7	1,0	2,02	-0,8	44,0

8. Taille de pores

Tableau 91 : Analyse de la variance : Rayon moyen des pores

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	590,84	5	118,17	49,69	< 0,01 ***
Résidus	14,27	6	2,38		
Validité	3,86	3	1,29	0,37	78,1
Erreur	10,40	3	3,47		
Total	605,10	11			

L'analyse de variance (Tableau 91) montre que l'hypothèse H_0 est validée (signif validité élevée) et l'hypothèse H_0' est réfutée (Signif régression très faible). Ainsi le modèle est validé et il peut être utilisé pour tracer la surface de réponses.

Le Tableau 92 donne les valeurs des estimations des coefficients du modèle utilisé, ainsi que leur écart type.

Tableau 92 : Estimations et statistiques des coefficients : Rayon moyen des pores

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b_0	48,7		0,70	69,2	< 0,01 ***
b_1	-8,9	1,0	0,63	-14,2	< 0,01 ***
b_2	3,6	1,0	0,63	5,7	0,13 **
b_{1-1}	1,7	1,1	0,94	1,8	12,0
b_{2-2}	0,8	1,1	0,94	0,9	41,3
b_{1-2}	-2,2	1,0	0,77	-2,8	3,02 *

RÉFÉRENCES

- Aberg, Brisby, Henriksson, Lindahl, Thomsen, & Engqvist, *Premixed acidic calcium phosphate cement: Characterization of strength and microstructure*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials **93B** (2010) 436-441.
- Agency, *Management of low and intermediate level radioactive wastes with regard to their chemical toxicity*, IAEA-TECDOC-1325 (2002).
- Aït-Kadi, Marchal, Choplin, Chrissemant, & Bousmina, *Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy*, The Canadian Journal of Chemical Engineering **80** (2002) 1166-1174.
- Alkhraisat, Cabrejos-Azama, Rodriguez, Jerez, & Cabarcos, *Magnesium substitution in brushite cements*, Mater Sci Eng C Mater Biol Appl **33** (2013) 475-481.
- Alkhraisat, Mariño, Rodríguez, Jerez, & Cabarcos, *Combined effect of strontium and pyrophosphate on the properties of brushite cements*, Acta Biomater **4** (2008) 664-670.
- Alkhraisat, Rueda, & López Cabarcos, *Strontium Ions Substitution in Brushite Crystals: The Role of Strontium Chloride*, Journal of Functional Biomaterials **2** (2011) 31-38.
- Allison, Brown, & Novo-Gradac. (1991). MinteqA2.
- Alrifai, Aggoun, Kadri, Kenai, & Kadri, *Paste and mortar studies on the influence of mix design parameters on autogenous shrinkage of self-compacting concrete*, Construction and Building Materials **47** (2013) 969-976.
- Alshaaer. (2006). *Optimization of properties of Inorganic Phosphate Cement (IPC) for construction and high-temperature applications*. (Doctor), Vrije Universiteit Brussel, Brussel.
- Alshaaer, Cuypers, Mosselmans, Rahier, & Wastiels, *Evaluation of a low temperature hardening Inorganic Phosphate Cement for high-temperature applications*, Cement and concrete research **41** (2011a) 38-45.
- Alshaaer, Cuypers, Rahier, & Wastiels, *Production of monetite-based Inorganic Phosphate Cement (M-IPC) using hydrothermal post curing (HTPC)*, Cement and concrete research **41** (2011b) 30-37.
- (2018). *Les déchets radioactifs*. Retrieved 13/06/2018, from <https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs>
- Arnett, & Mach, *Solvent Effects in Organic Chemistry. VIII. Acidity Function Failure in Different Aqueous Acids*, Journal of the American Chemical Society **88** (1966) 1177-1183.
- Atkins, & Glasser, *Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization*, Waste Management **12** (1992) 105-131.
- ATSDR, *Toxicological profile for strontium*, US Department of health and human services - Public Health Service (2004).
- Audubert. (1995). *Mise au point d'une matrice apatitique pour le conditionnement de l'iode 129*. Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Baes, & Mesmer, *The thermodynamic of cations hydrolysis*, American Journal of science **281** (1981) 935-962.
- Baroghel-Bouny. (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. (Docteur), École nationale des Ponts et Chaussées.
- Barre, Lepeyre, & Serve, *Etude sur le traitement chimique pour la décontamination des effluents de Fukushima*, DEN/MAR/DTCD/SPDE/LPSD/NT/2011/14 IND.A (2011).
- Beevers, *The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄.2H₂O*, Acta Crystallographica **11** (1958) 273-277.
- Bensted, & Prakosh Varma, *Studies of ettringite and its derivatives*, Cement Technology **2** (1971) 73-76.

- Bermúdez, Boltong, Driessens, & Planell, *Development of an octocalcium phosphate cement*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine **5** (1994) 144-146.
- Betts, & Posner, *Structural model for amorphous calcium phosphate*, Transactions of American Crystallographic Association **10** (1974) 73-84.
- Boanini, Gazzano, & Bigi, *Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature*, Acta Biomater **6** (2010) 1882-1894.
- Bohner, *Calcium orthophosphate in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements*, Journal of Materials Chemistry **17** (2007) 3980-3986.
- Bohner, Van Landuyt, Merkle, & Lemaitre, *Compositions effects on the pH of hydraulic calcium phosphate cement*, Journal of material science **8** (1997) 675-681.
- Boonchom, *Parallelogram-like microparticles of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) obtained by a rapid precipitation route in aqueous and acetone media*, Journal of Alloys and Compounds **482** (2009) 199-202.
- Bortun, Bortun, & Clearfield, *Evaluation of synthetic inorganic ion exchangers for cesium and strontium removal from contaminated groundwater and wastewater*, Solvent Extraction and Ion Exchange **15** (1997) 909-929.
- Boudeville, Serraj, Leloup, Margerit, Pauvert, & Terol, *Physical properties and self-setting mechanism of calcium phosphate cement from calcium bis-dihydrogenophosphate monohydrate and calcium oxide*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine **10** (1999) 99-109.
- BRGM. Thermoddem. Retrieved 29/07/2016 <http://thermoddem.brgm.fr/>
- Brown, *Octocalcium Phosphate and Hydroxyapatite: Crystal Structure of Octocalcium Phosphate*, Nature **196** (1962) 1048.
- Brown, *Crystal growth of bone mineral*, Clinical Orthopaedics and Related Research **44** (1966) 205-220.
- Brown, & Fulmer, *Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature*, Journal of american ceramic society **74** (1991) 934-940.
- Burlion, Bourgeois, & Shao, *Effects of desiccation on mechanical behaviour of concrete*, Cement and Concrete Composites **27** (2005) 367-379.
- Cama, Barberis, Botter, Cirillo, Capurro, Quarto, Scaglione, Finocchio, Mussi, & Valbusa, *Preparation and properties of macroporous brushite bone cements*, Acta Biomater **5** (2009) 2161-2168.
- Carpena, & Lacout, *Des apatites naturelles aux apatites synthétiques ; utilisation des apatites comme matrices de conditionnement de déchets nucléaires séparés*, L'actualité chimique (recherche) **2** (1997) 3-9.
- Carroll, Roberts, Criscenti, & O'Day, *Surface complexation model for strontium sorption to amorphous silica and goethite*, Geochemical Transactions **9** (2008) 2-2.
- Casey, & Bunker, *Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution*, in: Hochella & White (Eds.) Mineral-water Interface Geochemistry, Mineralogical Society of America, 1990, pp. 397-426.
- Catti, Ferraris, & Filhol, *Hydrogen bonding in the crystalline state. CaHPO_4 (monetite), P or P1 ? A novel neutron diffraction study*, Acta Crystallographica Section B **33** (1977) 1223-1229.
- Cau-Dit-Coumes. (2007). *Contribution à la formulation et à la caractérisation de matériaux cimentaires pour le conditionnement de déchets radioactifs*. Mémoire HDR.
- Cervený, Schwartz, Otegui, Colmenero, Loichen, & Westermann, *Dielectric Study of Hydration Water in Silica Nanoparticles*, Journal of physical and chemistry C **116** (2012) 24340-24349.
- Champenois. (2012). *Etude de l'hydratation de ciments sulfoalumineux par des solutions de borate de sodium - De la spéciation du bore au retard à l'hydratation*. (PhD), Université de Montpellier II, Montpellier.
- Champenois, Cau Dit Coumes, Poulesquen, Le Bescop, & Damidot, *Beneficial use of a cell coupling rheometry, conductimetry, and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement*, Rheologica Acta **52** (2013) 177-187.

- cheetham, Chan, & Eckert, *Dipolar Coupling Information in Multispin Systems: Application of a Compensated REDOR NMR Approach to Inorganic Phosphates*, Journal of Magnetic Resonance **147** (2000) 170-178.
- Cheetham, & Harding, *VPI-5: Structure refinement with single crystal synchrotron radiation diffraction data*, Zeolites **16** (1996) 245-248.
- Cherif, Mgaidi, Ammar, Vallée, & Fürst, *A new investigation of aqueous orthophosphoric acid speciation using raman spectroscopy*, Journal of Solution Chemistry **29** (2000).
- Choplin, & Marchal, *Sytemic rheology or how to extend the process viscosity concept*, in: 12th International Congress of Rheology, Quebec, Canada (1996) 665-666.
- Chow, *Development of Self-Setting Calcium Phosphate Cement*, The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan **99** (1991) 954-964.
- Chow, *Calcium Phosphate Cements: Chemistry, Properties, and Applications*, MRS Proceedings **599** (1999).
- Clearfield, *Inorganic ion exchangers, past, present, and future*, Solvent Extraction and Ion Exchange **18** (2000) 655-678.
- Colorado, Hiel, & Hahn, *Chemically bonded phosphate ceramics composites reinforced with graphite nanoplatelets*, Composites Part A **42** (2011a) 376-384.
- Colorado, Hiel, & Hahn, *Processing-structure-property relations of chemically bonded phosphate ceramic composites*, Bulletin of Material Science **34** (2011b) 785-792.
- Colorado, Hiel, Hahn, & Yang, *Wollastonite based chemically bonded phosphate ceramics composites*, in: Cuppoletti (Ed.) Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, InTech, Croatia, (2011).
- Colorado, Pleitt, Hiel, Yang, Hahn, & Castano, *Wollastonite based-Chemically Bonded Phosphate Ceramics with lead oxide contents under gamma irradiation*, Journal of Nuclear Materials **425** (2012) 197-204.
- Colorado, Wang, & Yang, *Inorganic phosphate cement fabricated with wollastonite, barium titanate, and phosphoric acid*, Cement and Concrete Composites **62** (2015) 13-21.
- Colthup, Daly, & Wiberley, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, Harcourt Brace Jovanovich, USA, 1990.
- Combes, & Rey, *Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials*, Acta Biomater **6** (2010) 3362-3378.
- Constantz, Barr, Ison, Fulmer, Baker, McKinney, Goodman, Gunasekaren, Delaney, Ross, & Poser, *Histological, Chemical, and Crystallographic Analysis of Four Calcium phosphate cements in different rabbit osseous sites*, Journal of Biomedical Materials research **43** (1998) 451-461.
- Coppens, Cau Dit Coumes, & Antonucci, *On the immobilization of NaNO₃-rich ILW-LL radioactive effluents*, in: NUWCEM 2014, Avignon, France (2014).
- Czjzek, Fink, Gotz, Schmidt, Coey, Rebouillat, & Liénard, *Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids*, Physical Review B **23** (1981) 2513-2530.
- Da Silva Aquino. (2012). Sterilization by gamma irradiation. In Adrovic (Ed.), Gamma radiation (pp. 37): In Tech.
- Damidot, Lothenbach, Herfort, & Glasser, *Thermodynamics and cement science*, Cement and concrete research **41** (2011) 679-695.
- De Bolster, Cuypers, Van Itterbeeck, Wastiels, & De Wilde, *Use of hypar-shell structures with textile reinforced cement matrix composites in lightweight constructions*, Composite Science and Technology **69** (2009) 1341-1347.
- De Maeyer, Verbeeck, & Vercruyssen, *Conversion of octacalcium phosphate in calcium phosphate cement*, Journal of Biomedical Materials research **52** (2000) 95-106.
- Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15 ed., 1999.
- Derringer, & Suich, *Simultaneous optimization of several responses variables*, Journal of quality technology **12** (1980) 214-219.
- Dorozhkin, *Calcium Orthophosphate Cements and Concretes*, Materials **2** (2009) 221-291.

- Driessens, Boltong, Bermudez, & Planell, *Formulation and setting times of some calcium orthophosphate cements: a pilot study*, *Journal of material science: Materials in medicines* **4** (1993) 503-508.
- Droesbeke, Fine, & Saporta, *Plans d'expériences : Applications à l'entreprise*, Parès, 1997.
- Elliott, *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1994.
- Elmore, Mason, & Christensen, *Activity of orthophosphoric acid in aqueous solution at 25°C from vapor pressure measurements*, *Journal of American Chemical Society* **68** (1946) 2528-2532.
- Evans, *Binding mechanisms of radionuclides to cement*, *Cement and concrete research* **38** (2008) 543-553.
- Falini, Gazzano, & Ripamonti, *Control of the architectural assembly of octacalcium phosphate crystals in denatured collagenous matrices*, *Journal of Material chemistry* **10** (2000) 535-538.
- Fernandez, Gil, Ginebra, Driessens, Planell, & Best, *Calcium phosphate bone cement for clinical applications - Part I - Solution chemistry*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **10** (1999a) 167-176.
- Fernandez, Gil, Ginebra, Driessens, Planell, & Best, *Calcium phosphate bone cement for clinical applications - Part II - Precipitate formation during setting reactions*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **10** (1999b) 177-183.
- Fernandez, Ginebra, Bermudez, Boltong, Driessens, & Planell, *Dimensional and thermal behaviour of calcium phosphate cements during setting compared to PMMA bone cements*, *Journal of materials science letters* **14** (1995) 4-5.
- Fournier, & Berube, *Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications*, *Canadian Journal of Civil Engineering* **24** (2000) 167-191.
- Frontera, & Rodríguez-Carvajal, *FullProf as a new tool for flipping ratio analysis*, *Physica B: Condensed Matter* **335** (2003) 219-222.
- Frost, & Palmer, *Thermal stability of the 'cave' mineral brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Mechanism of formation and decomposition*, *Thermochimica Acta* **521** (2011) 14-17.
- Fujishiro, Mizutani, Uchida, & Sato, *Preparation and compressive strength of calcium phosphate based cement dispersed with polycrystalline Ceria doped tetragonal zirconia*, *British Ceramic Transactions* **98** (1999) 141-145.
- Fulmer, Martin, & Brown, *Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **3** (1992) 299-305.
- Gaboriaud, Nonat, Chaumont, & Craievich, *Aggregation Processes and Formation of Silico-calc-alkaline Gels under High Ionic Strength*, *Journal of Colloid and Interface Science* **253** (2002) 140-149.
- Gallé, *Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying*, *Cement and concrete research* **31** (2001) 1467-1477.
- Ginebra, Boltong, Fernandez, Planell, & Driessens, *Effect of various additives and temperature on some properties of apatitic calcium phosphate cement*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **6** (1995) 612-616.
- Glasser, *Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation*, *Journal of hazardous materials* **52** (1997) 151-170.
- Gorst, Perrie, Gbureck, Hutton, Hofmann, Grover, & Barralet, *Effects of fibre reinforcement on the mechanical properties of brushite cement*, *Acta Biomater* **2** (2006) 95-102.
- Grover, Gbureck, Wright, Tremayne, & Barralet, *Biologically mediated resorption of brushite cement in vitro*, *Biomaterials* **27** (2006) 2178-2185.
- Grover, Knowles, Fleming, & Barralet, *In vitro ageing of brushite calcium phosphate cement*, *Biomaterials* **24** (2003) 4133-4141.
- Guerra-López, Güida, Ramos, & Punte, *The influence of Ni(II) on brushite structure stabilization*, *Journal of Molecular Structure* **1137** (2017) 720-724.

- Guerry, Smith, & Brown, *³¹P MAS Refocused INADEQUATE Spin–Echo (REINE) NMR Spectroscopy: Revealing J Coupling and Chemical Shift Two-Dimensional Correlations in Disordered Solids*, Journal of the American Chemical Society **131** (2009) 11861-11874.
- Guevar. (2017). *Etude du couplage échange d'ions - coprécipitation avec des sorbants minéraux au Ba : application à la décontamination sélective en ⁹⁰Sr d'effluents liquides radioactifs*. (Thèse), Université de Montpellier, Montpellier.
- Gullion, *Rotational-Echo, Double-Resonance NMR*, in: Webb (Ed.) Modern Magnetic Resonance, Springer, 2008, pp. 713-718.
- Hammett, *The theory of acidity*, Journal of American Chemical Society **50** (1928) 2666-2673.
- Hancock, *Note technique CEA/DEN - STEMA : livre de procédé de cimentation des boues de coprécipitation produites par la STEL*, CEA Marcoule (2014).
- Heibronner, & Weber, *Die Hammett'sche Säurefunktion des Systems Phosphorsäure/Wasser*, Helvetica Chimica Acta **32** (1949) 1513-1517.
- Helgeson, *Thermodynamics of complex formation in aqueous solution at elevated temperatures and pressures*, American Journal of science (1967) 729-804.
- Helgeson, Delany, Nesbitt, & Bird, *Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock Forming Minerals*, Amer. J. Sci. **278A** (1978) 1-229.
- Hofmann, Mohammed, Perrie, Gbureck, & Barralet, *High-strength resorbable brushite bone cement with controlled drug-releasing capabilities*, Acta Biomater **5** (2009) 43-49.
- Huseynov, *Thermogravimetric and differential thermal analysis of nano SiO₂ - H₂O systems*, the journal of the International Association of Physics Students (2013).
- Iijima, & Moradian-Oldak, *Control of octacalcium phosphate and apatite crystal growth by amelogenin matrices*, Journal of Material chemistry **14** (2004) 2189-2199.
- Ioiteșcu, Vlase, Vlase, & Doca, *Kinetics of decomposition of different acid calcium phosphates*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **88** (2007) 121-125.
- Jabri, Mejdoubi, El Gadi, & Hammouti, *Optimisation of hardness and setting time of dental zinc phosphate cement using a design of experiments*, Arabian Journal of Chemistry **5** (2012) 347-351.
- Janot, & Ilschner, *Biocéramiques et biociments résorbables pour le comblement osseux*, in: Traité des matériaux : Matériaux émergents, Presses polytechniques et universitaires Romanes, 2001.
- Lahalle. (2016). *Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens*. (PhD), Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon.
- Lee, & Stewart, *H₀ acidity functions for nitric and phosphoric acid solutions containing added sodium perchlorate*, Canadian Journal of Chemistry **42** (1964) 486-489.
- Legrand, Sfihi, Lequeux, & Lemaitre, *³¹P Solid-State NMR study of the chemical setting process of a dual-paste injectable brushite cements*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials **91** (2009) 46-54.
- Li, Le Bescop, & Moranville, *Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U phase in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄*, Cement and concrete research **26** (1996) 195-201.
- Lian-Ming, & Francis, *Adsorption aspects théoriques*, Techniques de l'ingénieur opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, base documentaire: TIB332DUO (2003).
- Lilley, Gbureck, Knowles, Farrar, & Barralet, *Cement from magnesium substituted hydroxyapatite*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine **16** (2005) 455-460.
- Louis, & Bessière, *Étude physico-chimique des solutions concentrées en acide phosphorique par voie électrochimique. Propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices*, Canadian Journal of Chemistry **63** (1984).
- Lundager Madsen, *Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite (CaHPO₄, 2H₂O) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite*, Journal of Crystal Growth **310** (2008) 2602-2612.
- MacKenzie, & Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, 1 ed., Pergamon, 2002.

- MacLennan, & Beevers, *The Crystal Structure of Monocalcium Phosphate Monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , Acta Crystallography **9** (1956) 187-190.
- Marinin, & Brown, *Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters*, Waste Management **20** (2000) 545-553.
- Massiot, Fayon, Capron, King, Le Calvé, Alonso, Durand, Bujoli, Gan, & Hoatson, *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*, Magnetic Resonance in Chemistry **40** (2001) 70-76.
- Merceille. (2012). *Etude d'échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination liquide en strontium*. (Thèse), Université de Montpellier.
- Mhla, & Koutsoukos, *Heterogeneous crystallization of calcium hydrogen phosphate anhydrous (monetite)*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **513** (2017) 125-135.
- EarthMagazine, (2014). *Mineral Resource of the Month: Wollastonite*. Retrieved 20/03/2018, from <https://www.earthmagazine.org/article/mineral-resource-month-wollastonite>
- Mirtchi, Lemaitre, & Munting, *Calcium phosphate cement: study of the beta-tricalcium phosphate-dicalcium phosphate - calcite cements*, Biomaterials **11** (1990) 83-88.
- Monma, *Preparation of Octacalcium Phosphate by the Hydrolysis of Alpha-Tricalcium Phosphate*, Journal of Materials Science **15** (1980) 2428-2434.
- Monma, & Kanazawa, *The hydration of alpha-tricalcium phosphate* Journal of ceramic society japan **84** (1976) 209-213.
- Monma, Makishima, Mitomo, & Ikegami, *Hydraulic Properties of the Tricalcium Phosphate-Dicalcium Phosphate Mixture*, Journal of the Ceramic Society of Japan **96** (1988) 878-880.
- Mosselmans, Biesemans, Willem, Wastiels, Leermakers, Rahier, Brughmans, & Van Mele, *Thermal hardening and structure of a phosphorus containing cementitious model material*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **88** (2007) 723-729.
- Nasri, El Feki, Sharrock, Fiallo, & Nzihou, *Spray-Dried Monocalcium Phosphate Monohydrate for Soluble Phosphate Fertilizer*, Industrial & Engineering Chemistry Research **54** (2015) 8043-8047.
- Neira, Kolen'ko, Lebedev, Van Tendeloo, Gupta, Guitián, & Yoshimura, *An Effective Morphology Control of Hydroxyapatite Crystals via Hydrothermal Synthesis*, Crystal Growth & Design **9** (2009) 466-474.
- O'Neill, Prosser, Richards, & Wilson, *NMR spectroscopy of dental materials. I. ^{31}P studies on phosphate-bonded cement liquids*, Journal of Biomedical Materials research **16** (1982) 39-49.
- Ohashi, *Polysynthetically-twinned structures of enstatite and wollastonite Sample: WO2M*, Physics and Chemistry of Minerals **10** (1984) 217-229.
- Okada, & Matsumoto, *Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications*, Japanese Dental Science Review **51** (2015) 85-95.
- Okamoto, & Hidaka, *Studies on calcium phosphate precipitation - effect of metal ions used in dental materials*, Journal of Biomedical Materials research **28** (1994) 1403-1410.
- Older, *Special inorganics cements*, Taylor & Francis group, New York, 2000.
- Paul, & Long, *H_0 and related indicator acidity function*, Chem Rev **57** (1957) 1-47.
- Pina, Vieira, Rego, Torres, da Cruz e Silva, da Cruz e Silva, & Ferreira, *Biological responses of brushite-forming Zn and ZnSr substituted European cells and materials* **20** (2010) 162-177.
- Pors Nielsen, *The biological role of strontium*, Bone **35** (2004) 583-588.
- Rey, Frèche, Heughebaert, Heughebaert, Lacout, Lebugle, Szilagyi, & Vignoles, *Apatite Chemistry in Biomaterial Preparation, Shaping and Biological Behaviour*, in: Bioceramics, Butterworth-Heinemann, 1991, pp. 57-64.
- Ricaurte Ortega. (2009). *Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz*. (Thèse), Université de Nantes.
- Ropp, Aia, Hoffman, Veleker, & Mooney, *X-Ray Powder Diffraction Patterns of Strontium Phosphates*, Analytical Chemistry **31** (1959) 1163-1166.

- Rouquerol, Avnir, Fairbridge, Everett, Haynes, Pernicone, Ramsay, Sing, & Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry **66** (1994) 1739-1758.
- Sainz-Díaz, Villacampa, & Otálora. (2004). Crystallographic properties of the calcium phosphate mineral, brushite, by means of First Principles calculations *American mineralogist* (Vol. 89, pp. 307).
- Semler, *Lime silico phosphate ceramics*, The united state department of transportation, Washington DC, USA, 3,804,661 (1974) 6.
- SFEN, *Fukushima 2017 - Etat des lieux et perspectives*, Paris (2017).
- Shorr, & Carter, *The usefulness of strontium as an adjuvant to calcium in the remineralization of the skeleton in man*, Bulletin of the Hospital for Joint Diseases **1** (1952) 59-66.
- Slater, *Atomic Radii in Crystals*, J Chem Phys **41** (1964) 3199-3204.
- Stamoulis, Assimakopoulos, G Ioannides, Johnson, & N Soucacos, *Strontium-90 concentration measurements in human bones and teeth in Greece*, 1999.
- Stumm, & Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, 3 ed., Wiley, 1996.
- Sudarsanan, & Young, *Significant precision in crystal structural details: Holly Springs hydroxyapatite Locality: Holly Springs*, Acta Crystallographica, Section B **25** (1969) 1534-1543.
- Takagi, Chow, & Ishikawa, *Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements*, Biomaterials **19** (1998) 1593-1599.
- Taylor, *Cement Chemistry*, 2 ed., Thomas Telford, London, 1997.
- Toshima, Hamai, Tafu, Takemura, Fujita, Chohji, Tanda, Li, & Qin, *Morphology control of brushite prepared by aqueous solution synthesis*, Journal of Asian Ceramic Societies **2** (2014) 52-56.
- Treboux, Layrolle, Kanzaki, Onuma, & Ito, *Symmetry of Posner's Cluster*, Journal of the American Chemical Society **122** (2000) 8323-8324.
- Tricot, Doumert, Revel, Bria, Trebosc, & Vezin, *Non-homogeneous distribution of Al³⁺ in doped phosphate glasses revealed by ²⁷Al/³¹P solid state NMR*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance **84** (2017) 137-142.
- Trombe. (1972). *Contribution à l'étude de la décomposition et de réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatée ou fluorées*. (Thèse de doctorat), Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Tseng, Zhan, Lin, Mou, & Chan, *High resolution ³¹P NMR study of octacalcium phosphate*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance **26** (2004) 99-104.
- Van der Lee, *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*, in: LHM/RD/98/39 (Ed.), (1998).
- Vereecke, & Lemaître, *Calculation of the solubility diagrams in the system Ca(OH)₂-H₃PO₄-KOH-HNO₃-CO₂-H₂O*, Journal of Crystal Growth **104** (1990) 820-832.
- Videau, & Le Flem, *Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (2010).
- Vieillard, & Tardy, *Thermochemical Properties of Phosphates*, (1984) 171-198.
- Vinnick, *Acidity functions of aqueous solutions of strong acids*, Russian Chemical Review **35** (1966) 802-817.
- Wagh. (2004). *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty first century materials with diverse applications* Hurtz (Ed.) (pp. 108).
- Wagh, Jeong, Lohan, & Elisabeth, *Chemically bonded phospho-silicate ceramics*, The University of Chicago, USA, US 6,518,212 B1 (2003) 12.
- Wang, Ochs, Mallants, Vielle-Petit, Martens, Jacques, De Cannière, Berry, & Leterme, *A new radionuclide sorption database for benchmark cement accounting for geochemical evolution of cement*, in: Bart, Frizon, Cau-Dit-Coumes & Lorente (Eds.) Cement based materials for nuclear waste storage, Springer, 2013.
- Weber, Ewing, & Meldrum, *The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides*, Journal of Nuclear Materials **250** (1997) 147-155.

- White, & Culver, *Encyclopedia of caves*, second ed., Elsevier, USA, 2012.
- Wilson, & Nicholson, *Acid-base cements: Their biomedical and industrial applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- Wolery, *A software package for geochemical modelling of aqueous systems. Package overview and installation guide. Technical report*, in: I (Ed.), Lawrence Livermore National Laboratory, (1992).
- Wu, & Gu, *Inorganic resins composition, their preparation and use thereof*, Vrije Universiteit Brussel, Belgium, EP 0 861 216 B1 (2000) 15.
- Xing, Vecitis, & Senesi, *Engineered Nanoparticles and the Environment: Biophysicochemical Processes and Toxicity*, 2016.
- Yates, & Sylvester, *Sodium nanotitanate: a highly selective inorganic ion exchangers for strontium*, *Separation Science and Technology* **36** (2001) 867-883.
- Yurtdas, Burlion, & Skoczylas, *Experimental characterisation of the drying effect on uniaxial mechanical behaviour of mortar*, *Materials and Structures* **37** (2004) 170-176.
- Zhang, & Scherer, *Comparison of methods for arresting hydration of cement*, *Cement and concrete research* **41** (2011) 1024-1036.

RESUME

Ce travail vise à étudier l'hydratation et les propriétés des ciments brushitiques à base de wollastonite dans la perspective d'une application au traitement et au conditionnement de déchets radioactifs de faible ou moyenne activité acides et/ou contaminés en strontium. Une étude des processus conduisant à la prise et au durcissement d'un ciment commercial est d'abord menée. L'influence de la composition de la solution de gâchage sur les réactions mises en jeu est ensuite précisée. Enfin, une première évaluation du potentiel de ce matériau pour la décontamination ou l'immobilisation d'effluents aqueux contaminés en strontium est réalisée.

Les pâtes de ciment brushitique à base de wollastonite sont préparées à partir de wollastonite broyée et d'une solution d'acide phosphorique concentrée contenant des cations métalliques (Zn^{2+} et Al^{3+}) ainsi que du borax. La wollastonite réagit selon un processus de dissolution/précipitation qui conduit à la formation de brushite, de silice amorphe et d'un aluminophosphate de calcium et de zinc amorphe dont la structure a été caractérisée par RMN-MAS du ^{31}P et ^{27}Al . La précipitation de brushite est précédée par la formation transitoire de phosphate monocalcique monohydraté. La simulation thermodynamique à l'aide d'un code de spéciation géochimique de la réaction de la wollastonite avec une solution d'acide phosphorique reproduit bien la séquence de précipitation des phases cristallines observée expérimentalement.

Il apparaît que la concentration optimale de l'acide phosphorique dans la solution de gâchage est comprise entre 9 et 10 mol.L⁻¹. Le bore retarde la prise du ciment tandis que le zinc l'accélère. L'ajout d'aluminium, qui permet la précipitation massive d'aluminophosphate de calcium amorphe, s'avère nécessaire pour obtenir un matériau avec de bonnes performances mécaniques. Une étude de surfaces de réponses par plan d'expériences, suivie d'une optimisation multicritères, a permis d'identifier un domaine de compositions de solutions de gâchage conduisant à un matériau possédant les propriétés recherchées (en terme de temps de prise, auto-échauffement et résistance mécanique) pour une matrice de conditionnement de déchets.

Une étude cristallographique montre par ailleurs que la brushite peut incorporer au moins 30 % (mol/mol) de strontium en substitution du calcium dans sa structure. Des essais de piégeage du strontium par une pâte de ciment broyée, menés en suspension diluée, conduisent à une isotherme de sorption de type S, témoignant de l'existence de plusieurs mécanismes de rétention. Enfin, un essai de lixiviation sur un monolithe contenant du strontium révèle le bon confinement de ce dernier, avec un coefficient de rétention Rd plus de 100 fois supérieur à celui obtenu avec une pâte de ciment Portland.

Mots clés : ciment brushitique, wollastonite, phosphates de calcium, réactivité, strontium

ABSTRACT

This work aims at studying the hydration process and the properties of wollastonite-based brushite cements. These binders may indeed offer new prospects for the treatment or conditioning of low- or intermediate-level radioactive wastes characterized by a strong acidity and/or a contamination by strontium. First, a study of the hydration process is carried out with a commercial cement. Then, the influence of the mixing solution composition on the setting and hardening process is determined. Finally, a first assessment of the potential of this material for the decontamination and immobilization of strontium-containing aqueous effluents is performed.

Wollastonite-based brushite cement pastes are prepared by mixing ground wollastonite and a phosphoric acid solution containing metallic cations (Al^{3+} and Zn^{2+}) and borax. Wollastonite reacts through a dissolution/precipitation process, which leads to the formation of brushite, amorphous silica and amorphous zinc and calcium aluminophosphate whose structure has been investigated by ^{31}P and ^{27}Al MAS-NMR. The brushite precipitation is preceded by the transient formation of monophosphate calcium monohydrate. The thermodynamic simulation of the wollastonite reaction with a phosphoric acid solution, using a geochemical speciation code, fairly well reproduces the precipitation sequence of crystalline phases observed experimentally.

It appears that the optimum phosphoric acid concentration in the mixing solution is comprised between 9 and 10 mol.L⁻¹. Boron retards the cement setting whereas zinc accelerates it. The addition of aluminium, which leads to the massive precipitation of a morphous calcium aluminophosphate, is proved to be necessary to obtain a material with high mechanical strength. Thanks to response surface methodology and multi-criteria optimization, a composition domain of the mixing solution is pointed out, leading to a material with good properties (in terms of setting time, self-heating and mechanical strength) for waste conditioning.

A crystallographic study also shows that brushite is able to incorporate at least 30 % (mol/mol) of strontium in substitution for calcium in its structure. Strontium retention tests by a ground cement paste in diluted suspension lead to a type S sorption isotherm, meaning that several retention mechanisms are involved. Finally, a leaching experiment performed on a cement monolith containing strontium shows that this species is well confined within the cement matrix, with a retention coefficient at least two orders of magnitude higher than that of a Portland cement paste.

Keywords: brushite cement, wollastonite, calcium phosphates, reactivity, strontium