



**HAL**  
open science

# Formulation et caractérisation de mortiers fluides pour le conditionnement de déchets tritiés

Oriane Farcy

► **To cite this version:**

Oriane Farcy. Formulation et caractérisation de mortiers fluides pour le conditionnement de déchets tritiés. Matériaux. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONTTS107 . tel-03329659

**HAL Id: tel-03329659**

**<https://theses.hal.science/tel-03329659v1>**

Submitted on 31 Aug 2021

**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

## Formulation et caractérisation de mortiers fluides pour le conditionnement de déchets tritiés

Présentée par Oriane FARCY  
Le 3 décembre 2020

Sous la direction de Céline CAU-DIT-COUMES  
Devant le jury composé de

Mme Sandrine GAUFFINET, Professeur des Universités, Université de Bourgogne

Mme Agnès SMITH, Professeur des Universités, ENSCI Limoges

Mr Nicolas DACHEUX, Professeur des Universités, Université de Montpellier

Mr Pierre HENOCQ, Chef de Projet, ANDRA

Mr Jean-Baptiste CHAMPENOIS, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule

Mme Céline Cau-Dit-Coumes, Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Marcoule

Mr Christian LATGE, Ingénieur-Chercheur, CEA Cadarache

Mr Adel MESBAH, Chargé de recherche CNRS, ICSM

Rapportrice

Rapportrice

Président du jury

Examineur

Encadrant

Directrice de thèse

Invité

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## Résumé

Cette thèse s'inscrit dans un projet visant à formuler et caractériser des mortiers fluides utilisables pour immobiliser des déchets tritiés qui seront produits dans l'installation de fusion nucléaire ITER. L'objectif est d'incorporer dans la matrice cimentaire un piègeur minéral de type  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  qui permettra de limiter les rejets gazeux tritiés des colis cimentés.

L'efficacité du piégeage diminuant en environnement humide, l'approche retenue dans ce travail est de formuler des liants à forte demande chimique en eau devant permettre, par les seules réactions d'hydratation, d'atteindre une faible hygrométrie résiduelle au sein de la matrice cimentaire. Deux liants sont ainsi proposés. Le premier est un ciment phospho-magnésien constitué d'oxyde de magnésium (MgO) et de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) en proportions équimolaires. Le second est un ciment sulfo-alumineux, constitué de 80% de clinker riche en ye'elimite et de 20% d'anhydrite, dont la composition a été optimisée en couplant des approches thermodynamique et cinétique. Les résultats obtenus montrent en effet que la composition chimique initiale du liant n'est pas le seul facteur à influencer sur l'assemblage minéralogique formé au cours de l'hydratation et sur les propriétés du matériau obtenu. La cinétique de dissolution de la source de sulfate de calcium joue également un rôle important : elle affecte notamment la fraction d'eau liée au sein des hydrates et la stabilité volumique du matériau à l'état durci.

Le piègeur influence de façon différente l'hydratation des deux liants : introduit à hauteur de 10% de la masse totale des matériaux, il tend à accélérer l'hydratation du ciment phospho-magnésien, mais à retarder celle du ciment sulfo-alumineux. Dans les deux cas, une réactivité de surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  est mise en évidence. Un premier modèle de complexation de surface à deux sites est proposé pour décrire l'ionisation de la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  en fonction du pH. La déstabilisation partielle ou totale du carbonate d'argent est également mise en évidence en fonction de l'environnement chimique imposé par la matrice cimentaire.

L'influence de cette dernière sur le piégeage du dihydrogène, utilisé comme simulant du tritium, par le piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est enfin abordée. Des matériaux (pâtes ou mortiers) incorporant 10% en masse de piègeur ou de  $\gamma\text{-MnO}_2$  (utilisé comme référence car possédant une distribution granulaire similaire à celle du piègeur, mais sans propriété de piégeage de  $\text{H}_2$ , HT ou  $\text{T}_2$ ) sont élaborés à partir des deux liants étudiés. De façon à simuler le relâchement progressif de tritium gazeux par le déchet dans la matrice cimentaire, deux approches sont mises en œuvre :

- l'enrobage d'aluminium métallique dont la corrosion par la solution interstitielle conduit à la production de dihydrogène ;
- l'irradiation gamma externe des matériaux qui s'accompagne également de la production de dihydrogène par suite de la radiolyse de l'eau présente dans les éprouvettes cimentaires.

Une forte réduction des émanations de dihydrogène est systématiquement observée en présence de piègeur.

**Mots-clés :** tritium/dihydrogène, piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , ciment phospho-magnésien, ciment sulfo-alumineux, hydratation

## Summary

This thesis aims at designing and characterizing fluid mortars for the immobilization of tritiated wastes which will be produced by the ITER experimental fusion facility. The goal is to incorporate a  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  oxide getter in the cement matrix. This getter will limit the outgassing of tritium from the cemented waste packages.

Since the getter loses some of its efficiency when it is in a wet environment, the approach adopted in this work is to design binders that have a high chemical water demand, leading to significant desaturation of the pore network through the hydration reactions. Two binders are therefore proposed. The first one is a magnesium potassium phosphate cement composed of magnesium oxide (MgO) and potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) in equimolar proportions. The second one is a calcium sulfoaluminate cement, comprising 80 wt.% ye'elimite-rich clinker and 20 wt.% anhydrite, whose composition has been optimized through thermodynamic and kinetic approaches. Indeed, the results obtained show that the chemical composition of the binder is not the only factor to have an influence on the mineralogical assembly formed during hydration and on the properties of the material obtained. The dissolution rate of the calcium sulfate source also plays an important role: it affects the quantity of bound water to the hydrates and the volume stability of the material in the hardened state.

The getter influences the hydration of the two binders in different ways: incorporated at 10 wt.% of the total mass of the material, it tends to accelerate the hydration of the magnesium potassium phosphate cement while delaying the hydration of the calcium sulfoaluminate cement. In both cases, a surface reactivity of  $\gamma\text{-MnO}_2$  is highlighted. A two-site species model is proposed to describe the ionization of the  $\gamma\text{-MnO}_2$  surface as a function of pH. The partial or total destabilization of silver carbonate is also highlighted in relation to the chemical environment imposed by the matrix.

The influence of the latter on the trapping of dihydrogen, used as a simulant of tritium, by the  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  getter is finally investigated. Some materials (pastes or mortars) incorporating 10 wt.% of getter or  $\gamma\text{-MnO}_2$  (used as a reference because it has a similar particle size distribution to that of the getter, but without the trapping properties of  $\text{H}_2$ , HT or  $\text{T}_2$ ) are designed from the two studied binders. To mimic the progressive release of gaseous tritium by the waste encapsulated in the matrix, two techniques are used:

- the encapsulation of metallic aluminum, whose corrosion by the interstitial solution leads to the production of dihydrogen,
- the external gamma irradiation of the material, which is accompanied by the production of dihydrogen caused by the radiolysis of water present in the cement matrix.

The outgassing of dihydrogen is systematically strongly reduced in the presence of getter.

**Key words:** tritium/dihydrogen,  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  getter, magnesium potassium phosphate cement, calcium sulfoaluminate cement, hydration





# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'étude des Ciments et des Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) du CEA de Marcoule.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse. Je remercie plus particulièrement mes deux rapportrices, Agnès Smith et Sandrine Gauffinet, pour le temps consacré à l'évaluation de ce mémoire de thèse.

Je remercie sincèrement ma directrice de thèse, Céline Cau-Dit-Coumes, pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et son aide au cours de ce travail.

Je tiens également à remercier mes encadrants, Jean-Baptiste Champenois et Adel Mesbah, pour leurs conseils, leurs expertises et leurs disponibilités pour répondre à mes différentes interrogations au cours de ce travail.

Je remercie également tous les acteurs du projet MACH<sup>3</sup> dans lequel s'est inscrite cette thèse : Murielle Rivenet et Victor Duffort de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), Catherine Davy et Sandy Lanier de l'école Centrale de Lille, Robert Mandoki et Pierre HENOCQ de l'Agence National pour la gestion des Déchets Radioactif (ANDRA), David Lambertin du CEA de Marcoule, Adrien Chassery et Stephen Parraud du CEA Cadarache. Je tiens à les remercier pour les échanges que l'on a pu avoir au cours des différentes réunions de projet et qui ont ainsi permis l'aboutissement de ce travail.

Je souhaiterai également remercier Cyrille Mercier de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC) pour les analyses RMN qu'elle a réalisés au cours de ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du LCBC pour ces trois années passées ensemble et les différents moments de convivialité que l'on a pu partagé. Je souhaiterai plus particulièrement remercier :

Stéphane Perrin, chef de laboratoire du LCBC, qui m'a accueillie au sein de son équipe.

Pascal Antonucci, qui a été d'une grande aide tout au long de cette thèse aussi bien d'un point de vue professionnel que personnel. Merci à toi, pour ta patience et ta gentillesse au cours de ces trois années et demi (avec le stage avant). Je te remercie d'avoir pris le temps de m'épauler dans mes premières manips et de m'avoir conseillé tout au long de cette thèse. Je te remercie également pour les échanges un plus personnel sur la course à pied, mais également pour toutes tes questions qui ont menés à des débats philosophiques, du genre « qu'est-ce que tu penses du dialogue au sein du couple ? ». On n'aura peut-être pas marché sur la lune mais en tout cas on aura bien rigolé durant ces trois années ensemble.

Tous les techniciens et techniciennes avec qui j'ai pu travailler. Jennifer, merci pour ton aide avec la chromatographie gazeuse, mais également pour tes encouragements et ton écoute au cours de ces trois années. Géraldine et Maryline, merci pour votre aide avec la micro-GC. Karine, merci pour ton aide avec la chromatographie ionique. Adrien, merci à toi pour les différentes analyses BET que tu as pu faire. Mais également merci à David R., Thomas et Arnaud L. Je tiens à tous vous remercier pour la bonne humeur et les bons moments que l'on a pu partager ensemble.

Les différents ingénieurs avec qui j'ai pu échanger. David L., merci pour ton écoute, tes conseils et ton soutien au cours de ces trois années et demi. Véronique, merci de ton aide pour les différentes irradiations que j'ai pu réaliser au cours de ce travail. David C., merci pour les échanges que l'on a pu avoir au cours de ces trois années.

Tous mes collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai connu : Priscillia, Svetlana, Clément, Chengying, Julien, Donatien, Mathieu, Birsen, Jihane, Alexis, Georges. Merci à vous, pour les bons moments passés ensemble. Une pensée spéciale pour mes co-bureaux : Pauline et Nicolas qui ont été d'un soutien inébranlable pendant ces trois ans et qui sont maintenant devenus des amis. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté, pour les dépannages de manips, pour ces moments de rire et pour tous les moments futurs que l'on a à partager. A travers ces trois années, on est devenus bien plus que des co-bureaux, mais une dream team ou une petite famille. 😊

Pour finir avec le LCBC, je souhaiterais remercier Bastien. Une des meilleures rencontres que j'ai pu faire au cours de cette thèse. Je tiens à te remercier d'avoir été mon pilier pendant plus de deux ans, merci d'avoir été toujours présent pour m'aider au laboratoire, pour tous les moments que l'on a pu partager. Et enfin, un grand merci pour ton soutien inébranlable dans les bons comme dans les mauvais jours.

Je tiens également à remercier mes voisins de laboratoire : Aline, Hicham, Clément, Loic, Julia et Thibault pour toutes les discussions que l'on a pu avoir et les soirées passées ensemble.

D'un point de vue plus personnel, je tiens à remercier mes amis et plus particulièrement « Les Bisounours » qui se reconnaîtront. Merci pour cette belle amitié que nous partageons depuis maintenant 6 ans, votre soutien durant cette thèse, mais également pour tous les moments que l'on a pu partager ces trois dernières années notamment avec nos weekends de l'ascension.

Je tiens plus particulièrement à remercier mes anciens coloc Robin et Benoit, pour être toujours là malgré la distance, pour leur écoute et leurs encouragements tout au long de cette thèse.

Je tiens également à remercier les filles Manon, Louise, Marine et Mégane, pour cette belle amitié que l'on partage même si on est toute dispersée dans la France. Merci pour votre écoute, vos conseils et pour m'avoir épaulé au cours de cette thèse aussi bien par vos coups de téléphone, vos appels vidéo, mais également par nos différents weekends à Paris et à Rennes.

Enfin, je tiens à remercier mon petit Charly, que j'ai pris plaisir à retrouver à Avignon durant mes derniers mois de thèse. Je te remercie pour ces moments que l'on a pu partager aussi bien professionnellement avec toutes nos discussions sur le  $MnO_2$ , que nos soirées du mercredi et je n'ai pas d'inquiétude quant au fait que l'on partagera encore des super moments ensemble à l'avenir.

Enfin pour finir, je souhaiterais dire un grand merci à ma famille, mes grands-parents, mon oncle, mes frères et mes parents. Je tiens à vous remercier pour avoir toujours cru en moi, pour vos encouragements jusqu'au bout de ces huit années d'études et votre soutien inébranlable que ce soit dans des projets professionnels et personnels. Un merci particulier à mes parents qui m'ont toujours soutenue quel que soit mes choix et qui m'ont encouragé à toujours rebondir pour atteindre mes rêves.

Enfin mon dernier, mais pas du moindre, remerciement va à Rémy, qui partage ma vie depuis bientôt trois belles années. Je te remercie du soutien dont tu as fait preuve durant ces trois années. Tu m'as toujours encouragé et poussé à donner le meilleur de moi-même. Je n'aurais pas pu rêver meilleur allié dans ma vie. Je te remercie pour tous les moments partagés à tes côtés et ceux à venir.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Les déchets tritiés.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Le tritium.....</b>	<b>7</b>
1.1.1. <i>Origine du tritium .....</i>	<i>7</i>
1.1.2. <i>Les différentes formes du tritium .....</i>	<i>8</i>
1.1.3. <i>L'impact du tritium sur l'environnement .....</i>	<i>9</i>
<b>1.2. La problématique de la gestion des déchets tritiés.....</b>	<b>9</b>
1.2.1. <i>Les différents déchets tritiés.....</i>	<i>9</i>
1.2.2. <i>Les différentes options de gestion des déchets tritiés .....</i>	<i>11</i>
<b>1.3. Les différents piègeurs du tritium envisageables pour un colis de déchets.....</b>	<b>13</b>
1.3.2. <i>Les composés organiques .....</i>	<i>14</i>
1.3.3. <i>Les métaux.....</i>	<i>14</i>
1.3.4. <i>Les oxydes métalliques .....</i>	<i>14</i>
<b>1.4. Récapitulatif.....</b>	<b>16</b>
<b>2. Le piégeage du dihydrogène à l'aide d'un piègeur de type <math>\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3</math>.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Présentation des différents oxydes de manganèse.....</b>	<b>16</b>
2.1.1. <i>La pyrolusite <math>\beta\text{-MnO}_2</math>.....</i>	<i>17</i>
2.1.2. <i>La ramsdellite <math>R\text{-MnO}_2</math>.....</i>	<i>18</i>
2.1.3. <i>La Nsutite <math>\gamma\text{-MnO}_2</math> .....</i>	<i>18</i>
2.1.4. <i>Efficacité de piégeage des différents oxydes de manganèse .....</i>	<i>19</i>
<b>2.2. Le carbonate d'argent.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Les oxyhydroxides de manganèse.....</b>	<b>21</b>
2.3.1. <i>La Groutite <math>\alpha\text{-MnOOH}</math> .....</i>	<i>21</i>
2.3.2. <i>La Manganite <math>\gamma\text{-MnOOH}</math> .....</i>	<i>21</i>
2.3.3. <i>Le <math>\delta\text{-MnOOH}</math> .....</i>	<i>22</i>
<b>2.4. La réaction entre le dihydrogène et le mélange <math>\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3</math>.....</b>	<b>22</b>
2.4.1. <i>Le mécanisme de piégeage proposé par Kozawa .....</i>	<i>22</i>
2.4.2. <i>Le mécanisme d'insertion du proton proposé par Chabre et al.....</i>	<i>23</i>
2.4.3. <i>Le mécanisme de piégeage proposé par Galliez.....</i>	<i>24</i>
2.4.4. <i>Comparaison des différents mécanismes proposés.....</i>	<i>25</i>
<b>2.5. Les limites du piègeur <math>\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3</math>.....</b>	<b>25</b>
2.5.1. <i>Les gaz poisons .....</i>	<i>25</i>

2.5.2. <i>La présence d'eau</i> .....	26
2.6.    Récapitulatif .....	27
<b>3.    Conclusion</b> .....	<b>28</b>
<b>Chapitre II</b> .....	<b>31</b>
<b>1.    Les ciments phospho-magnésiens : composition et hydratation</b> .....	<b>33</b>
1.1.    La composition des ciments phospho-magnésiens .....	33
1.2.    Principales applications des ciments phospho-magnésiens .....	35
1.3.    L'hydratation d'un ciment phospho-magnésien .....	36
1.3.1. <i>Le déroulement de l'hydratation</i> .....	36
1.3.2. <i>Le rôle de l'acide borique</i> .....	41
1.4.    L'eau dans une pâte de ciment phospho-magnésien .....	42
1.5.    Récapitulatif.....	43
<b>2.    Influence du piégeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien</b> .....	<b>44</b>
2.1.    Caractérisation des matières premières et méthodes mises en œuvre pour étudier l'hydratation du ciment phospho-magnésien .....	44
2.1.1. <i>Caractérisation des matières premières utilisées</i> .....	44
2.1.2. <i>Préparation des pâtes</i> .....	47
2.1.3. <i>Caractérisation de la cinétique d'hydratation</i> .....	49
2.1.4. <i>Caractérisation de l'assemblage minéralogique et de la quantité d'eau liée</i> .....	50
2.1. <b>Influence du piégeur sur la cinétique d'hydratation du ciment phospho-magnésien</b> .....	<b>51</b>
2.2.1. <i>Mesure du temps de prise Vicat</i> .....	51
2.2.2. <i>Etude par conductimétrie</i> .....	52
2.2.3. <i>Calorimétrie isotherme</i> .....	53
2.3. <b>Influence du piégeur sur les produits d'hydratation du ciment phospho-magnésien</b> .....	<b>55</b>
2.3.1. <i>Diffraction des rayons X</i> .....	55
2.3.2. <i>Analyse thermogravimétrique</i> .....	57
2.3.3. <i>Analyse par RMN-MAS du <sup>31</sup>P</i> .....	60
2.4. <b>Influence du piégeur sur la cinétique de consommation de l'eau de gâchage</b> .....	<b>62</b>
2.5.    Discussion.....	65
2.6.    Récapitulatif .....	67
<b>3.    Conclusion</b> .....	<b>68</b>
<b>Chapitre III</b> .....	<b>69</b>
<b>1.    L'hydratation des ciments sulfo-alumineux : éléments de bibliographie</b> .....	<b>73</b>
1.1.    Description des ciments sulfo-alumineux.....	74
1.2.    L'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elinite .....	76

1.2.1.	<i>Produits d'hydratation</i> .....	76
1.2.2.	<i>Demande chimique en eau</i> .....	78
1.2.3.	<i>Déroulement de l'hydratation</i> .....	78
1.2.4.	<i>Influence de la source de sulfate de calcium et de sa teneur sur les propriétés du matériau à l'état durci</i> .....	81
<b>1.3.</b>	<b>Récapitulatif</b> .....	<b>82</b>
<b>2.</b>	<b>Optimisation de la demande chimique en eau à hydratation totale</b> .....	<b>83</b>
2.1.	<b>Démarche expérimentale</b> .....	83
2.2.	<b>Caractérisations des matières premières et méthodes mises en œuvre</b> .....	86
2.2.1.	<i>Caractérisation des matières premières utilisées</i> .....	86
2.2.2.	<i>Préparation des suspensions cimentaires</i> .....	89
2.2.3.	<i>Caractérisation de l'assemblage minéralogique à hydratation totale des liants</i> .....	90
2.2.4.	<i>Simulation des assemblages minéralogiques</i> .....	92
2.3.	<b>Etude des assemblages minéralogiques</b> .....	93
2.3.1.	<i>Approche expérimentale</i> .....	93
2.3.2.	<i>Approche par simulation thermodynamique</i> .....	98
2.3.3.	<i>Comparaison des résultats obtenus expérimentalement et par simulation</i> .....	99
2.4.	<b>Etude de la demande chimique en eau</b> .....	102
2.4.1.	<i>Détermination expérimentale de la fraction d'eau liée</i> .....	102
2.4.2.	<i>Comparaison entre la demande chimique en eau obtenu expérimentalement et celle calculée par simulation</i> .....	104
2.5.	<b>Conclusion</b> .....	105
<b>3.</b>	<b>Formulation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux à forte auto-dessiccation : approche cinétique</b> .....	<b>105</b>
3.1.	<b>Démarche expérimentale</b> .....	105
3.2.	<b>Protocoles expérimentaux</b> .....	108
3.2.1.	<i>Préparation des pâtes</i> .....	108
3.2.2.	<i>Caractérisation des pâtes</i> .....	108
3.3.	<b>Influence de la source de sulfate de calcium sur la vitesse d'hydratation</b> .....	109
3.4.	<b>Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la minéralogie des pâtes de ciment</b> .....	110
3.5.	<b>Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la teneur en eau liée des pâtes de ciment</b> .....	112
3.6.	<b>Variations dimensionnelles et pondérales des pâtes élaborées</b> .....	115
3.7.	<b>Récapitulatif, conclusion</b> .....	117
<b>4.</b>	<b>Influence du piègeur sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux</b> .....	<b>118</b>
4.1.	<b>Démarche expérimentale</b> .....	118

4.1.1.	<i>Préparation des pâtes et suspensions</i> .....	118
4.1.2.	<i>Caractérisation des pâtes</i> .....	118
<b>4.2.</b>	<b>Influence du piégeur sur la cinétique d'hydratation</b> .....	<b>119</b>
4.2.1.	<i>Prise Vicat</i> .....	119
4.2.2.	<i>Conductimétrie et microcalorimétrie</i> .....	119
<b>4.3.</b>	<b>Influence du piégeur sur l'évolution de la minéralogie au cours de l'hydratation</b> .....	<b>122</b>
<b>4.4.</b>	<b>Influence du piégeur sur la quantité d'eau liée fixée au cours de l'hydratation</b> .....	<b>125</b>
<b>4.5.</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>128</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>130</b>
<b>Chapitre IV</b> .....		<b>131</b>
<b>1.</b>	<b>Description du comportement de la nsutite en solution aqueuse</b> .....	<b>134</b>
1.1.	<b>Etude de la chimie de surface de la nsutite</b> .....	136
1.1.1.	<i>Mise en évidence de la réactivité de surface de la nsutite</i> .....	136
1.1.2.	<i>Description de la spéciation de la surface de la nsutite par un modèle à un site amphotère</i> .....	137
1.1.3.	<i>Description de la spéciation de la surface de la nsutite par un modèle à deux sites amphotères</i> .....	139
1.1.4.	<i>Description de la spéciation de surface de la nsutite et de la charge résultante en fonction du pH</i> .....	141
1.2.	<b>Description des interactions entre la nsutite et certains des ions présents dans les solutions interstitielles des pâtes de ciment étudiées</b> .....	143
1.2.1.	<i>Mise en évidence de la sorption de cations à la surface de la nsutite</i> .....	144
1.2.2.	<i>Mise en évidence de la sorption d'anions à la surface de la nsutite</i> .....	150
1.2.3.	<i>Discussion sur l'origine de la sorption des anions et sur l'enrichissement d'un modèle de description du comportement de la nsutite</i> .....	152
1.3.	<b>Récapitulatif</b> .....	153
<b>2.</b>	<b>Description du comportement du carbonate d'argent en milieu cimentaire</b> .....	<b>153</b>
2.1.	<b>Description du comportement du carbonate d'argent en fonction du pH du milieu</b> .....	154
2.2.	<b>Influence des ions calcium sur la stabilité du carbonate d'argent</b> .....	156
2.3.	<b>Influence des ions phosphate sur la stabilité du carbonate d'argent</b> .....	158
2.4.	<b>Récapitulatif</b> .....	160
<b>3.</b>	<b>Description du comportement du piégeur en matrice cimentaire</b> .....	<b>160</b>
3.1.	<b>Comportement du piégeur dans une solution de nitrate de magnésium</b> .....	160
3.2.	<b>Comportement du piégeur dans une solution de dihydrogénophosphate de potassium</b> .....	163
3.3.	<b>Comportement du piégeur dans une solution de sulfate de calcium</b> .....	165
3.4.	<b>Récapitulatif</b> .....	168
<b>4.</b>	<b>Conclusion et discussion</b> .....	<b>168</b>

<b>Chapitre V .....</b>	<b>173</b>
<b>1. Influence de l'évolution du piègeur induite par l'environnement cimentaire sur ses propriétés de piégeage du dihydrogène.....</b>	<b>175</b>
1.1. Démarche expérimentale.....	175
1.2. Protocole opératoire .....	176
1.3. Influence du rinçage du piègeur à l'isopropanol sur son piégeage ultérieur du dihydrogène.....	177
1.4. Influence du sulfate de calcium sur le piégeage du dihydrogène.....	179
1.5. Influence du dihydrogénophosphate de potassium sur le piégeage du dihydrogène .....	180
1.6. Récapitulatif.....	181
<b>2. Piégeage du dihydrogène par des pâtes et mortiers sulfo-alumineux et phospho-magnésiens incorporant du piègeur.....</b>	<b>182</b>
2.1. Performance de piégeage des matrices cimentaires incorporant le piègeur : cas du dihydrogène produit <i>in situ</i> par radiolyse .....	182
2.1.1. Démarche expérimentale .....	182
2.1.2. Protocoles mis en œuvre .....	183
2.1.3. Résultats et discussion.....	184
2.1.4. Récapitulatif .....	188
2.2. Performance de piégeage des matrices cimentaire incorporant le piègeur : cas du dihydrogène produit <i>in situ</i> par corrosion de l'aluminium .....	189
2.2.1. Démarche expérimentale .....	189
2.2.2. Protocoles mis en œuvre .....	190
2.2.3. Résultats et discussion.....	193
2.2.4. Récapitulatif .....	196
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>196</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>199</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>199</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>229</b>





# INTRODUCTION

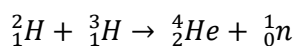
Depuis la révolution industrielle, la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, avec une progression de 109 % de 1973 à 2018 [1]. Dans ses bilans statistiques, l'Agence Internationale de l'Energie rapporte que les sources d'énergie primaires non renouvelables telles que le charbon, le pétrole, le gaz naturel et l'uranium ont contribué à hauteur d'environ 86 % dans la production énergétique mondiale en 2018 [2]. Par définition, ces sources d'énergie primaires non renouvelables sont épuisables et différentes estimations sur les perspectives de production peuvent être effectuées sur la base des gisements connus et des technologies de production actuelles. A titre d'exemple, les réserves connues en uranium permettraient d'assurer 85 ans de production d'énergie avec les technologies actuelles, et sans filières de surgénération [3]. Dans le même temps et malgré cette demande en énergie croissante, il paraît indispensable de réduire les émissions de gaz à effet de serre et notamment de dioxyde de carbone lors de la production d'énergie afin de limiter les impacts du changement climatique.

Pour résoudre ce paradoxe, différentes solutions sont proposées et parfois mise en œuvre à court terme, comme par exemple l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans les mix énergétiques, l'augmentation de l'efficacité énergétique, ou encore la diminution de la consommation voire la sobriété énergétique. A plus long terme et d'un point de vue plus prospectif, une collaboration à l'échelle mondiale a été entreprise afin d'évaluer si la fusion nucléaire peut être utilisée à grande échelle comme source d'énergie pour produire de l'électricité. Cette collaboration, dans laquelle 35 pays sont engagés, s'est formalisée par le projet ITER visant à construire et exploiter sur le site français de Cadarache un réacteur de recherche à fusion nucléaire de type tokamak.

Lorsqu'un gaz est soumis à des températures extrêmes, les électrons sont séparés des noyaux et le gaz se transforme en plasma, le quatrième état de la matière. Il s'agit d'un environnement ténu, près d'un million de fois moins dense que l'air. Le plasma fournit l'environnement dans lequel des éléments légers peuvent fusionner et générer de l'énergie.

Dans les étoiles et le soleil, c'est la force gravitationnelle qui crée les conditions nécessaires à la fusion. Celle-ci s'y produit naturellement : des noyaux d'hydrogène entrent en collision et fusionnent pour donner naissance à des atomes d'hélium plus lourds ainsi qu'à des quantités d'énergie considérables.

Au laboratoire, la réaction de fusion entre le deutérium et le tritium, conduisant à la formation d'un noyau d'hélium et d'un neutron, apparaît comme la plus efficace.



**R. 0. 1**

Sa mise en œuvre nécessite toutefois de remplir les trois conditions suivantes :

- une température très élevée pour provoquer des collisions fortement énergétiques (puisque les noyaux doivent surmonter la répulsion induite par leurs charges positives),
- une densité de particules de plasma suffisante pour augmenter la probabilité des collisions,
- et un temps de confinement suffisant pour maintenir le plasma, qui a tendance à se dilater, dans un volume défini.

Dans le cas du réacteur ITER, un confinement magnétique du plasma à l'aide d'aimants supraconducteurs sera appliqué.

La fusion nucléaire pourrait présenter de nombreux avantages pour la production d'électricité :

- une énergie abondante, 4 millions de fois supérieure à celle produite lors de la combustion du charbon, du pétrole ou du gaz et 4 fois supérieure à celle produite par fission nucléaire ;
- un combustible abondant et quasi inépuisable, le deutérium étant naturellement présent dans l'eau de mer tandis que le tritium sera produit pendant la réaction de fusion lorsque les neutrons interagiront avec le lithium des modules placés dans la chambre à vide ;
- aucune menace d'emballement puisque ce procédé ne met pas en œuvre de réactions en chaîne ; de plus, la moindre perturbation au sein du réacteur conduit à son refroidissement, et donc à son arrêt spontané ;
- une absence de production de dioxyde de carbone ou d'autres gaz à effet de serre,
- une réduction du volume de déchets radioactifs produits, qui seront par ailleurs à vie courte [4]

Pour préciser ce dernier point, le fonctionnement et le démantèlement du réacteur ITER conduiront à la production de déchets de faible ou moyenne activité, résultant principalement de l'activation neutronique et/ou de la contamination en tritium des différents éléments constitutifs du réacteur. La gestion de ces déchets en termes de conditionnement et de stockage constitue un enjeu important pour le projet ITER.

L'acceptation de colis de déchets tritiés sur un site de stockage nécessite de garantir un faible taux de dégazage du tritium, ce qui est difficilement réalisable à l'heure actuelle, à moins de diminuer de façon drastique le taux d'incorporation des déchets dans la matrice de conditionnement ou de réaliser leur détritiation préalable. Ces deux options présentent des inconvénients : foisonnement du nombre de colis produits dans le premier cas, complexification de la gestion des déchets dans le second. Une stratégie alternative, examinée dans ce travail, pourrait consister à incorporer dans les matrices cimentaires usuellement utilisées pour conditionner les déchets de faible ou moyenne activité un piègeur irréversible des espèces tritiées gazeuses. Le projet d'investissement d'avenir MACH<sup>3</sup> [5], dans lequel s'inscrit cette thèse, a plus précisément pour objectif d'élaborer des matrices cimentaires fonctionnelles, permettant de maximiser le taux d'incorporation des déchets tritiés tout en limitant le taux de dégazage en tritium des colis cimentés obtenus. Ces matrices pourront être d'intérêt pour le conditionnement des futurs déchets tritiés du réacteur ITER, mais aussi pour celui des déchets tritiés déjà produits et actuellement sans exutoire.

Depuis plusieurs années, le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) travaille sur le piégeage du dihydrogène et du tritium au moyen d'un piègeur élaboré à partir de dioxyde de manganèse et de carbonate d'argent [6 ; 7]. Ce piègeur présente de bonnes performances à l'état sec, mais celles-ci se dégradent en environnement humide [6]. Dans un matériau à base de ciment Portland, la quantité d'eau de gâchage est en général supérieure à celle requise pour hydrater en totalité les phases cimentaires afin d'assurer une bonne ouvrabilité à l'état frais. L'excédent d'eau se retrouve dans la porosité et peut interagir avec le piègeur dispersé dans la matrice cimentaire. Il a été montré néanmoins que la désaturation de la porosité capillaire par application d'un traitement thermique à 60°C permet de retrouver des performances de piégeage intéressantes [6]. Dans le cadre de ce travail, il est proposé d'avoir recours à des ciments à demande chimique en eau élevée pour s'affranchir du traitement thermique. La forte consommation d'eau lors du processus d'hydratation

permettrait de limiter la quantité de solution porale, plaçant ainsi le piègeur dans des conditions favorables au maintien de ses performances de piégeage. Pour ce faire, deux familles de liants sont plus particulièrement étudiées : les ciments phospho-magnésiens et les ciments sulfo-alumineux.

Les objectifs de ce travail de thèse, réalisé au Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement du CEA de Marcoule en collaboration avec l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs (ANDRA), sont donc les suivants :

- formuler des ciments sulfo-alumineux et phospho-magnésiens permettant de maximiser la consommation de l'eau introduite lors du gâchage,
- déterminer l'influence de l'incorporation du piègeur sur l'ouvrabilité des matériaux élaborés, le déroulement de leur hydratation et leurs propriétés à l'état durci,
- vérifier que la fonction de piégeage des matrices cimentaires élaborées est bien obtenue.

Ce manuscrit présente le travail de recherche mené pour atteindre ces objectifs. Il est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre traite de la problématique de la gestion des déchets tritiés : les principales origines de ces déchets et les différentes options de stockages. Les piègeurs répertoriés pour le piégeage du tritium et du dihydrogène sont ensuite présentés, avec un focus particulier sur le piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  retenu pour ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré au ciment phospho-magnésien. Après une présentation de ce type de liant et de la composition retenue pour la suite de l'étude, l'influence du piègeur sur le processus d'hydratation est examinée de façon détaillée.

Le troisième chapitre traite du deuxième liant investigué au cours de ce travail : le ciment sulfo-alumineux. Sa composition est d'abord ajustée pour maximiser sa demande chimique en eau tout en conservant de bonnes propriétés à l'état durci. L'influence de l'incorporation du piègeur sur les propriétés de ce ciment est ensuite abordée.

Le quatrième chapitre est consacré à la réactivité du piègeur en milieu cimentaire phospho-magnésien ou sulfo-alumineux. L'attention est d'abord portée sur les constituants du piègeur, considérés séparément les uns des autres, puis sur le piègeur.

Le cinquième chapitre évalue les performances de piégeage des matériaux élaborés ; pour ce faire, le dihydrogène est utilisé comme simulant non radioactif du tritium et généré *in situ* au sein des matrices par radiolyse de l'eau qu'elles contiennent sous l'effet d'une irradiation gamma externe, ou par corrosion d'aluminium métallique enrobé dans les matériaux.

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



# Chapitre I

---

La gestion des déchets triés

# Sommaire Chapitre 1

<b>1. Les déchets tritiés</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1. Le tritium</b> .....	<b>7</b>
1.1.1. <i>Origine du tritium</i> .....	7
1.1.2. <i>Les différentes formes du tritium</i> .....	8
1.1.3. <i>L'impact du tritium sur l'environnement</i> .....	9
<b>1.2. La problématique de la gestion des déchets tritiés</b> .....	<b>9</b>
1.2.1. <i>Les différents déchets tritiés</i> .....	9
1.2.2. <i>Les différentes options de gestion des déchets tritiés</i> .....	11
<b>1.3. Les différents piègeurs du tritium envisageables pour un colis de déchets</b> .....	<b>13</b>
1.3.2. <i>Les composés organiques</i> .....	14
1.3.3. <i>Les métaux</i> .....	14
1.3.4. <i>Les oxydes métalliques</i> .....	14
<b>1.4. Récapitulatif</b> .....	<b>16</b>
<b>2. Le piégeage du dihydrogène à l'aide d'un piègeur de type <math>\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3</math></b> .....	<b>16</b>
<b>2.1. Présentation des différents oxydes de manganèse</b> .....	<b>16</b>
2.1.1. <i>La pyrolusite <math>\beta\text{-MnO}_2</math></i> .....	17
2.1.2. <i>La ramsdellite <math>R\text{-MnO}_2</math></i> .....	18
2.1.3. <i>La Nsutite <math>\gamma\text{-MnO}_2</math></i> .....	18
2.1.4. <i>Efficacité de piégeage des différents oxydes de manganèse</i> .....	19
<b>2.2. Le carbonate d'argent</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3. Les oxyhydroxides de manganèse</b> .....	<b>21</b>
2.3.1. <i>La Groutite <math>\alpha\text{-MnOOH}</math></i> .....	21
2.3.2. <i>La Manganite <math>\gamma\text{-MnOOH}</math></i> .....	21
2.3.3. <i>Le <math>\delta\text{-MnOOH}</math></i> .....	22
<b>2.4. La réaction entre le dihydrogène et le mélange <math>\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3</math></b> .....	<b>22</b>
2.4.1. <i>Le mécanisme de piégeage proposé par Kozawa</i> .....	22
2.4.2. <i>Le mécanisme d'insertion du proton proposé par Chabre et al.</i> .....	23
2.4.3. <i>Le mécanisme de piégeage proposé par Galliez</i> .....	24
2.4.4. <i>Comparaison des différents mécanismes proposés</i> .....	25
<b>2.5. Les limites du piègeur <math>\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3</math></b> .....	<b>25</b>
2.5.1. <i>Les gaz poisons</i> .....	25
2.5.2. <i>La présence d'eau</i> .....	26
<b>2.6. Récapitulatif</b> .....	<b>27</b>
<b>3. Conclusion</b> .....	<b>28</b>

Dans ce premier chapitre, nous commencerons par recenser les principaux déchets tritiés déjà produits et à produire dans les prochaines années notamment par l'installation ITER, avant de souligner les problèmes posés par leur gestion et de présenter les différentes solutions à l'étude. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur l'une d'entre elles : le piégeage *in situ* du tritium dans la matrice cimentaire de conditionnement. Nous nous intéresserons donc ensuite aux différents piègeurs du tritium, ou de son isotope stable l'hydrogène, dans le but de sélectionner le composé le plus intéressant pour notre étude. Nous essaierons pour finir de dégager les principales difficultés posées par son incorporation en matrice cimentaire.

## 1. Les déchets tritiés

### 1.1. Le tritium

Le tritium a été découvert en 1934 par Rutherford et identifié par Alvaroz en 1937. Noté  $^3\text{H}$  ou T, il s'agit d'un isotope radioactif de l'hydrogène. Son noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons, et il possède une masse atomique de 3 g/mol. Lors de sa transmutation en atome d'hélium, il émet une particule  $\beta$  (électron) de faible énergie (5,7 keV) suivant la réaction :



Sa période de demi-vie est de 12,32 ans, ce qui fait de lui un radionucléide à vie courte, et son activité massique est de 358 TBq.g<sup>-1</sup>[8]. Une de ses principales caractéristiques est qu'il s'échange plus ou moins rapidement avec son isotope stable, l'hydrogène.

#### 1.1.1. Origine du tritium

Le tritium a plusieurs origines, naturelles ou artificielles, qui sont détaillées dans la suite. Le tritium est naturellement présent dans l'atmosphère en faible quantité, 1 atome de tritium pour 10<sup>18</sup> atomes d'hydrogène. Il est formé naturellement par la réaction chimique entre les atomes d'azote, d'oxygène et le rayonnement cosmique de haute énergie, ce qui représente une production annuelle de 0,15 à 0,20 kg de tritium, soit une activité de 5 à 7.10<sup>16</sup> Bq [8].

Le tritium a également été produit lors des essais aériens d'armes nucléaires qui ont eu lieu entre 1945 et 1980. Ces essais ont libéré 650 kg de tritium dans l'environnement (2,3.10<sup>20</sup> Bq). Des mesures atmosphériques ont permis de montrer qu'en 2007, il ne restait plus que 40 kg principalement présents dans les océans [9].

Les installations du cycle du combustible nucléaire produisent également du tritium lors de leur fonctionnement et durant leur phase de démantèlement.

Les centrales nucléaires produisent du tritium par réaction d'activation neutronique du bore (<sup>10</sup>B) et du lithium (<sup>6</sup>Li) présents dans l'eau du circuit primaire. Le tritium produit est principalement sous forme d'eau tritiée. Il peut également être formé lors des fissions ternaires de certains isotopes de l'uranium et du plutonium, et reste alors principalement dans le combustible.

Dans les usines de recyclage des combustibles irradiés, le tritium est issu de la dissolution du combustible sous forme d'oxyde dans lequel du tritium a été formé par fission nucléaire [8].

En France, le tritium est, avec le carbone 14, l'un des radionucléides dont l'activité rejetée par les installations nucléaires est la plus importante, aussi bien dans les rejets liquides que gazeux.



Aujourd'hui, le tritium est produit principalement par les installations nucléaires. Cependant d'autres secteurs utilisent le tritium pour leurs applications.

Le principal usage du tritium est militaire. Il permet d'accroître le rendement des armes thermonucléaires ou à fusion et d'améliorer l'efficacité de l'utilisation des matières explosives nucléaires. Dans le domaine civil, il est utilisé en faible quantité dans l'industrie biomédicale et les activités de recherche. Signalons aussi que, depuis 1950, il remplace le radium dans l'horlogerie en permettant de faire briller les matériaux dans le noir. Enfin, dans les années à venir, le tritium sera utilisé lors du développement de la fusion nucléaire deutérium-tritium, notamment dans le cadre du réacteur de fusion ITER qui est en cours de construction sur le site de Cadarache.

### 1.1.2. Les différentes formes du tritium

Le tritium est extrêmement mobile dans l'environnement et dans tous systèmes biologiques. Il existe sous trois formes : l'eau tritiée, le tritium gazeux et le tritium organiquement lié.

#### 1.1.2.1. L'eau tritiée (HTO)

L'eau tritiée, également appelée « eau super lourde », est la forme la plus abondante du tritium dans le milieu naturel et les organismes vivants. L'eau tritiée est introduite initialement dans l'environnement, ou provient de l'oxydation du tritium gazeux HT sous l'action de la lumière ou de bactéries. Les molécules d'eau tritiée, tout comme les molécules d'eau, peuvent se dissocier suivant les réactions suivantes :



#### 1.1.2.2. Le tritium gazeux ou hydrogène tritié (HT ou T<sub>2</sub>)

Le tritium gazeux représente une fraction des rejets atmosphériques du tritium. Sa concentration dans l'environnement est amenée à augmenter avec le développement de la recherche sur la production d'énergie à partir de la fusion nucléaire.

#### 1.1.2.3. Le tritium organiquement liée (TOL)

Le tritium organique correspond au tritium lié à la matière organique. Les constituants majoritaires de la matière vivante sont l'hydrogène, le carbone, l'oxygène et l'azote. Le tritium peut s'échanger avec l'hydrogène et devenir un constituant de molécules organiques à l'occasion de processus de biosynthèse, tel que la photosynthèse par exemple. Il peut également s'échanger avec le milieu ambiant. Il existe deux types de TOL, le TOL échangeable avec l'eau cellulaire, l'eau ambiante ou la vapeur d'eau non tritiée et le TOL non échangeable. La différence entre ces deux types de tritium organiquement lié dépend de la position et de la nature de la liaison chimique entre l'hydrogène et les autres éléments constitutifs des molécules organiques (Figure I. 1).

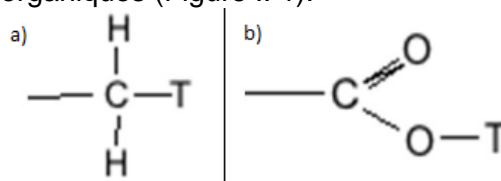


Figure I. 1 : Type de liaison dans le cas a) d'un TOL non échangeable b) d'un TOL échangeable [8]

### 1.1.3. L'impact du tritium sur l'environnement

Le tritium en tant qu'émetteur  $\beta$  de faible énergie présente un faible pouvoir pénétrant. Aussi, l'irradiation d'un organisme par le tritium se fait-elle par incorporation de celui-ci. Diverses études [10 – 24] ont été réalisées sur des organismes aquatiques et terrestres. Aucune donnée exploitable n'a permis de conclure sur l'écotoxicité du tritium pour les plantes terrestres. En revanche, pour les autres organismes, il a été observé qu'en cas d'incorporation, le tritium provoque diverses lésions de l'ADN, notamment des ruptures de type « cassure double-brin ». Ces modifications de l'ADN sont à l'origine directe ou indirecte de conséquences biologiques diverses tels que des cancers, des effets génétiques, des anomalies du développement, des effets sur la reproduction et sur la réponse immunitaire. Des phénomènes de bioaccumulation<sup>1</sup> de tritium ont été observés pour divers organismes [25] ainsi qu'une bioamplification<sup>2</sup> au cours de la chaîne alimentaire. La Figure 1. 2 illustre les phénomènes de bioaccumulation et de bioamplification dans le cas des PolyChloroBiphényle (PCB).

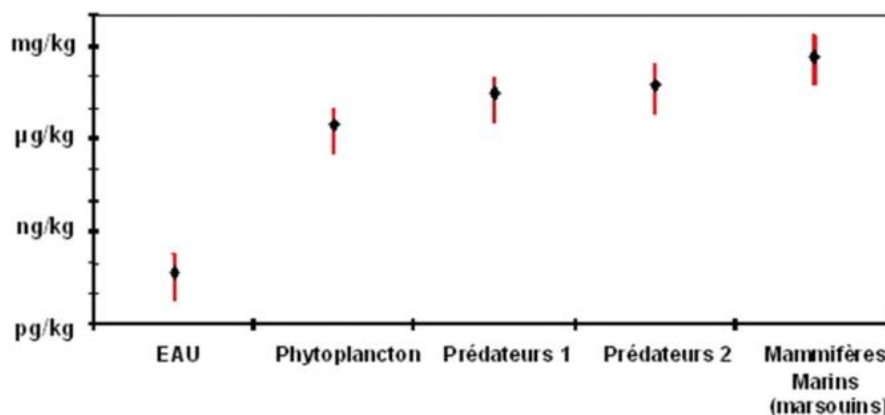


Figure 1. 2 : Bioaccumulation et bioamplification des PCB dans les organismes marins [26] – Bioamplification visible pour le plancton (premier maillon de la chaîne), puis bioamplification au cours de la chaîne alimentaire

Le transfert du tritium dans le cas des végétaux est différent. L'eau tritiée sous forme de vapeur ou liquide s'échange avec la vapeur d'eau de l'atmosphère et l'incorporation de l'eau par le végétal se fait par absorption racinaire. Aucune bioaccumulation n'a été observée dans le cas des végétaux.

## 1.2. La problématique de la gestion des déchets tritiés

L'une des principales propriétés du tritium est qu'il diffuse à travers les différentes barrières, notamment celles utilisées habituellement pour le conditionnement de déchets. Il présente des dangers pour l'homme et l'environnement. Il est donc important que les déchets tritiés produits par les activités humaines soient bien gérés de manière à ne pas avoir d'impact sur l'environnement et les populations.

### 1.2.1. Les différents déchets tritiés

Nous avons vu dans le paragraphe §1.1.1 que diverses activités s'accompagnent de la production de déchets tritiés.

<sup>1</sup> La bioaccumulation est le phénomène d'accumulation progressive d'un contaminant ou d'une substance toxique dans un organisme provenant de diverses sources (atmosphérique, eau, alimentation)[8].

<sup>2</sup> La bioamplification désigne l'augmentation cumulative à mesure qu'on évolue dans la chaîne alimentaire des concentrations d'une substance persistante [8].

Les déchets solide et liquide produits par les « petits producteurs » et de faible activités sont soit incinérés dans les installations SOCATRI et CENTRACO [27] (pour un volume annuel d'environ 200 m<sup>3</sup> de déchets tritiés), soit directement stockés sur les sites de l'ANDRA (CSA ou CIRES).

Cependant, de nombreux déchets tritiés restent actuellement sans filières. C'est le cas notamment :

- des déchets tritiés à forte activité produits par le CEA lors de sa recherche et de sa production dans le cadre d'applications militaires. Ces déchets sont actuellement entreposés sur les sites de Marcoule et Valduc et représentent 3500 m<sup>3</sup> de déchets avec une activité de 5200 TBq en 2007 [8 ; 28].
- des déchets produits par les domaines de la recherche, de la pharmacie, de l'horlogerie et du transport (peinture luminescente, solvant, ampoules de gaz...), qui représentent un volume d'environ 50 m<sup>3</sup> avec une activité de 300 TBq en 2006 [29]. Ces déchets sont entreposés directement sur les sites des producteurs en attendant de pouvoir respecter les critères de stockage de l'ANDRA.

Dans les années à venir, le développement de la fusion nucléaire comme source d'énergie va engendrer une augmentation de la quantité de déchets tritiés. Le réacteur ITER en produira des quantités importantes durant ses phases d'exploitation et de démantèlement (Tableau I. 1). A l'horizon 2060, l'inventaire en tritium serait de 30 000 m<sup>3</sup> [28 ; 30]. La majorité des déchets tritiés proviendra de l'installation ITER et sera répartie de la manière suivante : 30% seront des déchets de très faible activité (TFA), 60% des déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) et 10% des déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) [8] selon la classification ANDRA [31]. Parmi ces déchets, des déchets activés et tritiés seront produits, leur activité pourrait atteindre 35 000 TBq en 2060 [28 ; 30].

**Tableau I. 1 : Stratégie de gestion des déchets tritiés produit lors des phases de fonctionnement et de démantèlement de l'installation ITER**

	Déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC)	Déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL)	Déchets tritiés purs
<b>Procédé de conditionnement</b>	Cimentation	Cimentation	Cimentation
<b>Type de déchets</b>	Déchets technologiques et plastique : gants, papiers, vêtements Déchets métallique et inerte	Déchets métalliques	Déchets métalliques
<b>Activité tritium des déchets qui seront produit par l'installation ITER (Bq/g)</b>	Jusqu'à 3.10 <sup>6</sup> Bq/g [32]	Jusqu'à 1.10 <sup>9</sup> Bq/g [32]	Jusqu'à 3.7.10 <sup>7</sup> Bq/g [33]

La gestion des déchets tritiés constitue donc un enjeu important pour les années à venir. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des déchets métalliques tritiés qui peuvent dégazer du tritium sous forme HT ou T<sub>2</sub>. Le tritium étant très mobile, il est très difficile de le confiner, en particulier sous sa forme gazeuse, car il traverse les barrières habituellement utilisées pour le conditionnement de déchets radioactifs.

### 1.2.2. Les différentes options de gestion des déchets tritiés

La Figure I. 3 présente les différentes stratégies possibles pour la gestion des déchets tritiés. Elles seront détaillées dans la suite.

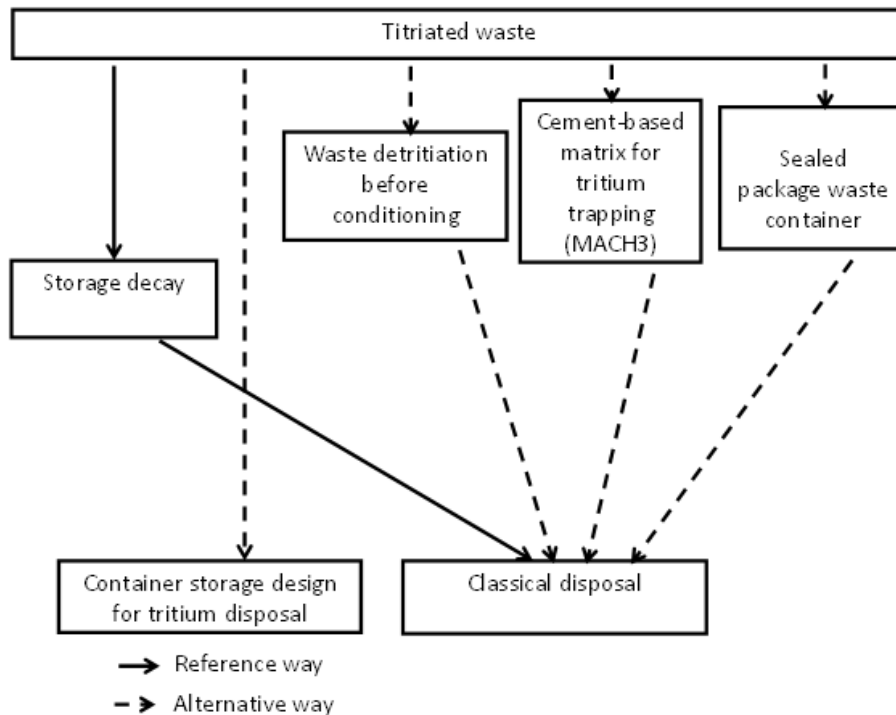


Figure I. 3 : Stratégies possible pour la gestion des déchets tritiés [5]

#### 1.1.2.1. Le stockage

Pour être acceptés dans un centre de stockage, les colis de déchets tritiés doivent présenter des caractéristiques en accord avec la protection de l'homme et de l'environnement. Ces colis doivent non seulement respecter des critères portant sur l'activité spécifique du déchet, mais également son taux de dégazage de tritium.

En 1976, un accident au centre de stockage de la Manche a provoqué une pollution des eaux de surface et souterraines par du tritium [34]. Suite à cet accident, l'ANDRA a durci les critères d'acceptation des déchets tritiés sur les sites de stockage. Les critères d'acceptation de l'ANDRA sont les suivants [27] :

- les déchets solides ou rendus solide par l'intermédiaire d'un conditionnement ne doivent pas présenter de risque d'explosion,
- le taux de dégazage de tritium du colis fini doit être inférieur à  $2 \cdot 10^6$  Bq/t/j à pression atmosphérique et température ambiante,
- la limite maximale d'activité en tritium est fixé à  $2 \cdot 10^6$  Bq/g,
- l'activité en tritium est limitée à :
  - o 1 GBq par fût à compacter,
  - o 50 GBq pour un caisson à injecter de  $5 \text{ m}^3$  et 100 GBq pour un caisson de  $10 \text{ m}^3$ .

Seule une faible fraction des déchets produits actuellement respecte ce deuxième critère et est donc compatible avec le stockage.

### 1.1.2.2. L'entreposage

L'entreposage des déchets tritiés est réalisé de façon transitoire sur leur site de production ou sur un site dédié [35] (Loi n°2006-739 du 28 juin 2006) dans le but d'attendre que la décroissance radioactive du tritium soit suffisante pour respecter les critères d'acceptation des déchets en site de stockage. La durée d'entreposage nécessaire pour répondre aux critères d'acceptation de l'ANDRA a été estimée à 50 ans [8]. En effet, après 50 ans de décroissance radioactive, l'activité du tritium est fortement réduite, permettant un taux de dégazage journalier des colis de déchets tritiés inférieur au taux de dégazage de  $2.10^6$  Bq/t fixé par l'ANDRA.

Cette solution a l'avantage de la simplicité. Cependant, elle est difficile à mettre en œuvre du fait de la grande quantité de déchets actuellement sans filière et de ceux qui seront produits dans les prochaines années (§1.2.1.)

### 1.1.2.3. Le traitement préalable du déchet

La mise en œuvre d'un traitement de détritiation préalable du déchet présente des avantages :

- la possibilité de décatégoriser le déchet initial (c'est-à-dire que le déchet n'est plus considéré comme déchet tritié, mais simplement comme déchet),
- la diminution des contraintes liées à la radioprotection des travailleurs,
- la réduction, voire l'annulation, du temps d'entreposage du déchet avant son stockage sur un site de l'ANDRA [32],
- la baisse de la surface d'entreposage et de stockage nécessaire,
- la diminution des rejets atmosphériques,
- la possibilité de recycler le tritium extrait [30].

Le choix de l'unité de détritiation dépend de la nature du déchet, de la dimension des pièces à traiter, du type de contamination et de l'inventaire en tritium et en autres radionucléides du déchet.

Le traitement thermique est principalement utilisé pour les déchets métalliques contaminés en surface ou à faible profondeur et les déchets technologiques. Le traitement de fusion du métal est majoritairement utilisé pour les pièces métalliques massives. Les déchets non-métalliques sont quant à eux incinérés.

Il faut souligner que ces procédés de détritiation ont été conçus pour des flux limités, avec des teneurs en tritium élevées, mais qu'ils ne sont pas qualifiés et éprouvés à l'échelle industrielle. En dessous d'un certain seuil de concentration en tritium, celui-ci ne peut être raisonnablement récupéré pour des raisons techniques, économiques ou de sécurité pour les travailleurs [8].

### 1.1.2.4. Le conditionnement

Le conditionnement de déchets radioactifs de type FMA-VC se fait majoritairement dans une matrice cimentaire. En effet, la cimentation présente de nombreux avantages pour ce type de déchets [36 – 38] :

- simplicité de mise en œuvre,
- faible coût de la matrice d'enrobage,
- aptitude à confiner différents types d'effluents,
- bonne résistance mécanique lorsque le matériau est bien formulé,
- résistance à l'irradiation,
- basicité élevée qui permet d'insolubiliser un grand nombre de radionucléides, et donc de les confiner. Cependant ce n'est pas le cas du tritium.

Le tritium gazeux étant très mobile, son coefficient de diffusion à travers des matériaux mis en œuvre habituellement pour le conditionnement des radionucléides est élevé. *Gause et al.* [39] déterminent ainsi un coefficient de diffusion d'environ  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s à travers un colis de déchets radioactifs cimentés. D'autres études ont permis de déterminer un coefficient de diffusion de l'eau tritiée à travers des matériaux cimentaires de type CEM I compris entre  $10^{-13}$  et  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s (mortiers [40] et pâte de ciment [38]).

De nombreuses études ont été réalisées pour réduire la diffusion du tritium vers l'extérieur du colis. Différentes approches ont été testées : revêtements de surfaces, imprégnation du ciment par des polymères, ajout d'additif de type adsorbants d'eau dans les ciments, liners externes [30 ; 41 ; 42].

- L'utilisation de cire, d'asphalte et de paraffine comme revêtement de surface d'un colis cimentaire permet une réduction significative du taux de dégazage du tritium vers l'extérieur du colis. Néanmoins, cette réduction du taux de dégazage diminue au cours du temps (facteur de réduction = 66 après 5 semaines et 16 après 67 semaines) [41].
- Différents laboratoires (Brookhaven National Lab, Monsanto Mound Lab [41] et références associées) présentent des résultats très différents concernant l'imprégnation du ciment par des polymères comme moyen de réduire la diffusion du tritium vers l'extérieur du colis. Il est donc difficile de conclure sur le caractère bénéfique de l'imprégnation par des polymères.
- Le polyéthylène de haute densité présente une bonne efficacité en tant que barrière physique au relâchement de tritium, notamment dans le cas de colis fortement tritiés [41]. Cependant son comportement à long terme reste à préciser.
- L'utilisation d'un système de multi-barrières (liner en polyéthylène et un conteneur à plusieurs parois dont les vides intermédiaires sont remplis d'asphaltes et de vermiculite) sur des colis contenant entre 3 et 5 g de tritium permet d'obtenir un taux de dégazage inférieur à 0.36 % de l'inventaire tritium présent dans le colis par an [41].

Une autre solution envisagée serait de piéger directement et de façon irréversible le tritium gazeux à l'intérieur du colis de déchets afin de limiter sa diffusion vers l'extérieur.

### **1.3. Les différents piègeurs du tritium envisageables pour un colis de déchets**

Le piègeur utilisé pour le piégeage du tritium au sein du colis de déchets doit respecter plusieurs exigences :

- le piégeage doit être irréversible,
- la cinétique de piégeage doit être rapide et le piègeur doit posséder une capacité de piégeage élevée,
- le piègeur doit être stable dans son environnement et résistant à l'irradiation,
- le piégeage doit se réaliser à pression atmosphérique, température ambiante et être peu sensible aux gaz poisons.

Il existe trois principaux types de piègeurs du tritium, ou de son isotope l'hydrogène : des composés organiques, des métaux et des oxydes métalliques.

### 1.3.2. Les composés organiques

Les composés organiques sont constitués d'alcènes ou d'alcynes et d'un catalyseur de la famille des métaux nobles, préférentiellement le palladium, le platine ou le rhodium. Ce dernier est supporté sur un solide poreux inerte (carbone [43 – 47],  $\text{CaCO}_3$  [48 ; 49], ou autre [44 ; 45]). Le catalyseur permet la dissociation de la molécule de dihydrogène en deux atomes d'hydrogène qui vont se lier sur les carbones de la double ou triple liaison. Ce type de piègeur présente de nombreux avantages : piégeage rapide et important du dihydrogène à faible pression et température ambiante [49], utilisation à haute température, pas de risques d'inflammabilité ou d'explosion, capacité d'adsorber le dihydrogène en présence de contaminants (eau, vapeur d'eau, air, oxygène, monoxyde de carbone ou ammonium) [44], [45]. Cependant, il présente une mauvaise stabilité en présence de lumière et de bactéries [50]. De plus, ce piègeur est sensible aux gaz poisons tels que le monoxyde de carbone du fait de la présence de platine comme catalyseur [51]. Enfin, son comportement sous irradiation reste à déterminer.

### 1.3.3. Les métaux

Lors de la réaction de certains métaux avec l'hydrogène, des hydrures métalliques sont formés. Dans un premier temps, le gaz est adsorbé à la surface du métal, puis le dihydrogène se dissocie en deux atomes d'hydrogène qui s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du métal.

L'hydrogène et le tritium gazeux peuvent former des hydrures métalliques avec de nombreux métaux, cependant peu possèdent une bonne stabilité en présence d'air ou d'eau. Les métaux utilisés pour le piégeage doivent posséder une pression de dissociation suffisamment faible pour garantir l'immobilisation du dihydrogène/ tritium et son absence de relâchement durant toute la durée de l'entreposage [8].

Prigent *et al.* [52] ont étudié le piégeage de dihydrogène à l'aide d'alliage à base de zirconium ( $\text{ZrFe}_2$ ,  $\text{ZrCo}$  et  $\text{Zr-Ti-V}$ ) et montré que la présence de monoxyde de carbone ralentit le piégeage du dihydrogène.

Les hydrures de zirconium et de titane sont particulièrement étudiés pour le conditionnement de tritium gazeux, le choix du métal dépendant des conditions d'entreposage ou de stockage. Au contact de l'eau, ces hydrures relâchent une faible quantité de tritium : la fraction de tritium relâché au bout de 600 jours est inférieure à 0.05 % de l'inventaire initial en tritium [8]. Ces hydrures présentent une capacité de piégeage très importante : 18 g d'atomes de H ou 50 g d'atomes de T pour un kilogramme de zirconium [8]. Les hydrures peuvent être obtenus par chargement par voie gazeuse. Cependant, le mélange gazeux (argon-hydrogène) doit être introduit sous pression et à une température d'environ 400 °C, rendant sa mise en œuvre compliquée. De plus, il a été observé que la présence d'hélium ou d'oxygène peut réduire, voire inhiber la réaction de piégeage [8]. Le caractère pyrophorique de l'hydrure doit également être étudié avant son utilisation. Ce piègeur ne sera donc pas utilisé dans la suite de ce travail.

### 1.3.4. Les oxydes métalliques

Kozawa a étudié le piégeage du dihydrogène à l'aide d'oxyde de manganèse et d'un catalyseur de type palladium, platine et carbonate d'argent [53]–[55]. Le catalyseur permettrait la dissociation de la molécule de dihydrogène en deux atomes d'hydrogène. Ces atomes diffuseraient à l'intérieur du réseau cristallin de l'oxyde pour former un oxyhydroxyde métallique. Le mécanisme de piégeage d'un tel piègeur sera discuté un peu plus tard dans ce travail.



Chaudron [50] a montré qu'un piègeur de type  $MnO_2/Ag_2CO_3$  permet le piégeage du dihydrogène à température ambiante et pression atmosphérique tout en réduisant les coûts par rapport aux piègeurs utilisant le palladium ou le platine comme catalyseur.

En 2011, un brevet [56] a été déposé concernant le piégeage du tritium à l'aide d'un mélange d'oxyde de manganèse, d'oxyde d'argent et de noir de platine supporté par une zéolithe. Le piégeage du tritium gazeux ( $HT$  ou  $T_2$ ) est réalisé à la surface du piègeur composé d'oxyde de manganèse, d'oxyde d'argent et de noir de platine. L'eau tritiée, quant à elle, est adsorbée à la surface de la zéolithe. Janberg *et al.* [57] ont également montré qu'un mélange d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent est un bon piègeur du tritium gazeux lors du transport de conteneurs de déchets nucléaires. L'ajout d'oxyde de calcium permet en outre de piéger l'eau tritiée.

Chaudron [50] a tenté de comparer les performances des trois piègeurs qui viennent d'être décrits en considérant différents critères, assortis de coefficients de pondération en fonction de leur importance. Des notes, de 0 (mauvais) à 3 (bon), ont été attribuées pour chacun des critères et sont récapitulées dans le Tableau I. 2. Les oxydes métalliques semblent offrir le meilleur compromis pour le piégeage de l'hydrogène et du tritium gazeux : ils sont faciles à mettre en œuvre, dans des conditions sûres, et présentent une bonne stabilité ainsi qu'un coût modéré tout en conservant une cinétique et une capacité totale de piégeage acceptables. Ce type de piègeur peut également être régénéré. En effet, Galliez [7] a régénéré un piègeur de type  $\gamma-MnO_2/Ag_2CO_3$  saturé (rapport H/Mn = 0.8), par chauffage à 150 °C pendant 6 à 18 jours dans une enceinte fermée. Aucun relâchement de dihydrogène n'a été noté lors du chauffage, ce qui signifie que si l'hydrogène est relâché ce n'est pas sous sa forme  $H_2$ . Le piègeur est re-oxydé en  $\gamma-MnO_2$  et aucune espèce à l'argent est visible en diffraction des rayons X (DRX). Deux hypothèses peuvent expliquer cette disparition : l'argent est encore sous sa forme oxyde ou sous la forme d'une autre espèce mais non visible par DRX. Le piègeur ainsi obtenu peut à nouveau piéger le dihydrogène, mais avec une efficacité plus faible que celle d'un piègeur neuf.

Tableau I. 2 : Comparaison des différents types de piègeurs du dihydrogène [50]

Critère d'évaluation 0 à 3	Coefficient de pondération	Oxydes Métalliques	Composés Organiques	Hydrures Métalliques
Capacité	3	2	2	3
Cinétique	2	2	2	1
Stabilité	3	3	1	2
Sécurité	3	3	2	1
Régénérabilité	1	2	0	3
Coût	1	3	1	1
Mise en oeuvre	1	3	1	1
<b>Total sur 42</b>		<b>35</b>	<b>21</b>	<b>26</b>
	<i>Indice de satisfaction %</i>	<b>83 %</b>	<b>50 %</b>	<b>62 %</b>

Au cours de ce travail, un oxyde métallique de type  $\gamma-MnO_2/Ag_2CO_3$  sera utilisé pour le piégeage du tritium ou du dihydrogène. Il a en effet été montré que ce piègeur offre une bonne capacité de piégeage du dihydrogène à pression atmosphérique et température ambiante [58] et qu'il n'est pas détérioré lors de son irradiation [59]. De plus, l'utilisation d' $Ag_2CO_3$  comme promoteur rend son utilisation industrielle moins onéreuse que le noir de platine.



## 1.4. Récapitulatif

Après une présentation rapide du tritium et des différents déchets le contenant, la question de la gestion de ces déchets a été abordée. Nous pouvons retenir les points suivants.

Le tritium  $^3\text{H}$  ou T est un isotope radioactif de l'hydrogène. C'est un radionucléide à vie courte ( $t_{1/2} = 12,32$  ans) émetteur de particules  $\beta$  de faible énergie. Il est principalement présent sous trois formes dans l'environnement : gazeux (HT ou  $\text{T}_2$ ), liquide (HTO) ou sous forme organiquement liée (TOL).

Le tritium présente des dangers pour l'environnement et les populations lorsqu'il est ingéré.

Des déchets tritiés sont principalement produits par les activités militaires, les installations du cycle du combustible, et dans une moindre mesure par l'industrie biomédicale et la recherche civile. Dans les années à venir, la mise en fonctionnement du réacteur ITER, puis ultérieurement son démantèlement, vont devenir des contributeurs majeurs de la production de déchets tritiés.

La gestion des déchets tritiés est complexe. Le stockage direct sur un site de l'ANDRA est soumis à des critères d'acceptation très stricts en termes de relâchement et peu de déchets tritiés les respectent. Une solution envisagée est l'entreposage des déchets tritiés pour permettre la décroissance radioactive du tritium, mais elle se heurte au volume élevé des déchets qui seraient à entreposer. La détritiation préalable de déchets métalliques ou technologiques par traitement thermique apparaît comme une solution envisageable, mais pour des flux limités, avec une teneur en tritium importante. La faisabilité de sa mise en œuvre à l'échelle industrielle reste toutefois à démontrer. Enfin, une autre stratégie, qui sera étudiée dans ce mémoire de thèse, serait d'améliorer le conditionnement des déchets tritiés pour limiter les rejets de tritium sous forme gazeuse par les colis. Cette solution implique d'ajouter à la matrice de conditionnement un piègeur du tritium. Une revue des différents composés disponibles montre que les oxydes métalliques semblent les plus adaptés à cet objectif. La suite de ce travail sera focalisée sur l'utilisation d'un piègeur de type  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pour limiter les émanations de tritium gazeux de colis cimentés. Le dihydrogène sera utilisé comme simulant du tritium gazeux (HT ou  $\text{T}_2$ ) dans la suite pour les raisons suivantes :

- il possède les mêmes propriétés chimiques,
- il est non radioactif, ce qui facilite sa manipulation.

## 2. Le piégeage du dihydrogène à l'aide d'un piègeur de type $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

### 2.1. Présentation des différents oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse synthétiques ou naturels ont été étudiés pour diverses applications telles que :

- les piles sèches [60]–[62],
- les catalyseurs de réactions d'oxydation [63],
- l'adsorption de polluants (métaux [64], arsenic [65], plomb [66], etc.).

Kozawa [58] a été le premier à étudier le piégeage du dihydrogène par un mélange  $MnO_2/Ag_2CO_3$ .

Les oxydes de manganèse constituent une large famille de composés avec deux types de structures.

- Les structures lamellaires : Elles sont constituées d'octaèdres  $MnO_6$  reliés entre eux par les arêtes pour former des feuillets. Des ions alcalins tels que les ions potassium, sodium lithium ou des molécules d'eau peuvent s'intercaler entre ces feuillets. Un exemple de cette structure est la birnessite (Figure I. 4).

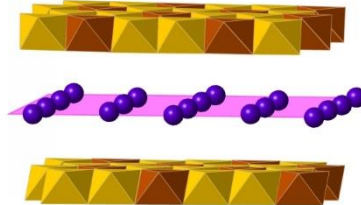


Figure I. 4 : Structure de la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) [67]

- Les structures tunnels : Elles sont constituées d'octaèdres  $MnO_6$  reliés entre eux par leurs sommets. La cryptomélane possède une telle structure (Figure I. 5).

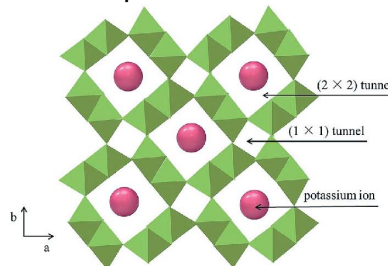


Figure I. 5 : Structure de la Cryptomélane ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) de type  $KMn_8O_{16}$  [68]

Les octaèdres  $MnO_6$  présents dans les oxydes de manganèse peuvent subir une déformation appelés distorsion de Jahn Teller lorsque l'atome central de l'octaèdre est un ion manganèse de valence (III). Deux des liaisons Mn-O de l'octaèdre sont alors distordues le long d'un même axe (nommé l'axe « z »). Cette déformation de l'octaèdre  $MnO_6$  lève la dégénérescence orbitalaire et entraîne une diminution de l'énergie électronique du complexe [69].

Il existe de nombreux types d'oxydes de manganèse avec des degrés d'oxydation variant de II à IV. Dans la suite, le focus est placé sur les oxydes de manganèse de degré d'oxydation IV qui se sont révélés les plus performants pour le piégeage du dihydrogène [70].

### 2.1.1. La pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$

La pyrolusite est le polymorphe du  $MnO_2$  le plus stable thermodynamiquement. Elle est composée d'octaèdres  $MnO_6$  reliés entre eux par leurs sommets et formant des tunnels de type 1x1 (Figure I. 6a). C'est un composé isostructural du rutile  $TiO_2$ . Tous les oxygènes de cette structure sont cristallographiquement équivalents.

La pyrolusite est principalement utilisée en verrerie pour ses propriétés oxydantes [71].

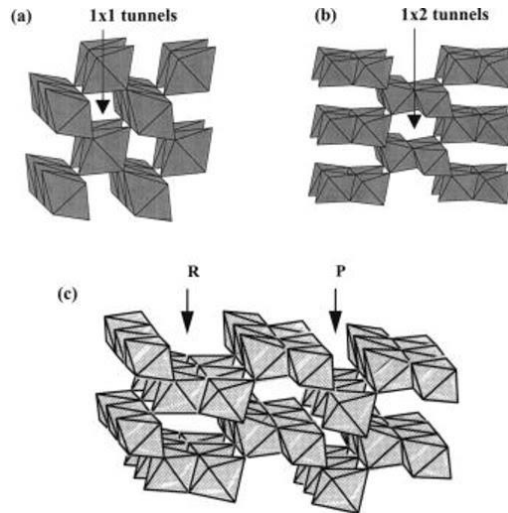


Figure I. 6 : Structure de a) la pyrolusite, b) la ramsdellite et c) la nsutite [72]

### 2.1.2. La ramsdellite $R\text{-MnO}_2$

La ramsdellite est composée d'octaèdre  $\text{MnO}_6$  reliés par leurs sommets et leurs arrêtes pour former des tunnels  $2 \times 1$  (Figure I. 6b). Cette structure présente deux types de sites pour les atomes d'oxygène : les « oxygènes planaires », qui sont situés au centre d'un triangle équilatéral d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  correspondant à une hybridation  $sp^2$  de l'atome d'oxygène, et les « oxygènes pyramidaux » situés au sommet d'une pyramide trigonale de cations dont l'hybridation est  $sp^3$  [73]. Ce sont ces atomes d'oxygène qui vont être hydroxylés lors de la réduction de la ramsdellite en groutite  $\alpha\text{-MnOOH}$ .

### 2.1.3. La Nsutite $\gamma\text{-MnO}_2$

Le terme nsutite peut désigner le minéral naturel (NMD), mais également des phases synthétiques obtenues par voie électrochimique (EMD) ou chimique (CMD).

La nsutite est une intercroissance aléatoire de blocs de pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et de blocs de ramsdellite  $R\text{-MnO}_2$ . Cette intercroissance a été mise en évidence par De Wolff et est ainsi nommée « défauts de De Wolff » [74]. Elle entraîne la présence de tunnels  $1 \times 1$  et  $2 \times 1$  comme le montre la Figure I. 6c.

La phase nsutite présente également des défauts de micromaillage qui sont provoqués par le maillage des plans (021) et (061) de la ramsdellite et des plans (011) et (031) de la pyrolusite. L'intercroissance et les défauts de micromaillage montrent à quel point la structure de la nsutite est complexe. Aucun paramètre de maille réel ni groupe d'espace n'a pu être déterminé pour cette structure, rendant impossibles les affinements de Rietveld sur les diffractogrammes de cette phase.

En supposant une alternance ordonnée de ramsdellite et de pyrolusite, Hill *et al.* [75] ont pu déterminer des caractéristiques cristallographiques présentées dans le Tableau I. 3. Cependant, dans la réalité, l'alternance de ramsdellite et de pyrolusite est totalement aléatoire.

Tableau I. 3 : Cristallographie de la pyrolusite, ramsdellite et nsutite

Phase	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Pyrolusite [76]	Quadratique	P4 <sub>2</sub> /mnm	a (Å) = 4.396 c (Å) = 2.871
Ramsdellite [77]	Orthorhombique	Pbnm	a (Å) = 4.533 b (Å) = 9.27 c (Å) = 2.866
Nsutite [75]	Monoclinique	C2/m	a(Å) = 13,7 b(Å) = 2,87 c(Å) = 4,46 β(°) = 90,5

#### 2.1.4. Efficacité de piégeage des différents oxydes de manganèse

Galliez [7] a étudié l'efficacité de piégeage du dihydrogène (capacité à piéger rapidement le dihydrogène présent dans le milieu) des différents types d'oxydes de manganèse précédemment présentés. Dans un premier temps, les piègeurs MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont été préparés suivant le protocole suivant :

L'oxyde de manganèse est broyé à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 1 h à 300 t.min<sup>-1</sup> ou à l'aide d'un mortier. L'oxyde de manganèse obtenu est mélangé avec de l'oxyde d'argent (Ag<sub>2</sub>O MERCK, pureté > 99 %) dans un mortier dans les proportions massiques 87/13 durant plusieurs minutes. De l'eau est ensuite ajoutée au mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O à hauteur de 2 fois la masse du mélange. L'oxyde d'argent (Ag<sub>2</sub>O) réagit avec le dioxyde de carbone de l'air pour former un carbonate d'argent (Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le piègeur est alors un mélange de MnO<sub>2</sub> et d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans les proportions massiques 85/15, d'où la dénomination de piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Afin d'homogénéiser le mélange humide, celui-ci est placé sous ultrasons pendant 20 minutes. Le mélange est ensuite séché sous vide pendant un à deux jours.

La poudre obtenue est noire et présentée sur la Figure I. 7. Le rapport molaire Ag/Mn du piègeur obtenu est égal à 0.11.

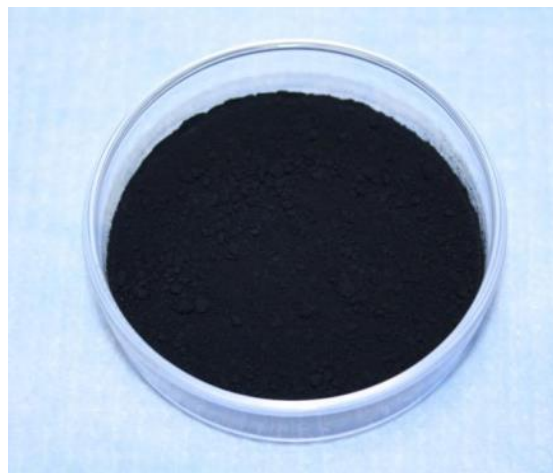


Figure I. 7 : Piégeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, rapport massique 85/15

Un gramme de piègeur a ensuite été introduit dans un réacteur étanche en acier inoxydable de volume 1 L, puis un mélange de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 4 % en H<sub>2</sub>, préalablement préparé, a été introduit dans le réacteur à 25°C avec une pression d'environ 1 bar.

La Figure I. 8 compare l'avancement de la réaction de piégeage ( $\alpha = \frac{n_{\text{piégé}}}{n_0}$ ) pour différents mélanges  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . La pyrolusite présente une efficacité très faible. L'efficacité de la ramsdellite est légèrement supérieure à celle de la pyrolusite, mais elle reste faible. La nsutite est la forme d'oxyde de manganèse qui conduit aux meilleurs résultats. Elle sera utilisée dans la suite de ce travail pour l'élaboration du piègeur, celui-ci peut ainsi être noté  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

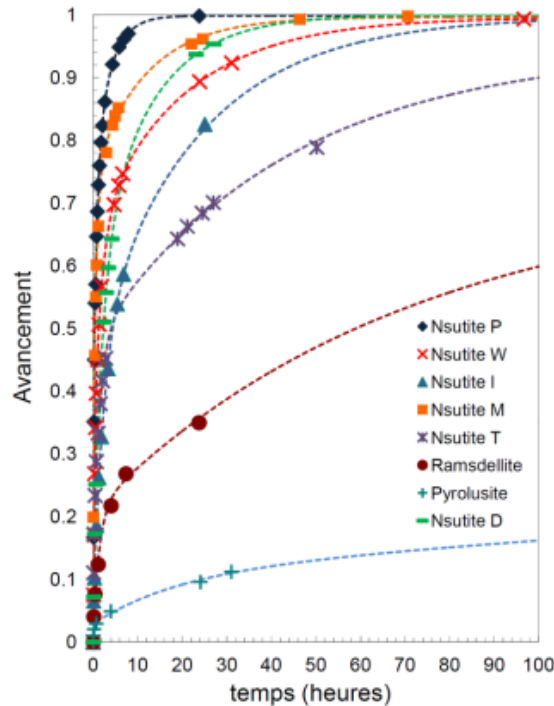


Figure I. 8 : Influence de la phase  $\text{MnO}_2$  utilisée lors du mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur le piégeage de l'hydrogène (avec avancement  $\alpha = \frac{n_{\text{piégé}}}{n_0}$ ) [7]

## 2.2. Le carbonate d'argent

L'oxyde de manganèse ne réagit pas avec le dihydrogène. Un catalyseur doit être ajouté au mélange afin de rendre possible la réaction entre le dihydrogène et l'oxyde de manganèse. Plusieurs catalyseurs ont été étudiés, tels que le palladium et l'Ag-Mn [53 ; 54].

Le carbonate d'argent seul ne présente pas une bonne capacité de piégeage du dihydrogène. Cependant, lorsqu'il est mélangé avec le dioxyde de manganèse, il joue le rôle de promoteur pour le piégeage du dihydrogène par le  $\text{MnO}_2$  [54]. En effet, lors de la réaction entre le dihydrogène et le mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  se réduit en argent métal [7], l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est donc un « promoteur » et non un « catalyseur ». Le mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  présente une efficacité comparable à celle du mélange  $\text{MnO}_2\text{-Pd}$  mais à moindre coût, rendant son utilisation plus intéressante.

Le carbonate d'argent se forme par réaction entre l'oxyde d'argent (I) et le dioxyde de carbone présent dans l'air [7]. C'est un oxydant qui peut être réduit par le dihydrogène pour former de l'eau et de l'argent métallique suivant la réaction :



**R. I. 4**

## 2.3. Les oxyhydroxides de manganèse

Lors de sa réaction avec les atomes d'hydrogène, l'oxyde de manganèse est réduit pour former un oxyhydroxide de manganèse.

### 2.3.1. La Groutite $\alpha$ -MnOOH

La groutite, produite par une réduction chimique ou électrochimique de la ramsdellite, possède la même structure que cette dernière. Elle est constituée de doubles chaînes d'octaèdres partageant leurs arêtes et possède deux types de sites planaires et pyramidaux pour l'oxygène (§2.1.2) [78]. Les atomes d'hydrogène sont liés aux oxygènes pyramidaux.

Dans les octaèdres  $MnO_6$ , le manganèse possède une valence (III). Une déformation Jahn-Teller se produit conduisant à deux liaisons Mn-O longues et quatre autres plus courtes. Cette distorsion modifie la forme des tunnels dans lesquels peuvent s'intercaler les protons.

La groutite  $\alpha$ -MnOOH est un isostructural de la goethite  $\alpha$ -FeOOH et de la diaspore  $\alpha$ -AlOOH. Elle n'est pas commune à l'état naturel. Sa synthèse est compliquée et il est difficile d'obtenir une phase pure. La transformation groutite – ramsdellite a néanmoins déjà été observée sous conditions hydrothermales par Klingsberg *et al.* [79].

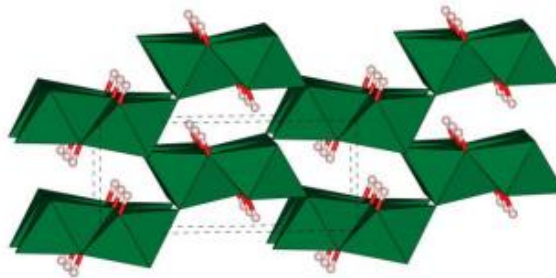


Figure I. 9 : Structure de la groutite [7]

### 2.3.2. La Manganite $\gamma$ -MnOOH

La manganite possède la même structure que la pyrolusite, mais avec du manganèse à la valence III au lieu de la valence IV. Elle est composée de chaînes d'octaèdres  $MnO_6$  partageant leurs arêtes et liés entre eux par leurs sommets. Cette structure entraîne la formation de tunnels de type 1x1. Les octaèdres  $MnO_6$  de cette structure sont déformés par effet Jahn-Teller. Les atomes d'hydrogène sont liés aux différents atomes d'oxygène du réseau.

Lors de la synthèse d'un oxyhydroxyde de manganèse, la manganite est la phase classiquement obtenue [73]. La transformation de la manganite en pyrolusite a été observée par Klingsberg *et al.* [79] sous traitement hydrothermal. Une conversion de la manganite en pyrolusite sous air à une température de 300°C a également été décrite par Dasgupta [80].



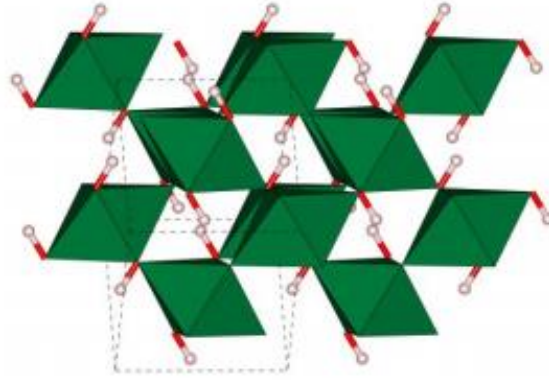


Figure I. 10 : Structure de la manganite [7]

### 2.3.3. Le $\delta$ -MnOOH

Le  $\delta$ -MnOOH est considéré comme la phase réduite du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. De même que le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite, le  $\delta$ -MnOOH est une intercroissance de manganite et de groutite. Lors de la réduction du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en  $\delta$ -MnOOH, la proportion de tunnels 1x1 et 2x1 est conservée. En revanche, les défauts de micromaclage initialement présents dans le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ne le sont plus dans le  $\delta$ -MnOOH [81].

## 2.4. La réaction entre le dihydrogène et le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Nous avons montré dans les paragraphes §2.1 et §2.2 que le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> possède des propriétés intéressantes pour le piégeage du dihydrogène ou du tritium gazeux. Différents auteurs se sont intéressés au mécanisme mis en œuvre pour le piégeage. Nous les présentons dans la suite.

### 2.4.1. Le mécanisme de piégeage proposé par Kozawa

Kozawa [54] a été le premier à s'intéresser au mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour le piégeage du dihydrogène. Il propose un mécanisme en quatre étapes.

La première étape consiste en la dissociation des molécules de dihydrogène en atomes d'hydrogène (Figure I. 11a). Cette dissociation se fait dans la zone de contact entre l'oxyde et le promoteur.

L'atome d'hydrogène réagit ensuite avec l'ion Mn<sup>4+</sup> de l'oxyde de manganèse (étape b de la Figure I. 11). L'ion Mn<sup>4+</sup> est réduit en ion Mn<sup>3+</sup> selon la réaction :



Le proton formé à l'étape précédente réagit avec l'atome d'oxygène suivant l'équation suivante (étape c, Figure I. 11) :



Dans le réseau cristallin du MnO<sub>2</sub>, les sites Mn<sup>3+</sup> et OH<sup>-</sup> ne sont pas fixes : les électrons et les protons peuvent respectivement se déplacer entre les différents sites d'ions Mn<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup> (étape d, Figure I. 11).

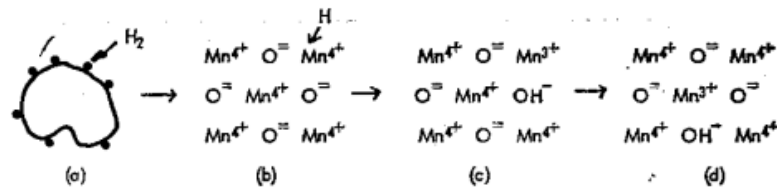


Figure 1.11 : Mécanisme de piégeage du dihydrogène proposé par Kozawa [54]

Les ions Mn<sup>3+</sup> et OH<sup>-</sup> formés lors de ces différentes étapes s'éloignent de la zone de contact promoteur-oxyde par diffusion. Une autre molécule de dihydrogène peut alors être piégée suivant le même mécanisme. Cette réaction va se poursuivre jusqu'à la saturation du piègeur, c'est-à-dire lorsque tous les ions Mn<sup>4+</sup> seront réduits en ions Mn<sup>3+</sup> et que tous les atomes O<sup>2-</sup> seront transformés en ions OH<sup>-</sup>.

#### 2.4.2. Le mécanisme d'insertion du proton proposé par Chabre et al.

Chabre et al. [73] ont réalisé une étude sur l'insertion des protons dans le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en utilisant un procédé électrochimique. Ils ont observé que l'insertion des protons dans le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est réalisée en quatre étapes.

Dans un premier temps, les oxygènes pyramidaux des blocs de ramsdellite sont hydroxylés et les ions Mn<sup>4+</sup> sont réduits en ions Mn<sup>3+</sup>. La structure partiellement réduite de la ramsdellite est dénommée groutellite. Sa stoechiométrie est MnOOH<sub>0,5</sub>, différents auteurs [79], [82] décrivent également cette phase.

Dans le cas de la ramsdellite, lorsque x est supérieur à 0.5 (avec x, la quantité de protons insérés dans une unité, x compris entre 0 et 1), la ramsdellite se transforme en groutite. Cette modification structurale engendre une déformation des tunnels. Elle est provoquée par la distorsion Jahn-Teller de l'octaèdre MnO<sub>6</sub> et par des liaisons hydrogène fortes à travers les tunnels.

Les protons peuvent alors s'insérer dans les tunnels déformés jusqu'à hydroxyler tous les oxygènes pyramidaux, conduisant à un remplissage des doubles canaux. Le produit final de cette troisième étape est une alternance de couches de groutite et de pyrolusite.

Pour une plus grande stabilité de la structure du MnO<sub>2</sub>, les ions Mn<sup>4+</sup> de la pyrolusite sont réduits en ions Mn<sup>3+</sup> et les oxygènes sont hydroxylés. La pyrolusite est ainsi transformée en manganite.

La phase obtenue après réduction du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> par le dihydrogène est une intercroissance de manganite et de groutite, nommée  $\delta$ -MnOOH.



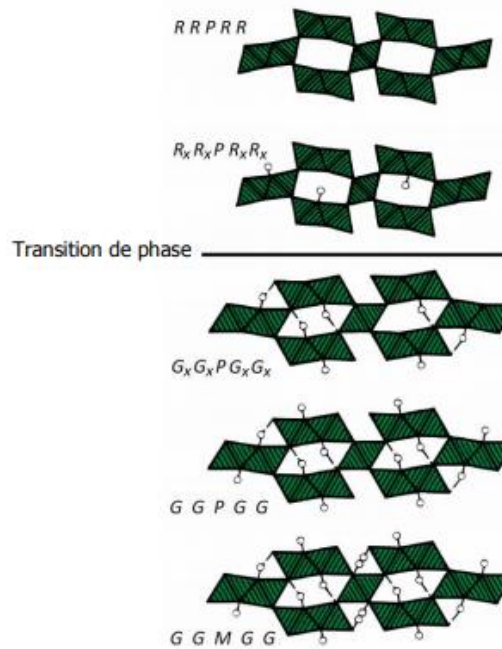


Figure I. 12 : Mécanisme de piégeage du dihydrogène proposé par Chabre et Pannetier, R = ramsdellite, P = pyrolusite, G = groutite, M = manganite,  $0 < x < 0.5$  pour la ramsdellite et  $0.5 < x < 1$  pour la groutite [73]

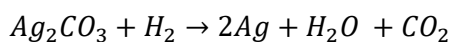
### 2.4.3. Le mécanisme de piégeage proposé par Galliez

Plus récemment, Galliez [7] a proposé un nouveau mécanisme pour le piégeage du dihydrogène par le piègeur  $MnO_2/Ag_2CO_3$ , le dioxyde de manganèse étant sous forme de nsutite. Ce mécanisme s'appuie sur plusieurs données expérimentales :

- la constatation que le dioxyde d'argent se transforme totalement en carbonate d'argent au contact du dioxyde de carbone présent dans l'air lors de la préparation du piègeur,
- l'analyse de fonctions de distributions de paires (analyse pdf) réalisée sur des échantillons de piègeur ayant piégé des quantités croissantes de dihydrogène.

Le mécanisme est synthétisé sur la Figure I. 13.

Dans un premier temps, une compétition a lieu entre l'effet catalytique d' $Ag_2CO_3$  sur la dissociation des molécules d'hydrogène et la réduction d' $Ag_2CO_3$  par l'hydrogène suivant la réaction (étape 1):



**R. I. 4**

Les atomes d'hydrogène formés à l'étape précédente s'insèrent dans les tunnels 2x1 de la nsutite (étape 2). Les tunnels 2x1 se remplissent partiellement jusqu'à la déformation des tunnels 1x1 adjacents par effet Jahn-Teller (étape 3).

Les tunnels 1x1 étant déformés, les protons s'insèrent préférentiellement dans ces tunnels jusqu'à leur saturation totale (étape 4).

Une fois les tunnels 1x1 saturés, il est possible que les protons s'insèrent de nouveau dans les tunnels 2x1 jusqu'à saturation de ceux-ci.

Le produit final de ce mécanisme de piégeage est une intercroissance de tunnels 1x1 et 2x1 correspondant à la phase  $\delta$ -MnOOH.

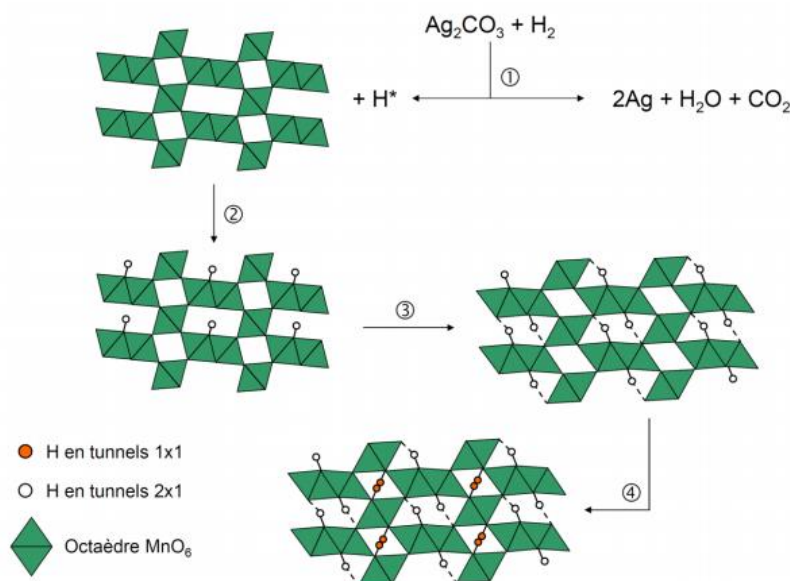


Figure I. 13 : Mécanisme de piégeage du dihydrogène proposé par Galliez [7]

#### 2.4.4. Comparaison des différents mécanismes proposés

Ces trois mécanismes montrent que les atomes d'hydrogène sont reliés aux atomes d'oxygène et s'intercalent dans les tunnels du  $\text{MnO}_2$ . Les trois mécanismes proposés mettent également en jeu la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en ions  $\text{Mn}^{3+}$ , ainsi que la déformation de Jahn-Teller engendrée par cette réduction de l'ion manganèse.

Alors que Kozawa ne donne pas de précision sur le type de tunnels dans lequel s'insèrent les atomes d'hydrogène, Chabre *et al.* et Galliez considèrent un remplissage en deux étapes : d'abord les tunnels 2x1 jusqu'à la saturation de ceux-ci, puis les tunnels 1x1. Le produit obtenu est un oxyhydroxyde saturé et stable de formule  $\delta\text{-MnOOH}$ . Galliez propose quant à lui un remplissage partiel des tunnels 2x1 jusqu'à la déformation des tunnels 1x1 adjacents. Les protons s'intercalent alors dans les tunnels 1x1 jusqu'à la saturation de ces tunnels. Les protons peuvent ensuite s'intercaler à nouveau dans les tunnels 2x1 jusqu'à la saturation. Le produit final obtenu, le  $\delta\text{-MnOOH}$ , est le même que celui du mécanisme de Chabre *et al.* Galliez est également le seul à considérer une réaction entre l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  initial et le dihydrogène pour former de l'eau et de l'argent métal.

## 2.5. Les limites du piègeur $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

### 2.5.1. Les gaz poisons

Chlique *et al.* [59] ont étudié le comportement du piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sous irradiation gamma (source de  $^{60}\text{Co}$ , débit de dose 3-4 kGy/h, doses intégrées : 1, 2 et 4 MGy).

Dans un premier temps, le piègeur seul a été irradié à un débit de dose de 3 à 4 kGy/h jusqu'à une dose intégrée de 4 MGy. Après l'irradiation, le piègeur a été caractérisé et aucune modification de sa structure n'a été mise en évidence.

Le piègeur a ensuite été irradié en présence de silicone dont la radiolyse produit du dihydrogène et du méthane. Dans les conditions de l'expérience, tout le dihydrogène de radiolyse a été piégé et l'efficacité de piégeage n'a pas été altérée par la présence de méthane.

L'expérience a été répétée en présence de résines échangeuses d'ions cationiques porteuses de groupements fonctionnels de type ammonium quaternaire. Dans ce cas, l'efficacité du piégeage du dihydrogène de radiolyse diminue, ce qui est attribué à l'effet poison de la triméthylamine résultant de la dégradation radiolytique des groupements ammonium quaternaire. Le piégeage n'est pas totalement inhibé (dans les conditions de l'essai, 80% du dihydrogène de radiolyse restent piégés), mais la cinétique de piégeage est fortement ralentie.

### 2.5.2. La présence d'eau

Chaudron [50] a montré que lorsque le piègeur n'est pas séché à la fin de sa préparation, la cinétique de piégeage du dihydrogène est ralentie. Deux piègeurs  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ont été préparés en mélangeant du  $\text{MnO}_2$  et de l' $\text{Ag}_2\text{O}$  (90/10 wt%) puis en ajoutant de l'eau à hauteur de 40 % de la masse du mélange. Un des piègeurs a ensuite été séché à 100°C pendant 2 h tandis que l'autre n'a subi aucun séchage. Un gramme de piègeur a ensuite été placé dans un réacteur en acier inoxydable de 58 cm<sup>3</sup>, puis du dihydrogène pur est introduit dans ce réacteur à une pression de 2 bar. La réaction de piégeage se déroule durant une heure à une température de 25°C. Dans les conditions de l'étude, le piègeur à l'état sec piège 100 % du dihydrogène avec lequel il a été mis en contact pendant une heure, mais seulement 81 % s'il est initialement humide.

De même, Kozawa *et al.* [55] ont préparé deux piègeurs  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (97/3 wt%) en mélangeant du  $\text{MnO}_2$  et de l' $\text{Ag}_2\text{O}$  puis en ajoutant de l'eau à hauteur de 20 % de la masse de  $\text{MnO}_2$ . Un des piègeurs a ensuite été séché sous air à 75°C pendant 1 à 2 h tandis que l'autre n'a subi aucun séchage. L'influence du séchage sur la capacité de piégeage a ensuite été étudiée en plaçant 1 g de piègeur dans un réacteur de 10 cm<sup>3</sup> dans lequel de l'azote et du dihydrogène sont introduits. La quantité de dihydrogène présente dans le réacteur est préalablement calibrée. La réaction de piégeage se déroule pendant 4 h à une température de 23 °C. L'absence de séchage induit une perte d'efficacité de piégeage d'environ 43 % (39 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> piégé par gramme de piègeur lorsque le séchage a eu lieu, contre 22 cm<sup>3</sup>/g sans séchage).

Pour compléter ces observations, des essais de piégeage du dihydrogène ont été réalisés au laboratoire avec trois piègeurs d'humidité variable (extrait sec compris entre 98.4% et 62.1%). Un gramme de piègeur a été introduit dans un réacteur étanche en inox de 1L, ainsi qu'un mélange gazeux de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avec une teneur en dihydrogène de 4% et une pression de 1,4 bar. Les essais ont été réalisés sur quelques heures pour étudier l'influence de la présence d'eau sur la cinétique initiale de piégeage, mais ne permettent pas de conclure sur l'influence de l'eau sur la capacité maximale de piégeage du piègeur. En effet, pour déterminer la capacité maximale, l'expérience se poursuit sur plusieurs mois avec de nombreux remplissages du réacteur nécessitant une étape de mise sous vide du réacteur pouvant sécher le piègeur.

La Figure I. 14 présente les courbes de piégeage obtenues dans chacun des cas. La présence d'eau n'inhibe pas la réaction de piégeage du dihydrogène, mais elle la ralentit fortement, ce qui peut s'expliquer par le fait que le dihydrogène doit d'abord diffuser dans la porosité du matériau obstruée par l'eau avant de réduire le  $\gamma\text{-MnO}_2$ .

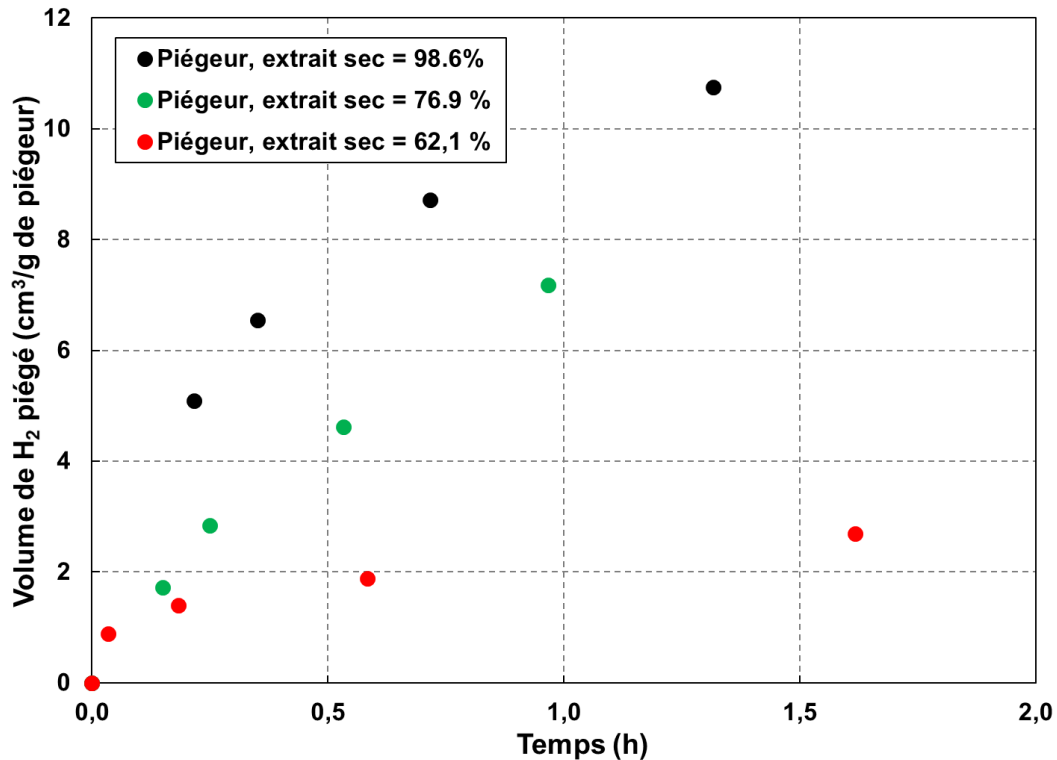


Figure 1. 14 : Cinétique de piégeage du piégeur  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O à différentes humidités (T = 20°C)

## 2.6. Récapitulatif

La piste que nous explorons dans ce travail est de limiter le dégazage de tritium gazeux par les colis de déchets tritiés cimentés grâce à l'incorporation d'un piégeur dans la matrice de conditionnement. Une revue des différents piégeurs disponibles pour le dihydrogène (qui possède les mêmes propriétés chimiques que le tritium) nous a conduit à sélectionner un piégeur de type MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nous avons montré que le MnO<sub>2</sub> possède de nombreux polymorphes, mais que la forme la plus intéressante pour le piégeage est la nsutite ou  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Nous pouvons retenir les points suivants pour la suite de l'étude.

La nsutite est une intercroissance de blocs de pyrolusite et de ramsdellite, ce qui entraîne la présence de tunnels 1x1 et 2x1 dans sa structure. Celle-ci présente également des défauts de micromaclage.

Pour que le piégeage du dihydrogène par la nsutite soit efficace, il est nécessaire d'ajouter un promoteur. Le carbonate d'argent se révèle comme un très bon candidat : il permet un piégeage aussi efficace que lorsque le palladium est employé, mais à un coût plus faible. Le carbonate d'argent est issu de la carbonatation de l'oxyde d'argent au contact du dioxyde de carbone de l'air lors de la préparation du piégeur.

Différents auteurs se sont intéressés au mécanisme de piégeage du dihydrogène par le piégeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les atomes d'hydrogène sont reliés aux atomes d'oxygène et s'intercalent dans les tunnels du MnO<sub>2</sub>. Les ions Mn<sup>4+</sup> sont réduits en ions Mn<sup>3+</sup>, engendrant une déformation des tunnels par effet Jahn Teller. Le produit final obtenu est le  $\delta$ -MnOOH, une intercroissance de groutite et de manganite.

L'efficacité du piégeur peut être affectée par la présence de poisons. Si le méthane est sans effet, il n'en est pas de même en présence de triméthylamine N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> qui ralentit le piégeage, sans toutefois l'inhiber. De même, le piégeage est plus lent en présence d'eau,

ce qui s'explique par le fait que l'hydrogène doit d'abord diffuser dans la porosité du piègeur partiellement ou totalement saturée en eau avant de réagir avec le manganèse.

### **3. Conclusion**

Des déchets tritiés sont actuellement produits par les activités militaires, les installations nucléaires, la recherche et d'autres petits producteurs. La mise en fonctionnement du réacteur ITER, et plus tard son démantèlement, génèreront aussi des quantités significatives de déchets tritiés.

Pour être stockés sur un site de l'ANDRA, ces déchets doivent respecter des critères visant à la protection de l'environnement et des populations. Le tritium étant très mobile dans l'environnement et difficile à confiner, il existe des limites strictes en termes d'activité maximale du déchet et de taux de dégazage de tritium autorisé.

Actuellement, peu de déchets tritiés respectent ces critères. Pour que les déchets actuellement sans filière puissent être envoyés en stockage, diverses solutions sont à l'étude : entreposage intermédiaire permettant la diminution de l'activité en tritium par décroissance radioactive, traitement de détritiation préalable du déchet, ou amélioration de son conditionnement pour limiter les émanations de tritium gazeux des colis produits.

Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à la troisième stratégie. L'objectif est de piéger le tritium gazeux relâché par les déchets conditionnés en matrice cimentaire grâce à un piègeur dispersé au sein de la matrice. Parmi les piègeurs recensés dans la littérature, le piègeur de type  $MnO_2/Ag_2CO_3$  a retenu notre attention. Il présente en effet une bonne capacité de piégeage du dihydrogène à température ambiante et pression atmosphérique, avec un coût inférieur à celui des piègeurs au palladium, et il n'est pas détérioré sous irradiation gamma jusqu'à une dose intégrée de 4 MGy. En revanche, le piégeage peut être affecté par l'environnement chimique dans lequel le piègeur est placé. Ainsi, le piégeage du dihydrogène est-il ralenti en présence de triméthylamine (un produit de dégradation radiolytique des résines échangeuses d'ions cationiques) ou d'eau.

Notre objectif est de disperser le piègeur en matrice cimentaire. Or ce matériau est élaboré par mélange de ciment, de sable et d'eau. La teneur en eau d'une matrice cimentaire doit être suffisante pour permettre l'hydratation totale du ciment, mais également pour assurer une bonne ouvrabilité du matériau à l'état frais. Les rapports massiques eau/ciment (E/C) des matrices cimentaires utilisées pour le conditionnement de déchets sont généralement compris entre 0.4 et 0.6, et peuvent même atteindre des valeurs supérieures (0.8 à 0.9) pour des formulations particulières destinées par exemple à l'enrobage de boues [37]. Dans un matériau à base de ciment Portland, l'eau liée, incluant l'eau chimiquement liée dans les hydrates (sous forme de groupement hydroxyle liés aux atomes de Ca, Al, Si, ou sous forme moléculaire comme l'eau de cristallisation) et l'eau adsorbée, correspond à un rapport massique eau/ciment (E/C) de l'ordre de 0.32 [83]. L'excédent d'eau est donc présent dans la porosité et peut interagir avec le piègeur dispersé. Il a été montré que la désaturation de la porosité capillaire par application d'un traitement thermique à 60°C permet de retrouver des performances de piégeage intéressantes [6]. Dans cette thèse, nous nous proposons d'étudier une alternative au traitement thermique : l'utilisation de liants à forte demande chimique en eau (eau nécessaire pour hydrater en totalité le liant), conduisant par les seules réactions d'hydratation à une désaturation importante du réseau poreux. Deux types de liants seront étudiés dans la suite : des ciments ettringitiques et des ciments phospho-magnésiens.

Les ciments ettringitiques forment par hydratation des quantités importantes d'ettringite ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), l'un des hydrates cimentaires les plus riches en eau. Ces liants peuvent être obtenus par mélange d'un ciment sulfo-alumineux avec une source de sulfate (gypse, anhydrite, hémihydrate) et, éventuellement, d'hydroxyde de calcium (chaux, ciment



Portland...). En ajustant les proportions du mélange, une large gamme de matériaux peut être élaborée [84]–[86]: liants à prise rapide, à résistance mécanique élevée, à retrait compensé, expansifs... Les propriétés obtenues dépendent de la composition du mélange, mais également des vitesses de dissolution respectives de ses différents constituants. Pour l'application visée dans cette étude, l'enjeu est de maximiser la quantité d'ettringite formée pour consommer l'eau de gâchage tout en garantissant la stabilité du matériau à l'état durci.

Les ciments phospho-magnésiens sont composés d'oxyde de magnésium calciné à haute température et d'un sel de phosphate acide comme le dihydrogénophosphate de potassium. Le principal produit formé, lorsque ce mélange est mis au contact de l'eau, est la K-struvite  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  [87]. Si les réactifs sont introduits en proportions équimolaires, la demande chimique en eau théorique correspond à un rapport eau/ciment de 0.51. Un tel rapport permet d'obtenir une pâte fluide après malaxage. Au contraire du ciment Portland, il n'est donc pas nécessaire de surdoser l'eau par rapport à la demande chimique pour obtenir une bonne ouvrabilité. En conséquence, le volume de solution interstitielle résiduelle dans un liant phospho-magnésien après réaction pourrait être faible. De nombreuses questions restent néanmoins posées concernant la quantité d'eau effectivement consommée au cours de l'hydratation, la structure poreuse du matériau obtenu et sa stabilité volumique.

L'objectif de la thèse peut donc être reformulé de la façon suivante : formuler et caractériser des matrices cimentaires à partir de liants à forte demande chimique en eau (ciment sulfo-alumineux et ciment phospho-magnésien) incorporant un piègeur de type  $\gamma$ -  $MnO_2/Ag_2CO_3$  afin de piéger *in situ* et de façon irréversible le tritium gazeux relâché par les déchets conditionnés (Figure I. 15).

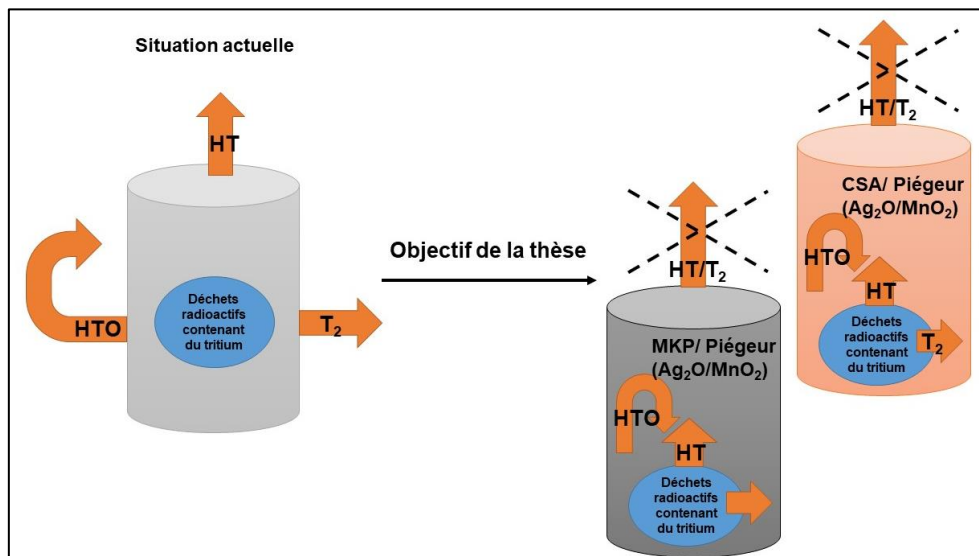


Figure I. 15 : Objectifs de la thèse

Au cours de ce travail, nous tenterons plus particulièrement de répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelle est l'influence du piègeur sur l'hydratation des liants étudiés (ciment sulfo-alumineux et phospho-magnésien) ?
- 2) De façon réciproque, quelle est l'influence de la matrice cimentaire sur les propriétés de piégeage du piègeur ?

3) Les matériaux élaborés permettent-ils le piégeage du tritium gazeux – ou de son simulant le dihydrogène - relâchés en leur sein par les déchets conditionnés ?

# Chapitre II

---

Influence du piègeur sur l'hydratation  
du ciment phospho-magnésien



## Sommaire Chapitre 2

<b>1. Les ciments phospho-magnésiens : composition et hydratation.....</b>	<b>33</b>
1.1. La composition des ciments phospho-magnésiens .....	33
1.2. Principales applications des ciments phospho-magnésiens .....	35
1.3. L'hydratation d'un ciment phospho-magnésien .....	36
1.3.1. Le déroulement de l'hydratation .....	36
1.3.2. Le rôle de l'acide borique.....	41
1.4. L'eau dans une pâte de ciment phospho-magnésien.....	42
1.5. Récapitulatif.....	43
<b>2. Influence du piègeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien.....</b>	<b>44</b>
2.1. Caractérisation des matières premières et méthodes mises en œuvre pour étudier l'hydratation du ciment phospho-magnésien .....	44
2.1.1. Caractérisation des matières premières utilisées.....	44
2.1.2. Préparation des pâtes.....	47
2.1.3. Caractérisation de la cinétique d'hydratation.....	49
2.1.4. Caractérisation de l'assemblage minéralogique et de la quantité d'eau liée .....	50
2.1. Influence du piègeur sur la cinétique d'hydratation du ciment phospho-magnésien .....	51
2.2.1. Mesure du temps de prise Vicat .....	51
2.2.2. Etude par conductimétrie .....	52
2.2.3. Calorimétrie isotherme .....	53
2.3. Influence du piègeur sur les produits d'hydratation du ciment phospho-magnésien .....	55
2.3.1. Diffraction des rayons X.....	55
2.3.2. Analyse thermogravimétrique .....	57
2.3.3. Analyse par RMN-MAS du <sup>31</sup> P.....	60
2.4. Influence du piègeur sur la cinétique de consommation de l'eau de gâchage .....	62
2.5. Discussion.....	65
2.6. Récapitulatif.....	67
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>68</b>

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier des mortiers fluides incorporant un piègeur minéral de type  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dont la fonction serait de piéger le tritium gazeux relâché par les déchets tritiés. Ces matériaux pourraient alors être utilisés comme matrice de conditionnement et permettre l'élaboration de colis cimentés avec de faibles émanations de tritium. Dans le chapitre précédent, nous avons montré cependant que la cinétique de piégeage du dihydrogène, utilisé comme simulant non radioactif du tritium, ralentit fortement en présence d'eau. L'enjeu est donc de formuler des liants à forte demande chimique en eau devant permettre, par les seules réactions d'hydratation, d'atteindre une auto-dessiccation élevée. Pour ce faire, nous étudierons plus particulièrement dans ce chapitre les potentialités offertes par les ciments phospho-magnésiens. Nous commencerons par rappeler, à partir d'une étude bibliographique, ce que sont les ciments phospho-magnésiens et comment ils s'hydratent. Nous étudierons ensuite expérimentalement comment leur hydratation est influencée par l'introduction du piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

### **OBJECTIFS DU CHAPITRE 2 :**

- Décrire le déroulement de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien et les facteurs l'influençant.
- Etudier l'influence du piègeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien (cinétique, produits formés, eau libre résiduelle).

## **1. Les ciments phospho-magnésiens : composition et hydratation**

Dans cette partie, nous chercherons à répondre, à partir d'une analyse de la bibliographie, aux questions suivantes :

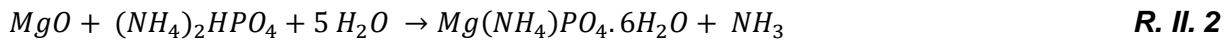
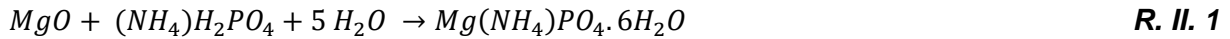
- Quelle est la composition d'un mortier phospho-magnésien ?
- Comment se déroule son hydratation ?
- Quels sont les paramètres qui l'influencent ?

### **1.1. La composition des ciments phospho-magnésiens**

Dans la littérature anglo-saxonne, les ciments phospho-magnésiens sont souvent référencés comme « céramiques phosphatées chimiquement liées » (CBPC) [88] parce qu'ils peuvent conduire à des matériaux de faible porosité et de résistance mécanique élevée. En réalité, ils appartiennent à la famille des liants hydrauliques au sens de la norme EN 197-1 : il s'agit de poudres minérales qui, mélangées avec de l'eau, font prise et durcissent selon des réactions d'hydratation et conduisent à un solide qui conserve sa cohésion sous eau.

Les ciments phospho-magnésiens sont constitués d'un oxyde de magnésium calciné à haute température et d'un sel de phosphate acide soluble dans l'eau. L'oxyde de magnésium est sous forme de poudre, le sel de phosphate quant à lui peut être dissout dans l'eau de gâchage ou mélangé à sec avec l'oxyde de magnésium. Dans ce dernier cas, la mise en œuvre des ciments phospho-magnésiens est identique à celle des ciments Portland (mélange du ciment avec de l'eau).

Lorsqu'un phosphate d'ammonium est utilisé dans la formulation du ciment phospho-magnésien, le principal produit formé, responsable de la prise et du durcissement, est la struvite  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [89] (R. II. 1 et R. II. 2):

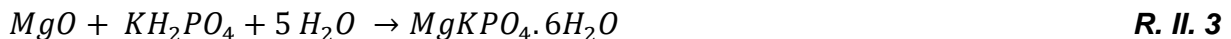


D'autres produits secondaires peuvent également être produits, tels que la dittmarite ( $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ), la schertelite ( $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ), la newberyite ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ) et le phosphate de magnésium  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Une phase amorphe ou mal cristallisée est formée dans les mélanges très peu dosés en eau [90].

Lors de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien élaboré avec un sel d'ammonium, de l'ammoniac se produit suivant la réaction R. II. 2. L'utilisation d'un sel de phosphate alcalin ( $NaH_2PO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ) permet d'éviter la production de ce gaz toxique.

Le dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) est le plus utilisé. En effet, il permet d'obtenir des hydrates mieux cristallisés que le sel analogue au sodium et les matériaux sont plus résistants si le rapport molaire Mg/P est supérieur à 8 [91].

Dans la suite de notre étude, nous formulerons donc un ciment phospho-magnésien en utilisant du dihydrogénophosphate de potassium et de la magnésie. L'hydratation d'un tel ciment entraîne la formation de K-struvite, analogue de la struvite où les ions ammonium sont remplacés par des ions potassium (R. II. 3).



Cette réaction est exothermique (enthalpie de réaction calculée  $\sim 124$  kJ/mol [92]). Lors de la préparation d'un volume important de matériau cimentaire, un phénomène auto-catalytique est observé : la chaleur produite augmente la température de la pâte, ce qui peut accélérer le processus de prise et engendrer des difficultés de mise en œuvre avec une prise éclair [93 ; 94].

Afin de ralentir l'hydratation et limiter l'auto-échauffement du matériau, différentes méthodes peuvent être utilisées [95]:

- l'utilisation d'un retardateur - en général de l'acide borique ou du borax - à une teneur typiquement comprise entre 1 et 2% de la masse du liant ( $MgO + KH_2PO_4$ ) ; cet ajout permet de contrôler la prise du matériau et de limiter son échauffement [96 – 100],
- la diminution de la réactivité de la magnésie par l'augmentation de sa température de calcination afin de réduire sa surface spécifique [101 ; 102],
- l'augmentation du pH en utilisant du  $K_2HPO_4$  et  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  afin de ralentir la dissolution de l'oxyde de magnésium [103 ; 104].

L'ajout d'un filler tel que des cendres volantes aluminosiliceuses, du laitier de haut fourneau ou de la wollastonite [105 – 107] permet de limiter la teneur en ciment au sein du matériau et donc de réduire son auto-échauffement. Il est à noter toutefois que si la chaleur d'hydratation, ramenée à la masse de matériau, est plus faible en présence de filler, la chaleur cumulée rapportée à la masse de ciment peut au contraire augmenter [108]. Cet effet, connu sous le nom d'« effet filler », s'explique par le fait que le filler offre une surface supplémentaire pour la nucléation hétérogène des hydrates.

## **1.2. Principales applications des ciments phospho-magnésiens**

Les ciments phospho-magnésiens possèdent un coût supérieur à celui des ciments silico-calciques et restent à l'heure actuelle utilisés pour des applications de niche.

Dans le domaine du génie civil et de la construction, ils sont principalement utilisés pour des opérations de réhabilitation en raison de leur prise et de leur durcissement rapides, de leur stabilité dimensionnelle et de la bonne liaison qu'ils développent avec des structures cimentaires anciennes [109 – 111].

Du fait de leur biocompatibilité et de leur activité antibactérienne, ils suscitent un intérêt dans le domaine biomédical [112 – 114].

Leur intérêt pour le conditionnement de déchets résulte de plusieurs facteurs :

- la précipitation d'un grand nombre de contaminants (en particulier les actinides) sous forme de composés phosphatés de très faible solubilité [115],
- la possibilité d'encapsulation du déchet au sein d'une matrice de faible perméabilité [116 ; 117]
- la possibilité de substituer le césium au potassium dans la structure de la K-struvite [118] et d'assurer ainsi le confinement de ce radionucléide,
- une solution interstitielle de pH proche de la neutralité lorsque le rapport molaire Mg/P du liant est proche de 1, et qui présente donc une meilleure compatibilité chimique avec certains déchets réactifs en milieu basique (aluminium métallique [119 ; 120]).

Le laboratoire National d'Argonne aux Etats-Unis a ainsi été le premier à développer un matériau à base de ciment phospho-magnésien baptisé Ceramicrete destiné au conditionnement de déchets sans filière tels que :

- des fragments d'ampoules de verre contaminés par du mercure, du cobalt 60, du césium 137 et de l'euporium 154 ainsi que des gants plombés cryo-broyés et contaminés par du césium 137 [121],
- de l'oxyde de Technétium 99 [122],
- des déchets contaminés par du plutonium [123],
- des solutions salines contenant des métaux lourds (Pb, Cr, Hg, Cd, Ni) [124 ; 125],
- des cendres et sols contaminés par des métaux lourds (Cd, Cr, Pb, Ni, Hg) [126].

Dans le domaine de l'inertage des déchets toxiques non radioactifs, les ciments phospho-magnésiens sont principalement étudiés pour l'inertage de déchets contenant des métaux lourds (cuivre [127 – 129], cadmium [130], zinc [129 ; 131], plomb [129 – 132]). Ils présentent plusieurs avantages :

- leur hydratation est faiblement retardée par les métaux lourds,
- ces derniers sont très faiblement lixiviés de la matrice.

Leur confinement résulte de deux processus :

- une encapsulation physique au sein du matériau de faible porosité,
- leur précipitation sous forme de phases de faible solubilité (hopéite  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , scholzite  $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  et hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  pour le zinc, apatite  $Pb_5(PO_4)_3F$  pour le plomb en présence de fluorures,  $NaCdPO_4$  pour le cadmium en présence de sodium).

### 1.3. L'hydratation d'un ciment phospho-magnésien

#### 1.3.1. Le déroulement de l'hydratation

L'hydratation du ciment phospho-magnésien a été investiguée par de nombreux auteurs. Le positionnement dans un diagramme ternaire  $\{MgO, KH_2PO_4, H_2O\}$  des différents mélanges étudiés jusqu'en 2018 (Figure II. 1) illustre la diversité des conditions expérimentales et contribue à expliquer la contradiction apparente des résultats obtenus. Si la majorité des auteurs s'accorde sur le fait que le déroulement de l'hydratation est plus complexe que celui suggéré par l'équation bilan (R. II. 3), le nombre d'intermédiaires réactionnels varie d'une étude à l'autre.

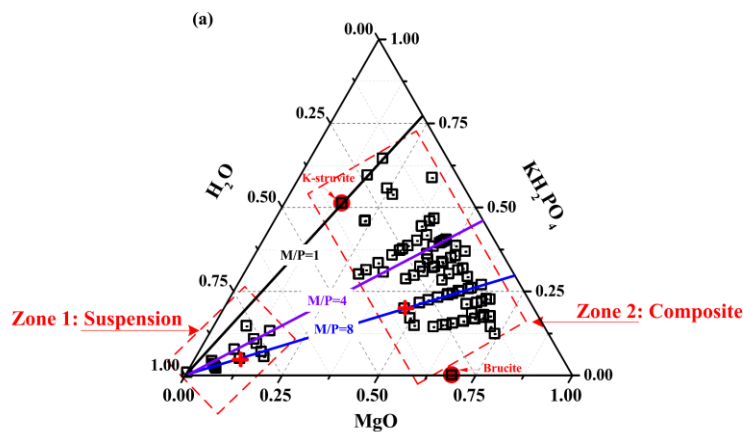


Figure II. 1 : Localisation dans le diagramme ternaire  $\{MgO, KH_2PO_4, H_2O\}$  des compositions de pâtes de ciment phospho-magnésien étudiées antérieurement à notre travail [133]

- Aucune formation d'intermédiaire réactionnel

Xu *et al.* [133] montrent que pour des ciments phospho-magnésiens élaborés avec un rapport molaire Mg/P de 8 et des rapports E/C égal à 0.25 et 0.5, la K-struvite se forme directement, sans produit transitoire (Figure II. 2). De la brucite précipite également en faible quantité pour des degrés d'hydratation avancés.

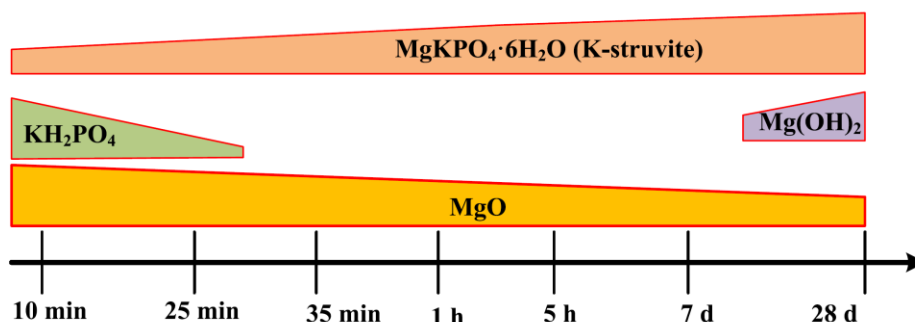


Figure II. 2 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment de rapport molaire Mg/P = 8 et de rapport E/C = 0.5 [133]

- Formation d'un intermédiaire réactionnel

Le Rouzic *et al.* [134] observent la précipitation de newberyite (MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) lors de l'étude de l'hydratation d'un ciment de rapport molaire Mg/P égal à 1 en suspension (E/C = 3.86) et en pâte (E/C = 0.2). Lahalle *et al.* [135] notent cependant que la newberyite pourrait en fait résulter de la déshydratation de la phosphorösslerite MgHPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, phase initialement formée lors de l'hydratation du ciment, pendant le séchage des échantillons qui précède leur caractérisation par diffraction des rayons X ou RMN-MAS du <sup>31</sup>P.

Viani *et al.* [136] se sont également intéressés à l'hydratation d'une pâte de ciment de rapport molaire Mg/P égal à 1, mais de rapport E/C égal à 0.3. Sa caractérisation par diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron) confirme la précipitation d'un produit transitoire avant la précipitation de K-struvite, mais son caractère amorphe ou mal cristallisé n'a pu permettre son identification.

Xu *et al.* [133] observent quant à eux la formation de Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O lors de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien avec un rapport molaire Mg/P égal à 8 et un rapport E/C de 5. Cette phase se transforme par la suite en K-struvite.

- Formation de plusieurs intermédiaires réactionnels

D'autres auteurs [127 ; 137] observent la formation de deux intermédiaires réactionnels avant la formation de K-struvite : la phosphorösslerite (MgHPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) et Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O pour des liants élaborés avec un rapport Mg/P compris entre 4 et 12 et un rapport E/C de 1 et 10.

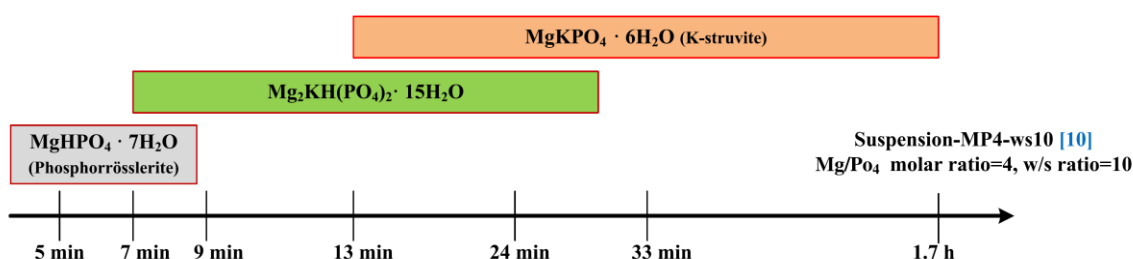
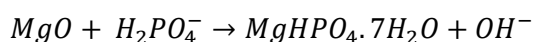


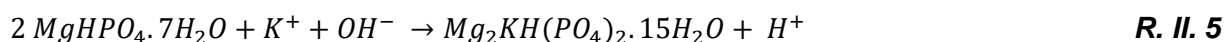
Figure II. 3 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment de rapport molaire Mg/P = 4 et de rapport E/C = 10 [133]

L'étude de Lahalle *et al.* [96 ; 135] sur des liants élaborés avec un rapport molaire Mg/P égal à 1 et des rapports E/C compris entre 0.56 et 100 permet d'obtenir plus de détails sur la formation de ces deux intermédiaires. La phosphorösslerite est observée lorsque le pH est compris entre 5 et 6.8 et se forme suivant la réaction suivante :



R. II. 4

La phosphorösslerite se dissout ensuite et forme la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15 H_2O$  suivant la réaction R. II. 5 lorsque le pH est compris entre 6.5 et 8.5.



Une dernière étape est la dissolution de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15 H_2O$  pour former de la K-struvite suivant la réaction R. II. 6.



Il est à noter que la K-struvite est détectée par RMN-MAS du  $^{31}P$  en très faible quantité dès le début de l'hydratation (pH = 5), et qu'elle devient l'hydrate majoritaire lorsque le pH est supérieur à 6.5.

Lahalle *et al.* [135] signalent également qu'en milieu très dilué (E/C = 100, Mg/P = 1), des quantités notables de cattite ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ) se forment en fin de réaction, en plus de la K-struvite, lorsque le pH est supérieur à 8.5 (Figure II. 4).

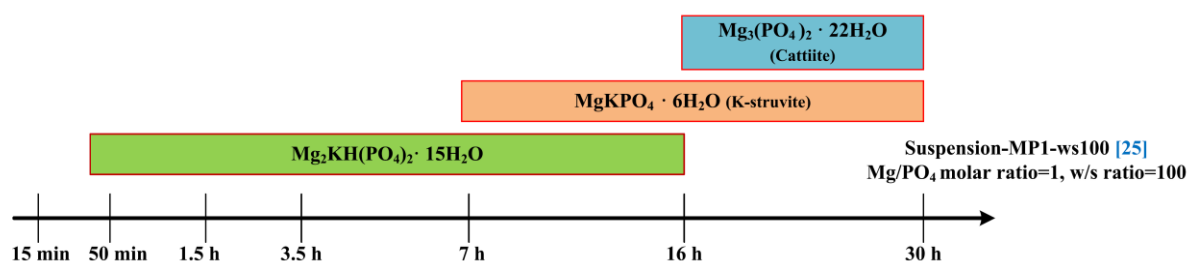


Figure II. 4 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment de rapport molaire Mg/P = 1 et de rapport E/C = 100 [133]

Enfin, Xu *et al.* [138] observent la formation de phosphorösslerite, de newberyite et de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15 H_2O$  comme intermédiaires lors de l'hydratation d'un liant de rapport molaire Mg/P égal à 2.7 avec un rapport E/C de 5 (Figure II. 5).

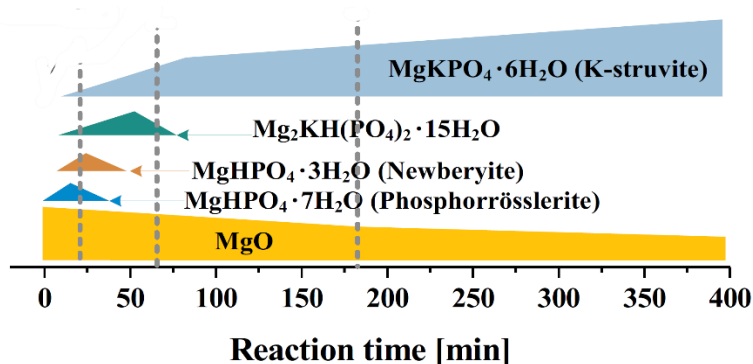


Figure II. 5 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment de rapport molaire Mg/P = 2.7 et de rapport E/C = 5 [138]

Soulignons pour terminer que Lahalle *et al.* [135], grâce à des analyses par RMN-MAS du  $^{31}P$ , montrent que des hydrates phosphatés supplémentaires, qui restent non identifiés, peuvent précipiter transitoirement lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien (M/P = 1, E/C = 1), mais en très faible quantité.

Cette revue bibliographique montre que l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien dépend fortement du rapport molaire Mg/P et du rapport massique E/C. Une clarification importante de l'influence de ces deux paramètres a été apportée récemment par l'approche thermodynamique développée par Lothenbach *et al.* [139]. Ces auteurs ont commencé par constituer une base de données thermodynamiques incluant les principales phases du

système {MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O}. Avec un logiciel de spéciation géochimique, ils ont ensuite étudié les assemblages minéralogiques obtenus en fonction des rapports Mg/P et E/C. Les principaux enseignements de cette étude sont les suivants.

- Le pH joue un rôle clé sur la stabilité des différentes phases (Figure II. 6). A pH <7, la phase thermodynamiquement stable est la newberyite (MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O). La phosphorösslerite (MgHPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) observée dans certaines pâtes de ciment phospho-magnésien est donc un produit métastable. Les pH intermédiaires (7-8) permettent de stabiliser les phases Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O et la cattiite Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·22H<sub>2</sub>O. La K-struvite devient stable à pH supérieur à 8 et en présence de concentrations élevées en potassium.

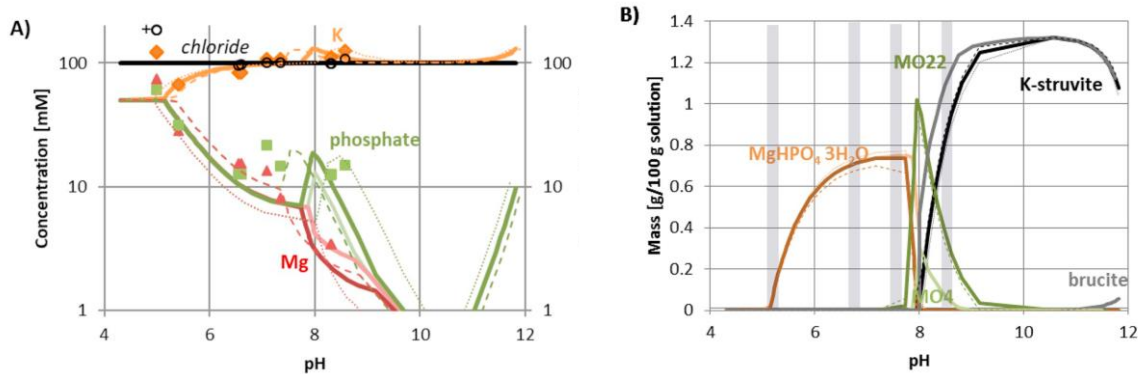


Figure II. 6 : Influence du pH sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) lors de la réaction de 50 mmol/L d'ions magnésium, 50 mmol/L de phosphates, 100 mmol/L de chlorures et des concentrations croissantes de KOH à 20°C [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de  $\pm 0.2$  unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales)

- L'augmentation du rapport molaire Mg/P tend à augmenter le pH du milieu réactionnel, et donc à favoriser la précipitation de K-struvite au détriment de la newberyite (Figure II. 7).

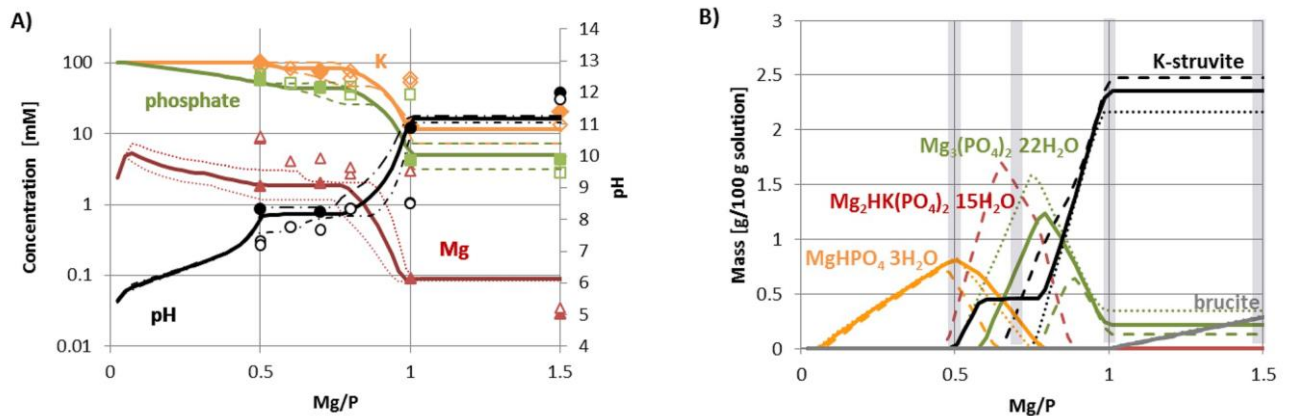


Figure II. 7 : Influence du rapport Mg/P sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) lors de la réaction de 100 mmol/L d'ions potassium et phosphate avec 50 à 150 mmol/L d'ions magnésium à 20°C [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de  $\pm 0.2$  unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales)



- La diminution du rapport E/C augmente les concentrations en ions potassium, phosphate, et magnésium en solution, ce qui stabilise la K-struvite au détriment de la cattiite (Figure II. 8).

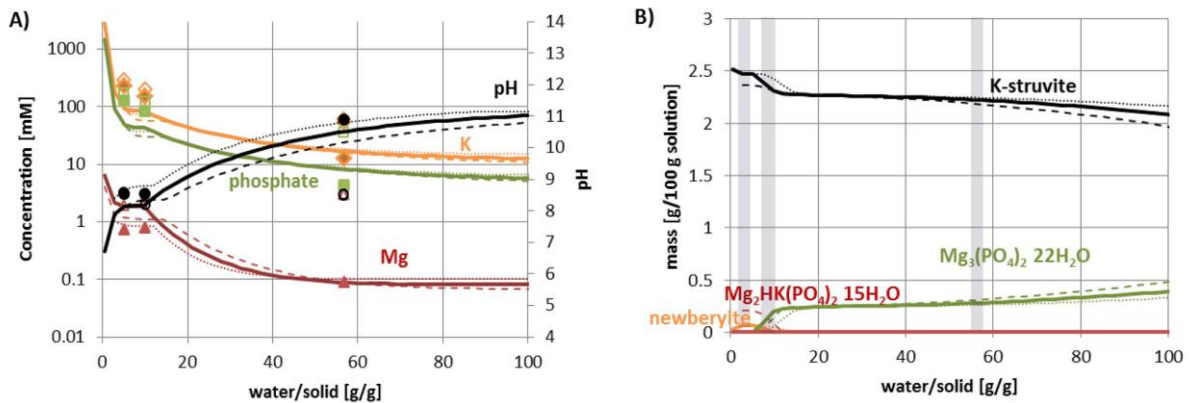


Figure II. 8 : Influence du rapport E/C sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) pour un rapport molaire initial Mg/P égal à 1 et une température de 20°C [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de  $\pm 0.2$  unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales).

- L'augmentation de la température déstabilise la cattiite au profit de la bobierite ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ou de la phase  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La K-struvite tend quant à elle à se déshydrater en  $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figure II. 9).

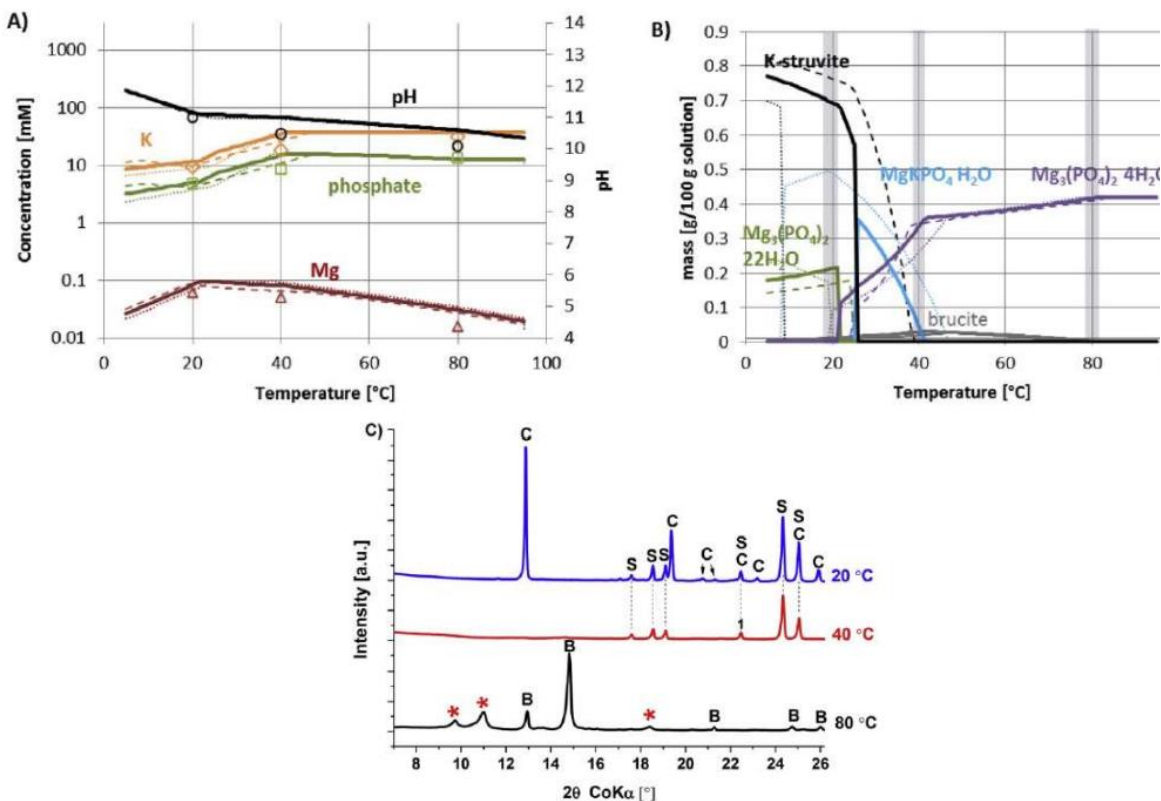


Figure II. 9 : Influence de la température sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) lors de la mise en contact de 1 g K-struvite dans 100 g d'eau, (C) DRX après 30 jours de réaction (B : bobierite, C : cattiite, S : K-struvite, 1 :  $\text{MgKPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , \* : phase non identifiée) [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de  $\pm 0.2$  unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales).

La séquence d'hydratation d'un ciment phospho-magnésien peut être réexaminée au vu de ces résultats. La dissolution du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  est beaucoup plus rapide que celle du  $\text{MgO}$ . La solution est donc caractérisée initialement par un faible rapport molaire Mg/P et un pH acide (pH d'une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 4.2$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Il est donc logique d'observer la précipitation initiale de la newberyite ou de la phosphorösslerite métastable. La dissolution progressive du  $\text{MgO}$  conduit à une augmentation du rapport molaire Mg/P et du pH, ce qui conduit à la déstabilisation de ces phases au profit de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , puis de la K-struvite. L'évolution minéralogique d'un ciment phospho-magnésien semble donc régie pour une grande part (si l'on excepte la phosphorösslerite) par la thermodynamique.

### 1.3.2. Le rôle de l'acide borique

De nombreuses études montrent que l'acide borique agit comme un retardateur de prise du ciment phospho-magnésien et que le retard engendré augmente avec la concentration d'acide borique [98 ; 99 ; 140]. Cependant, le mécanisme d'inhibition n'est pas clairement établi. Plusieurs hypothèses sont considérées :

- formation d'une couche « colmatante » à la surface de l'oxyde de magnésium qui ralentit la dissolution de ce dernier, la couche pouvant être constituée d'un composé amorphe [141] ou de lünebergite ( $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [142 ; 143],
- adsorption de l'acide borique sur les sites de dissolution de l'oxyde de magnésium, ralentissant la dissolution de ce dernier [144],
- complexation du magnésium en solution sous la forme  $[\text{MgB}(\text{OH})_4^+]$  [145].

Les essais réalisés par Lahalle [96 ; 135 ; 146] avec différents rapports eau/ciment ( $E/C = 100$ ,  $E/C = 10$  et  $E/C = 1$ ) et un rapport molaire Mg/P égal à 1 ont permis de préciser les processus mis en jeu.

Tout d'abord, la phosphorösslerite ( $E/C = 1$ ,  $E/C = 10$ ,  $E/C = 100$ ), la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $E/C = 1$ ,  $E/C = 10$ ,  $E/C = 100$ ), la K-struvite ( $E/C = 1$ ,  $E/C = 10$ ,  $E/C = 100$ ) et la cattite ( $E/C = 100$ ) restent observées en présence d'acide borique.

Cependant, en suspension très diluée ( $E/C = 100$ ), l'augmentation de la concentration en acide borique (de 0 à 41.7 mmol/L) modifie la répartition des hydrates formés : la précipitation de la cattite au détriment de la K-struvite est favorisée en fin de réaction. Dans le cas extrême d'une concentration en acide borique de 417 mmol/L, la phosphorösslerite formée initialement est convertie en lünebergite et aucun hydrate ne contenant des ions potassium ne se forme.

L'acide borique retarde l'hydratation des suspensions cimentaires ( $E/C = 10$ ,  $E/C = 100$ ) comme celle des pâtes de ciment ( $E/C = 1$ ). Dans les deux cas, l'acide borique ne semble pas influencer sur la dissolution des réactifs ( $\text{MgO}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), mais plutôt sur la précipitation des hydrates. Les hypothèses suggérant un ralentissement de la dissolution de l'oxyde de magnésium par suite de l'adsorption de l'acide borique ou de la formation d'une couche « colmatante » peuvent être écartées. Par ailleurs, l'étude de la composition de la solution interstitielle de pâtes de ciment phospho-magnésien montre que la complexation du magnésium sous la forme d'un complexe  $[\text{MgB}(\text{OH})_4^+]$  reste marginale. La stabilisation du magnésium en solution sous la forme du complexe  $[\text{MgB}(\text{OH})_4^+]$  ne peut donc jouer qu'un rôle très secondaire dans le retard à l'hydratation.

L'acide borique retarde donc la précipitation des hydrates. Plusieurs processus peuvent être distingués selon le rapport eau/ciment.

- Dans le cas de la suspension cimentaire ( $E/C = 100$  et  $E/C = 10$ ), la précipitation des hydrates contenant du potassium est retardée. En effet, les ions potassium, et dans une moindre mesure les ions magnésium, restent en solution pour compenser les charges négatives apportées par les ions borate ( $B(OH)_4^-$ ) et polyborate ( $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_5O_6(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ) formés lorsque le pH de la solution interstitielle augmente. Pour des concentrations allant de 4.17 mmol/L à 41.7 mmol/L, le bore reste en solution ; pour une concentration de 417 mmol/L, une partie du bore est consommée pour former de la lünebergite.
- Dans le cas de la pâte de ciment ( $E/C = 1$ ), deux processus sont susceptibles d'expliquer le retard de l'hydratation :
  - la stabilisation des cations (en particulier du magnésium) en solution qui contribue à compenser les charges négatives résultant de la formation d'ions polyborate à partir de pH 6 ;
  - la précipitation initiale de composés boratés amorphes ou mal cristallisés consommant une partie du bore et du phosphore en solution. La précipitation de lünebergite  $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$  ne peut être totalement écartée, mais, si cette phase se forme, elle est très mal cristallisée et accompagnée d'autres hydrates boratés. Les solides boratés formés initialement sont ensuite partiellement déstabilisés lorsque le pH devient supérieur à 6.5. La libération des ions en solution et la précipitation massive des hydrates qui s'ensuit conduit à la prise du matériau.

Ces deux processus semblent avoir une influence sur l'évolution du pH de la solution interstitielle : ce dernier augmente plus lentement en présence d'acide borique.

#### **1.4. L'eau dans une pâte de ciment phospho-magnésien**

Dans un matériau cimentaire, l'eau peut faire partie intégrante des hydrates ou être piégée dans la porosité capillaire (en cas d'ajout d'excès d'eau lors du gâchage, ou lorsque l'eau est apportée par l'environnement extérieur).

D'un point de vue mésoscopique, l'eau se trouve dans un milieu confiné, au sein des pores, et les molécules d'eau interagissent de deux façons distinctes [147] :

- entre elles (interactions liquide-liquide),
- avec la paroi des pores, par le biais d'interactions hydrophiles ou par formation de liaisons hydrogène.

Les propriétés de l'eau ne sont donc pas homogènes dans tout le pore et on distingue classiquement deux « formes » d'eau :

- l'eau libre, située au centre du pore ; les molécules d'eau sont organisées et liées entre elles par des liaisons hydrogène;
- l'eau interfaciale, liée à la surface des pores sur une épaisseur de deux à quatre couches moléculaires.

D'un point de vue microscopique, l'eau est celle associée aux hydrates. On distingue :

(i) l'eau de structure (ou eau de constitution), présente sous forme de groupes hydroxyle –OH, et qui fait partie de la structure de l'hydrate, comme dans la brucite  $Mg(OH)_2$ ;

(ii) l'eau de cristallisation, correspondant à de l'eau moléculaire piégée dans la structure du matériau (par exemple, les molécules d'eau dans les canaux de la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  [148]).

(iii) l'eau adsorbée à la surface du solide par:

- physisorption : les forces mises en jeu sont principalement des forces de Van der Waals; il n'y a donc pas de modification de la structure moléculaire et le phénomène est parfaitement réversible (par augmentation de la température par exemple) ;
- chimisorption : il y a formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'énergie de liaison mise en jeu est beaucoup plus forte et la désorption plus difficile, voire irréversible.

Dans la suite de ce travail, nous adopterons les définitions suivantes :

**Eau liée** : eau chimiquement liée dans les hydrates (eau de structure et eau de cristallisation) et eau adsorbée.

**Eau libre** : eau de gâchage excédentaire et facilement évaporable à une température inférieure ou égale à 105°C, située dans la porosité du matériau.

**Demande chimique en eau** : quantité d'eau théorique nécessaire pour hydrater en totalité une masse de ciment donnée.

Le calcul de la demande chimique en eau d'un ciment phospho-magnésien à partir de l'équation bilan (R. II. 3) correspond à un rapport E/C de 0.51 (où C désigne la somme des masses de MgO et de  $KH_2PO_4$ ). Un tel rapport permet d'obtenir une pâte fluide après malaxage. Il n'est donc pas nécessaire de surdoser l'eau par rapport à la demande chimique pour obtenir une bonne ouvrabilité à l'état frais.

## 1.5. Récapitulatif

Nous retiendrons de cette étude bibliographique que les ciments phospho-magnésiens sont constitués d'un oxyde de magnésium calciné à haute température et d'un sel de phosphate acide soluble dans l'eau. Le dihydrogénophosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) tend à remplacer le phosphate ammoniacal utilisé dans les premières compositions de ciments phospho-magnésiens car il permet d'éviter le dégagement d'ammoniac produit lors de l'hydratation du liant.

L'hydratation d'un ciment composé de  $KH_2PO_4$  et MgO se déroule selon un processus de dissolution/précipitation. L'hydratation fait intervenir différents produits intermédiaires (principalement la phosphorösslerite  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ , la newberyite  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ ) avant la formation de la K-struvite. Le rapport molaire Mg/P, le rapport massique E/C et le pH sont des paramètres clés qui influent sur les assemblages minéralogiques formés.

Un enjeu important pour l'utilisation des ciments phospho-magnésiens est le contrôle de leur réactivité. Un retardateur, le plus souvent l'acide borique ou le borax, et un filler sont presque systématiquement ajoutés de façon à éviter une prise trop rapide et un auto-échauffement trop important du matériau.

## 2. Influence du piégeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien

L'étude bibliographique a permis de préciser le déroulement de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien en fonction de son rapport molaire Mg/P et de son rapport E/C. L'incorporation d'un piégeur de type  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans une pâte de ciment phospho-magnésien n'ayant jamais été réalisée, nous chercherons dans la suite de ce chapitre à préciser l'influence du piégeur sur l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien de rapport molaire Mg/P égal à 1 (cinétique, nature des hydrates formés, quantité d'eau liée).

- Le piégeur a-t-il une influence sur la cinétique d'hydratation ?
- Modifie-t-il l'assemblage minéralogique formé et la quantité d'eau liée en fin de réaction ?

Pour ce faire, deux séries de pâtes de ciment seront étudiées :

- des matériaux de référence sans piégeur,
- des pâtes incorporant du piégeur à hauteur de 5 ou 10 % (par rapport à la masse totale du matériau).

### 2.1. Caractérisation des matières premières et méthodes mises en œuvre pour étudier l'hydratation du ciment phospho-magnésien

#### 2.1.1. Caractérisation des matières premières utilisées

##### 2.1.1.1. L'oxyde de magnésium

Un oxyde de magnésium (MgO, MagChem® 10 CR de M. A. F. Magnesite B. V.) calciné à haute température (entre 1300°C et 1400°C) est utilisé afin d'éviter une prise trop rapide du ciment.

Sa composition chimique moyenne a été déterminée par fluorescence X (Tableau II. 1).

Tableau II. 1 : Composition chimique de l'oxyde de magnésium utilisé (incertitude  $\pm 2\%$  pour les oxydes majeurs et  $\pm 10\%$  pour les traces)

Oxydes	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	Perte au feu
% massique	98.20	0.90	0.40	0.20	0.10	0.01	0.01	0.25

La distribution granulaire de l'oxyde de magnésium, qui peut influencer fortement la vitesse d'hydratation du liant phospho-magnésien, a été déterminée par granulométrie laser (Figure II. 10). Le mode principal est observé pour un diamètre de 25  $\mu\text{m}$  et les 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> déciles sont respectivement :  $d_{10} = 4.8 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 18.9 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 45.6 \mu\text{m}$ . La surface spécifique de la poudre, déterminée par adsorption d'azote (méthode BET), est de 0.9 m<sup>2</sup>/g.

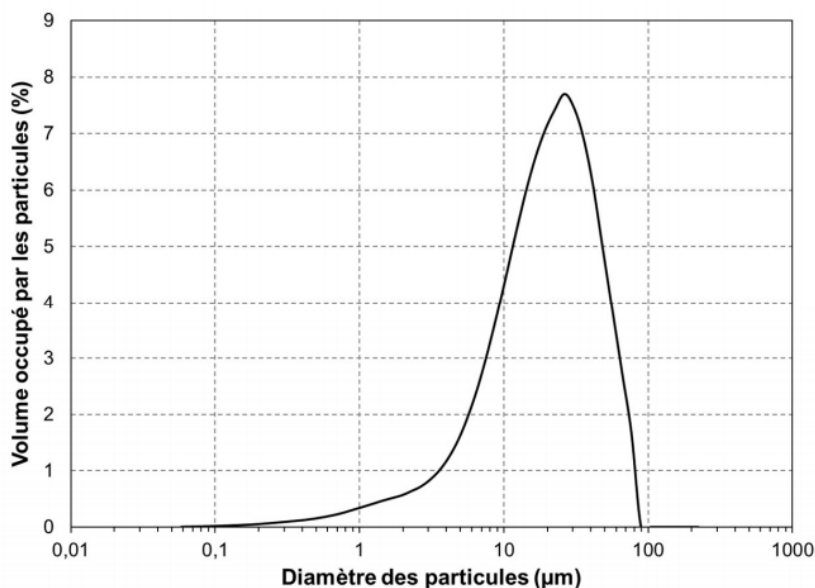


Figure II. 10 : Distribution granulair de l'oxyde de magnésium utilisé

### 2.1.1.2. Le dihydrogénophosphate de potassium

Le sel de potassium utilisé est du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Krista fourni par YARA. Il s'agit d'un produit industriel utilisé comme engrais. Sa pureté est supérieure à 98%. Sa distribution granulair est monomodale et le 1<sup>er</sup> décile, le 5<sup>ème</sup> décile et le 9<sup>ème</sup> décile sont respectivement :  $d_{10} = 139 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 303 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 566 \mu\text{m}$ .

### 2.1.1.3. Les cendres volantes

Des cendres volantes à faible teneur en oxyde de calcium ont été ajoutées comme filler afin de :

- limiter la chaleur produite lors de l'hydratation,
- gagner en fluidité et stabilité du matériau à l'état frais.

Les cendres ajoutées proviennent de la centrale thermique de Carling en Moselle et possèdent la composition indiquée dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Composition des cendres volantes de la centrale thermique de Carling utilisées

Oxydes	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SrO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$	$\text{SO}_3$	Perte au feu
% massique	57.69	21.75	7.10	3.82	2.29	0.92	0.10	.048	0.12	0.89	2.54	2.56	0.58	1.99

La distribution granulair de ces cendres a été mesurée par granulométrie laser (Figure II. 11). Les 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup>, et 9<sup>ème</sup> déciles sont respectivement :  $d_{10} = 3.52 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 14.9 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 65.5 \mu\text{m}$ . Leur surface spécifique, déterminée par adsorption d'azote (méthode BET), est de  $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

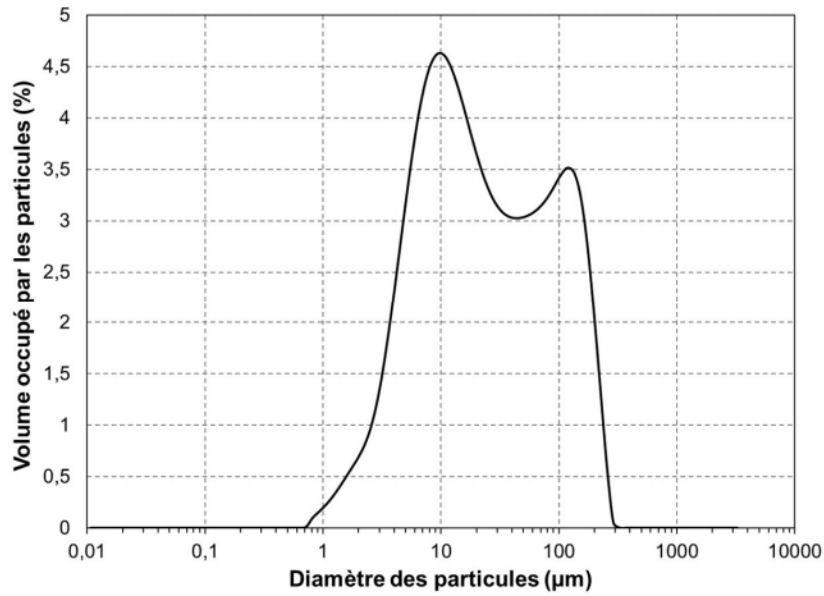


Figure II. 11 : Distribution granulair des cendres volantes de la centrale de Carling

#### 2.1.1.4. Le piégeur

Le piégeur utilisé est un mélange de  $\gamma\text{-MnO}_2$  et d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans les proportions massiques 85/15%. Il a été élaboré selon le protocole présenté dans le chapitre 1 par la société A<sup>3</sup>i. Sa distribution granulair est présentée sur la Figure II. 12 ( $d_{10} = 6.3 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 20.4 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 43.7 \mu\text{m}$ ).

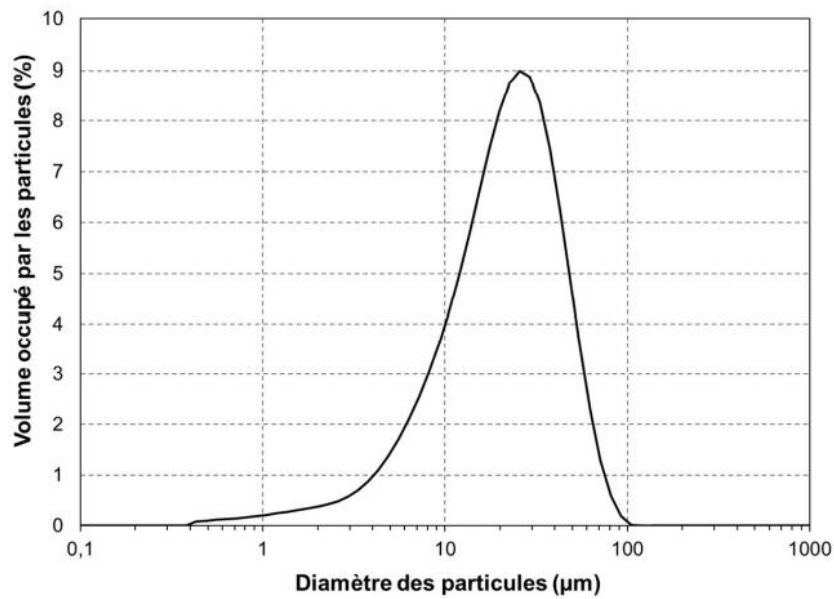


Figure II. 12 : Distribution granulair du piégeur utilisé

Une observation du piégeur au microscope électronique à balayage couplée à une analyse EDS (conditions d'analyse présentées en annexe A) indique la présence de particules d'argent déposées ou non sur les grains de  $\text{MnO}_2$  (Figure II. 13).



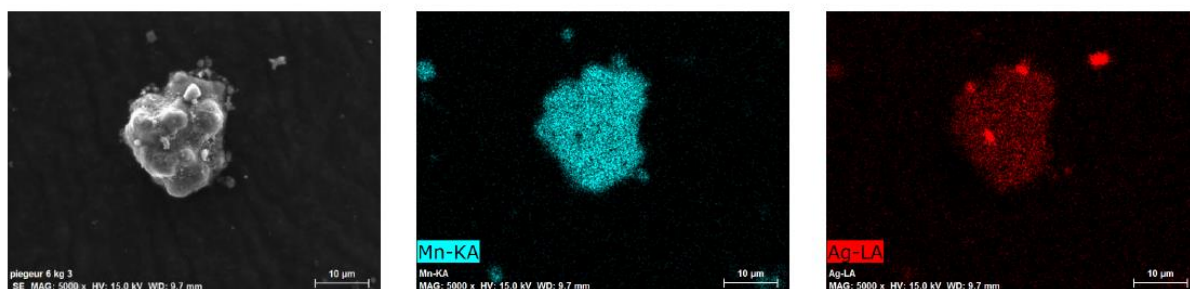


Figure II. 13 : Observation au microscope électronique à balayage (e- secondaires) d'un grain de piégeur (gauche) – analyse EDS du manganèse (centre) et de l'argent (droite).

Le piégeur est très mal cristallisé (Figure II. 14) : les pics larges observés sur son diffractogramme peuvent être indexés comme ceux de la nsutite ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ). Il est à noter que ce diagramme de diffraction est identique à celui du  $\gamma\text{-MnO}_2$  utilisé comme matière première pour l'élaboration du piégeur. Le carbonate d'argent présent est donc présent dans le piégeur sous forme amorphe ou nanocristallisée.

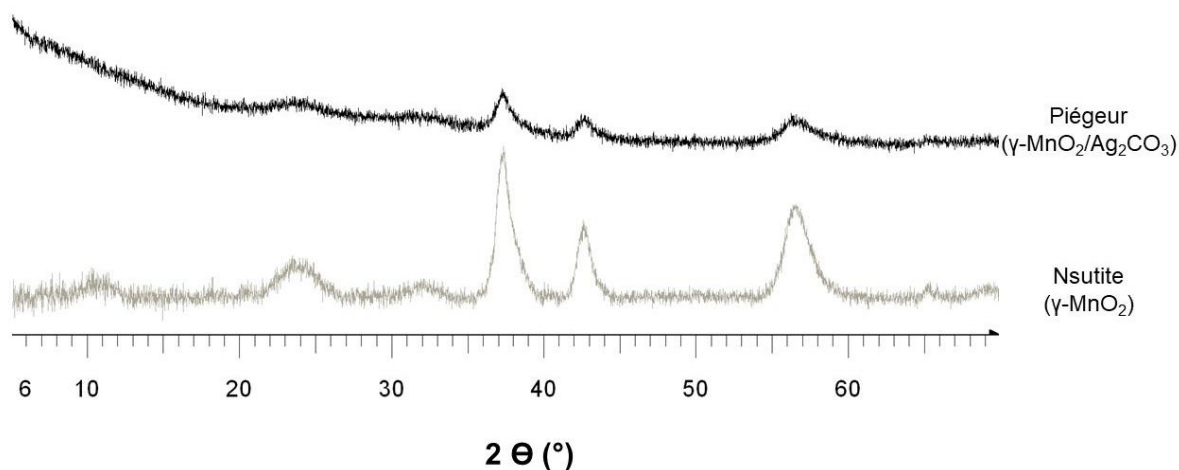


Figure II. 14 : Diffractogrammes du piégeur ( $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) et du  $\gamma\text{-MnO}_2$

#### 2.1.1.5. Le retardateur

Les retardateurs les plus utilisés pour les ciments phospho-magnésiens sont le borax et l'acide borique. Ce dernier, par ailleurs largement utilisé dans le milieu nucléaire comme absorbeur de neutrons, a donc été mis en œuvre dans la suite pour éviter une prise trop rapide de la pâte de ciment.

#### 2.1.2. Préparation des pâtes

L'acide borique est introduit dans l'eau de gâchage et agité pendant 30 minutes à température ambiante jusqu'à dissolution partielle.

Le dihydrogénophosphate de potassium, l'oxyde de magnésium, les cendres volantes et, le cas échéant, le piégeur sont préalablement mélangés au Turbula pendant 30 minutes.



Des volumes de 1 L de pâte de ciment phospho-magnésien incorporant ou non du piégeur (Tableau II. 3) sont préparés selon le protocole suivant :

- introduction des poudres pré-mélangées dans un malaxeur pour mortiers (CAD Instruments) conforme à la norme EN 196-1, puis ajout progressif de la solution de gâchage sous agitation à vitesse lente,
- poursuite du malaxage pendant 5 minutes à vitesse lente.

**Tableau II. 3 : Tableau récapitulatif des masses à peser pour un litre de formulation.**

<b>Composants</b>	<b>MKP + 0% Piégeur</b>	<b>MKP + 5% Piégeur</b>	<b>MKP + 10% Piégeur</b>
MgO Machem10CR (g)	131.3		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Krista (g)	443.2		
Cendres volantes Carling (g)	459.5		
B(OH) <sub>3</sub> (VWR Rectapur) (g)	23.0		
Eau (g)	293.0		
Piégeur $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	0	66.2	139.6

Les pâtes sont préparées avec un rapport molaire Mg/P égal à 1 et les rapports massiques suivants : cendres volantes/ciment (Cv/C) = 0.8, eau/ciment (E/C) = 0.51, acide borique/ciment ([B(OH)<sub>3</sub>]/C) = 0.04.

Pour les pâtes incorporant du piégeur, celui-ci a été ajouté à une teneur de 5 ou 10 % de la masse totale du matériau.

Ces paramètres de formulation ont été sélectionnés pour les raisons suivantes :

- **Rapport molaire Mg/P** : Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que le rapport molaire Mg/P du ciment influe sur la nature des hydrates formés au cours de l'hydratation ainsi que sur le pH de la solution interstitielle du matériau. Par ailleurs, pour un même rapport E/C, la résistance mécanique des matériaux durcis passe par un maximum pour un rapport molaire Mg/P qui varie de 3 à 6 selon les études [149 – 152]. L'augmentation du rapport molaire Mg/P ralentit la prise, diminue le retrait de dessiccation et améliore la conductivité thermique [134 ; 153 ; 154]. Il est à noter que ces travaux ont été menés sur des durées relativement courtes (90 j). Les matériaux optimisés présentent tous de l'oxyde de magnésium en excès [155], ce qui pourrait induire un risque d'expansion à long terme suite à une hydratation du MgO résiduel en Mg(OH)<sub>2</sub> [156]. Par ailleurs, l'un des déchets tritiés produits par l'installation ITER pourrait contenir du béryllium métallique dont le diagramme potentiel-pH est proche de celui de l'aluminium [157]. Or il a été montré qu'un mortier phospho-magnésien formulé à partir d'un ciment de rapport molaire Mg/P égal à 1 possède un pH de solution interstitielle proche de 8, situé dans le domaine de passivation de l'aluminium, ce qui, par rapport à une matrice à base de ciment Portland, permet de réduire considérablement la corrosion du métal et la production de dihydrogène qu'elle entraîne [120 ; 158].

Le rapport molaire Mg/P est donc fixé à 1 dans la suite de l'étude pour les deux raisons suivantes :

- limiter la présence d'oxyde de magnésium résiduel au sein du matériau et éviter ainsi l'expansion qui résulterait de l'hydratation à long terme de MgO en Mg(OH)<sub>2</sub> dans le mortier durci ;
  - limiter la corrosion de métaux comme le béryllium ou l'aluminium qui pourraient constituer certains des déchets à immobiliser.
- **Rapport massique Cv/C** : Stefanko *et al.* [119], dans leur travail de formulation d'un mortier d'injection pour des opérations de démantèlement sur le site américain de Savannah River, ont montré que des rapports massiques Cv/C et S/C (sable / ciment) fixés à 1 apparaissent comme optimaux pour la formulation d'un mortier fluide. Pour ce travail, nous avons retenu le principe d'un rapport filler/ciment égal à 1. Dans notre cas, le piégeur, dont la distribution granulaire est assez proche de celle des cendres volantes, est comptabilisé comme filler. L'obtention d'un rapport (Cv+piégeur/C) proche de 1 conduit à réduire la teneur en cendres volantes, de telle sorte que le rapport Cv/C devient égal à 0.8.
- **Rapport E/C** : Dans le but de minimiser la présence d'eau libre résiduelle au sein du matériau hydraté, le rapport E/C est fixé à 0.51, ce qui correspond à la demande chimique en eau théorique du ciment calculée selon l'équation (R. II. 3).
- **Taux d'incorporation massique du piégeur** : Le taux d'incorporation massique du piégeur a été fixé à 10% (valeur de référence) ou 5%. Selon les calculs réalisés par Lambertin [159], un taux de 10% correspond à un large excès de piégeur par rapport à la quantité de tritium (T<sub>2</sub> ou HT) qui serait à piéger dans un colis de déchets cimentés.
- **Rapport [B(OH)<sub>3</sub>]/C** : Le rapport massique acide borique / ciment a été fixé à 4%. Des travaux préliminaires à notre étude ont montré qu'un tel dosage permet d'obtenir un temps de fin de prise supérieur à 4 h (4 h 30 min), l'un des objectifs recherchés pour un mortier d'immobilisation de déchets.

### 2.1.3. Caractérisation de la cinétique d'hydratation

La cinétique d'hydratation du ciment phospho-magnésien a été caractérisée à l'aide de trois techniques expérimentales : la mesure du temps de prise Vicat, la conductimétrie ionique et la microcalorimétrie isotherme.

#### • Mesure du temps de prise Vicat :

La mesure des temps de début et de fin de prise Vicat est effectuée avec un prisomètre Vicat automatique conforme à la norme EN 196-9. Les tests d'enfoncement de l'aiguille Vicat dans l'échantillon sont effectués toutes les 30 minutes.

#### • Conductimétrie ionique :

L'hydratation du ciment a lieu selon un processus de dissolution/précipitation : les phases anhydres se dissolvent, libérant des ions en solution et conduisant à sa sursaturation vis-à-vis des hydrates qui précipitent alors. La mesure de la conductivité ionique peut donc être un bon moyen expérimental pour suivre l'hydratation.

La prise du ciment phospho-magnésien étant rapide, sa conductivité ionique a été mesurée sur pâte, mais également sur suspension. Le recours aux suspensions a déjà été utilisé avec succès pour étudier l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien (cf §1). La durée des différentes étapes est allongée, ce qui facilite leur caractérisation. De plus, la diminution de conductivité résultant de la chute de la mobilité des espèces ioniques lorsque la pâte de ciment fait prise n'est plus observée. En revanche, si le facteur de dilution de la suspension est trop

important, il se peut que la saturation vis-à-vis de certains hydrates ne soit plus atteinte et l'assemblage minéralogique des produits d'hydratation s'en trouve modifié.

L'hydratation de ciments phospho-magnésiens sans et avec piégeur a été étudiée par conductimétrie sur pâte ( $E/C = 0.51$ ) et sur suspension ( $E/C = 10$ ) à l'aide d'un conductimètre CAD et de deux cellules en plexiglas thermostatées à  $25^{\circ}\text{C}$  munies chacune de deux électrodes annulaires en acier inoxydable et de volumes respectifs 30 mL (pâte) et 130 mL (suspension).

Avant chaque essai, les cellules sont étalonnées avec une solution étalon de chlorure de potassium de conductivité égale à  $12.89 \text{ mS/cm}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ .

- Microcalorimétrie isotherme :

L'hydratation d'un ciment phospho-magnésien étant exothermique, elle a également été suivie par microcalorimétrie isotherme à l'aide d'un microcalorimètre isotherme TAM Air à 8 canaux (chacun étant composé d'un puits référence et d'un puits échantillon) fabriqué par TA Instruments. Les expériences sont réalisées à une température de  $25.00 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ .

Les pâtes sont préparées selon le protocole présenté précédemment (§2.1.2). A la fin du malaxage, une masse d'environ 2 g de pâte est prélevée de la gâchée, introduite dans un flacon en verre et placée 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) et introduite dans un second puits du calorimètre. Les capacités thermiques massiques du ciment et de l'eau sont respectivement prises égales à  $0.75 \text{ J}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $3.76 \text{ J}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  (norme EN 196-9). 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 par les réactions d'hydratation du ciment. L'introduction des échantillons perturbe la mesure des flux de chaleur pendant 30 minutes environ (ouverture des puits, frottements liés à la descente des flacons dans les puits...). Les premiers instants de l'hydratation du ciment ne peuvent donc pas être étudiés avec ce dispositif.

#### 2.1.4. Caractérisation de l'assemblage minéralogique et de la quantité d'eau liée

Une partie des pâtes de ciment est coulée dans des pots en polyéthylène de 30 mL. Ces pots sont hermétiquement fermés puis conservés en enceinte climatique à  $25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ . Des arrêts d'hydratation sont réalisés sur ces pâtes à des échéances comprises entre 15 mn et 90 j par la méthode du déplacement de solvant. Les pâtes sont broyées dans de l'isopropanol, puis filtrées sous vides et lavées à trois reprises avec de l'isopropanol. Elles sont ensuite séchées pendant au minimum 7 jours dans une enceinte à  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , avec une humidité relative fixée à 23 % par une solution saturée d'acétate de potassium. Les poudres sèches sont ensuite broyées et tamisées sans refus à  $100 \mu\text{m}$ .

Les poudres sont mélangées avec du silicium (étalon interne) introduit à une teneur massique de 10% et analysées par diffractions des rayons X (cf. annexe B.2.).

Une comparaison qualitative des phases cristallisées présentes dans les différents échantillons est réalisée en normalisant l'aire d'un des pics de diffraction des phases d'intérêt (raie {200} à  $d = 3.73 \text{ \AA}$  pour le  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , raie {200} à  $d = 2,11 \text{ \AA}$  pour la périclase et raie {111} à  $d = 4,24 \text{ \AA}$  pour la K-struvite) par rapport à celles des pics correspondant aux réflexions {111} et {311} du silicium. Un facteur correctif, déterminé à partir des résultats de thermogravimétrie, est appliqué pour prendre en compte le fait que tous les échantillons n'ont pas fixé la même quantité d'eau et donc que le ratio entre la masse de silicium introduite et la masse de ciment déshydraté n'est pas la même dans tous les échantillons.

Certains échantillons ont été caractérisés par RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$ , dont les caractéristiques sont présentées dans l'annexe B.2.

La fraction d'eau de gâchage consommée par l'hydratation et la quantité d'eau liée est déterminée par analyse thermogravimétrique (cf. annexe B.2.).

## 2.1. Influence du piégeur sur la cinétique d'hydratation du ciment phospho-magnésien

### 2.2.1. Mesure du temps de prise Vicat

La présence du piégeur accélère la prise du ciment (fin de prise à 10 h 50 min avec 10% de piégeur et à 22 h 30 min sans piégeur) (Figure II. 15, Tableau II. 4).

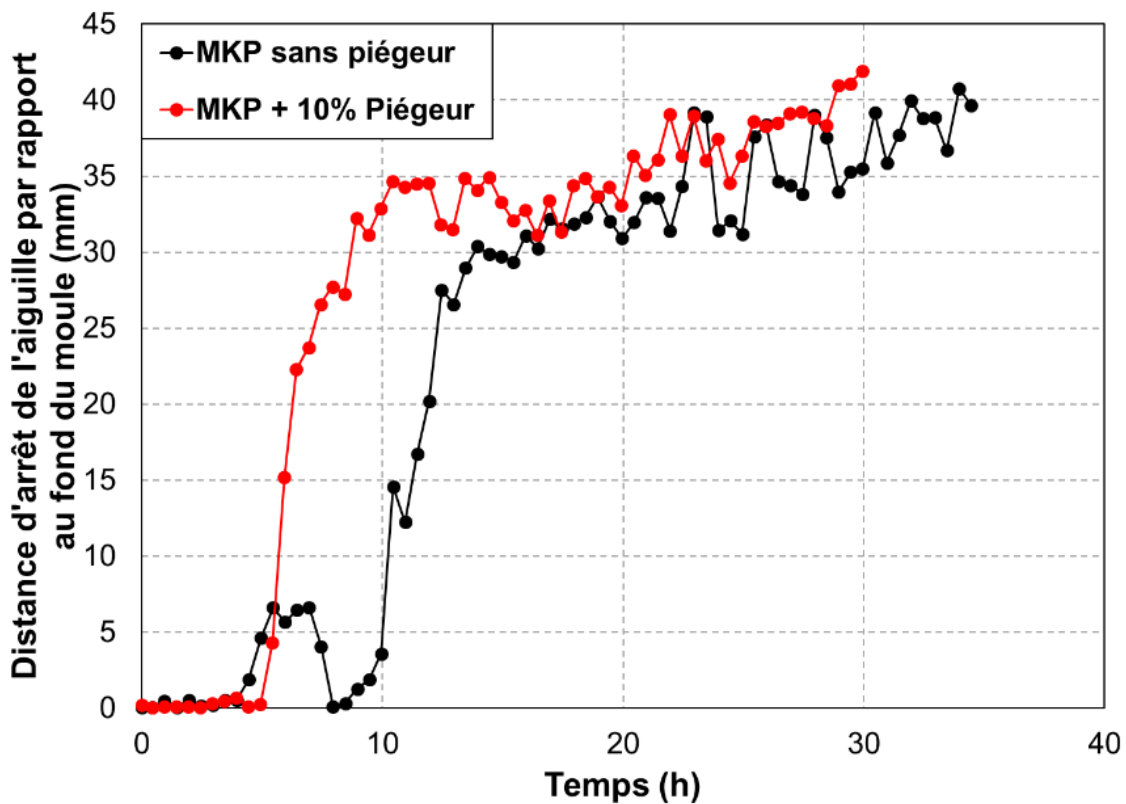


Figure II. 15 : Influence du piégeur sur la prise VICAT d'une pâte de ciment phospho-magnésien ( $\text{Mg/P} = 1$ ,  $\text{E/C} = 0.51$ ,  $\text{Cv/C} = 0.8$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C} = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)

Tableau II. 4 : Influence du piégeur sur les temps de début et de fin de prise d'une pâte de ciment phospho-magnésien ( $\text{Mg/P} = 1$ ,  $\text{E/C} = 0.51$ ,  $\text{Cv/C} = 0.8$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C} = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)

	MKP sans piégeur	MKP + 10 % piégeur
Temps de début de prise	10 h 30	5 h 30
Temps de fin de prise	22 h 30	10 h 50

## 2.2.2. Etude par conductimétrie

### 2.2.2.1. Cas des pâtes de ciment

La Figure II. 16 compare l'évolution de la conductivité ionique des pâtes de ciment phospho-magnésien sans et avec 10% de piègeur au cours de l'hydratation.

La conductivité de la pâte témoin présente une évolution non monotone qui témoigne d'un mécanisme en plusieurs étapes. La conductivité augmente rapidement par suite d'un début de dissolution du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et du  $\text{MgO}$ , atteint un palier avant de diminuer en deux étapes associées à la précipitation massive d'hydrates (cf §1.3.1). Le début de prise Vicat de la pâte de ciment a lieu à 10 h 30 min, dans la première chute de conductivité. Après 80 h, la conductivité n'évolue plus notablement, mais reste non nulle.

En présence de piègeur, la même allure de courbe reste observée. Cependant, les deux paliers précédant les chutes de conductivité sont raccourcis. Ce résultat indique une accélération de l'hydratation en présence de piègeur.

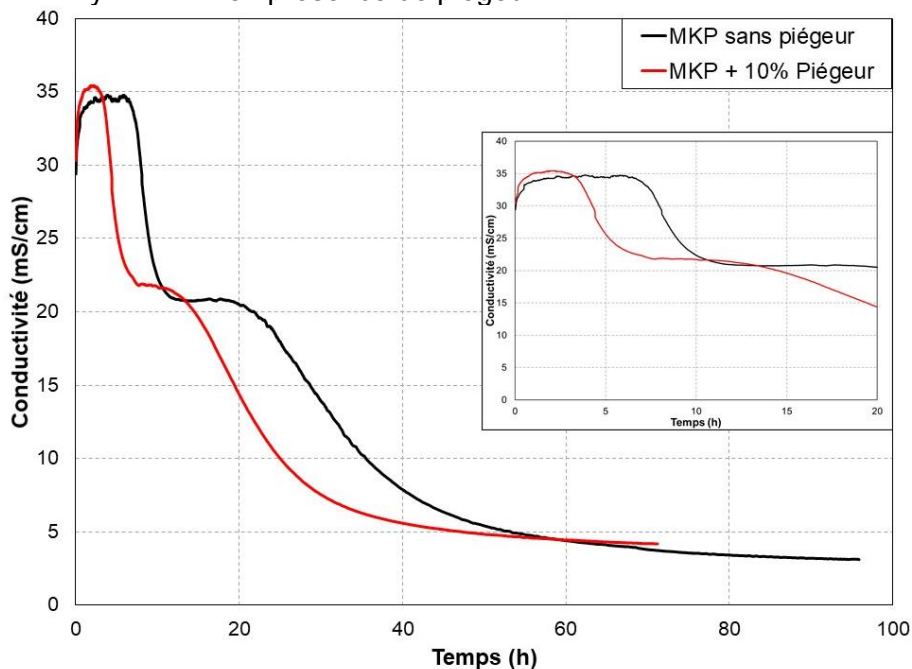


Figure II. 16 : Influence du piègeur sur l'évolution de la conductivité d'une pâte de ciment au cours du temps ( $\text{Mg/P} = 1$ ,  $\text{E/C} = 0.51$ ,  $\text{Cv/C} = 0.8$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C} = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 0 et 10%,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

### 2.2.2.2. Cas des suspensions cimentaires

Des essais complémentaires ont été réalisés sur suspension avec un rapport E/C de 10 (Figure II. 17). Les mesures de conductivité sur la suspension de référence confirment, en bon accord avec les observations déjà réalisées par Lahalle [146], que le mécanisme d'hydratation du ciment phospho-magnésien s'effectue en plusieurs étapes. La conductivité augmente rapidement pendant la première demi-heure, atteint un maximum, puis décroît brutalement jusqu'à l'atteinte d'un palier. Après 1 h 20 min, une deuxième chute se produit en deux temps.

En présence de piègeur, la durée du palier est raccourcie et la conductivité diminue ensuite plus rapidement.

Le piègeur semble donc accélérer la précipitation des hydrates.

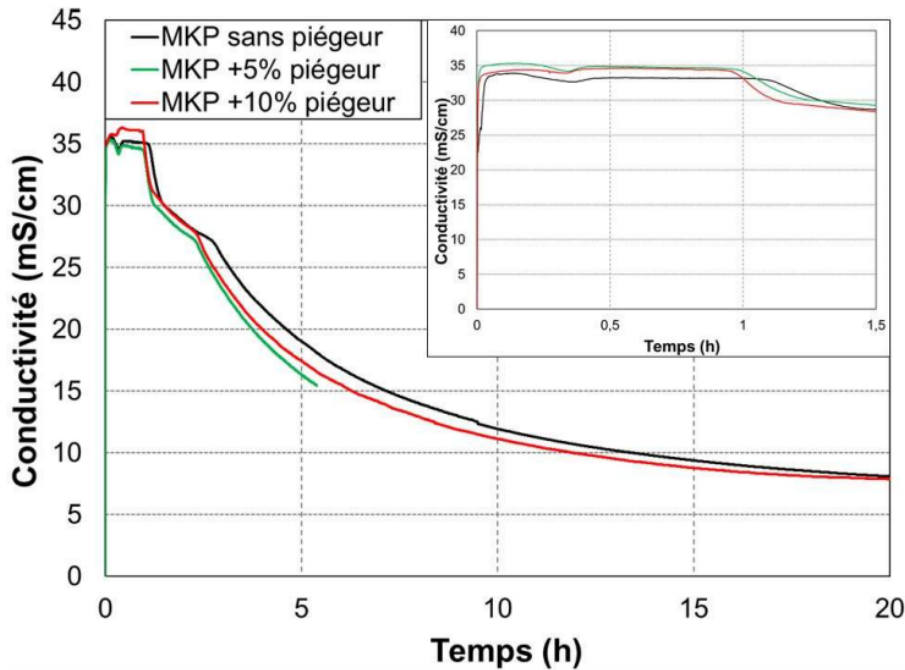


Figure II. 17 : Influence du piègeur sur l'évolution de la conductivité d'une suspension de ciment phospho-magnésien au cours du temps ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 10$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 5 et 10%,  $T = 25^\circ C$ )

### 2.2.3. Calorimétrie isotherme

Les flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation des pâtes de ciment phospho-magnésien avec et sans piègeur sont présentés sur la Figure II. 18. Différentes observations peuvent être réalisées.

- La pâte témoin présente deux évènements thermiques bien marqués. Les deux pics de flux de chaleur se produisent de façon concomitante avec les chutes de conductivité décrites dans le paragraphe précédent. La fin de prise est observée à la fin du premier pic de flux de chaleur.
- En présence de piègeur, les deux pics thermiques se produisent de façon plus précoce et sont moins bien résolus. L'accélération de l'hydratation croît avec la teneur en piègeur.

La Figure II. 19 montre toutefois que les chaleurs cumulées en présence ou en absence de piègeur deviennent similaires après 60 h de réaction, aux incertitudes de mesure près (le signal reste perturbé pendant 30 min environ après l'introduction de l'échantillon dans le puits du calorimètre).

Le piègeur semble donc affecter principalement les premiers stades de l'hydratation du ciment phospho-magnésien.



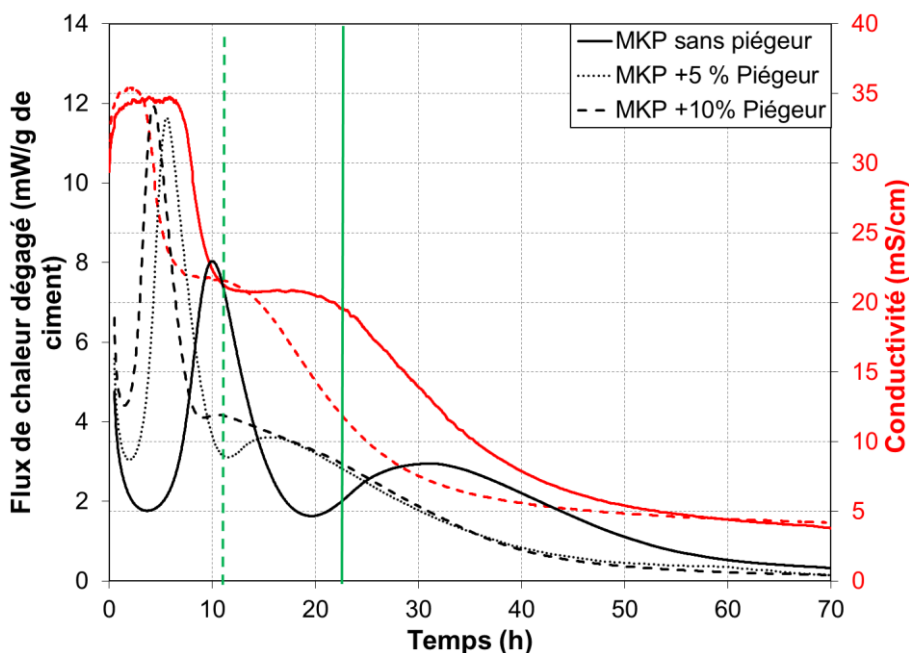


Figure II. 18 : Influence du piégeur sur les flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation, la conductivité et la prise VICAT d'une pâte de ciment phospho-magnésien ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0, 5 et 10%,  $T = 25^\circ C$ ) – les droites verticales représentent les temps de fin de prises des deux matériaux

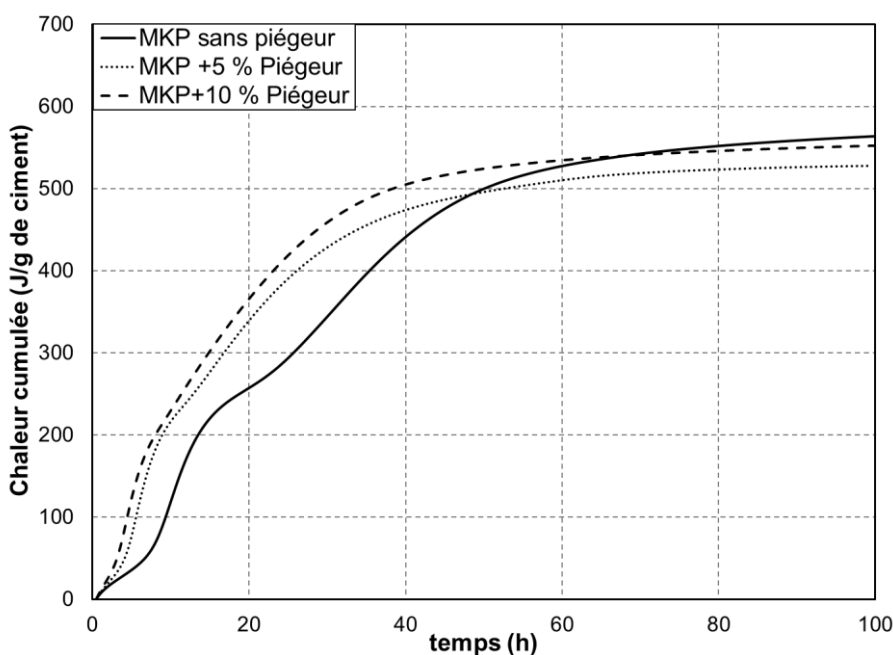


Figure II. 19 : Influence du piégeur sur la chaleur cumulée lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0, 5 et 10%,  $T = 25^\circ C$ )

L'observation de plusieurs pics en calorimétrie témoigne d'un processus d'hydratation en plusieurs étapes. Afin de les identifier, des arrêts d'hydratation ont effectués à des échéances comprises entre 30 min et 90 j sur des échantillons de pâte de ciment et mortier (pour la RMN-MAS du  $^{31}P$ ) conservés à  $25^\circ C$  dans des pots en polyéthylène hermétiquement fermés. La minéralogie du matériau a ensuite été caractérisée par un ensemble de techniques : diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, RMN-MAS du  $^{31}P$ .

## 2.3. Influence du piégeur sur les produits d'hydratation du ciment phospho-magnésien

### 2.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de caractériser les phases cristallisées des pâtes de ciment sans et avec 10% de piégeur. Les diffractogrammes obtenus entre 30 min et 28 j mettent en évidence (Figure II. 20, Figure II. 21) :

- la présence à toutes les échéances de quartz et de mullite, deux phases non réactives des cendres volantes,
- l'épuisement du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (archerite) après 9 h ou 14 h d'hydratation selon que la pâte contient ou non du piégeur,
- la consommation partielle de l'oxyde de magnésium (périclase) sur cette période,
- la précipitation de K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à partir de 15 h en présence de 10% de piégeur et de 48 h en son absence.

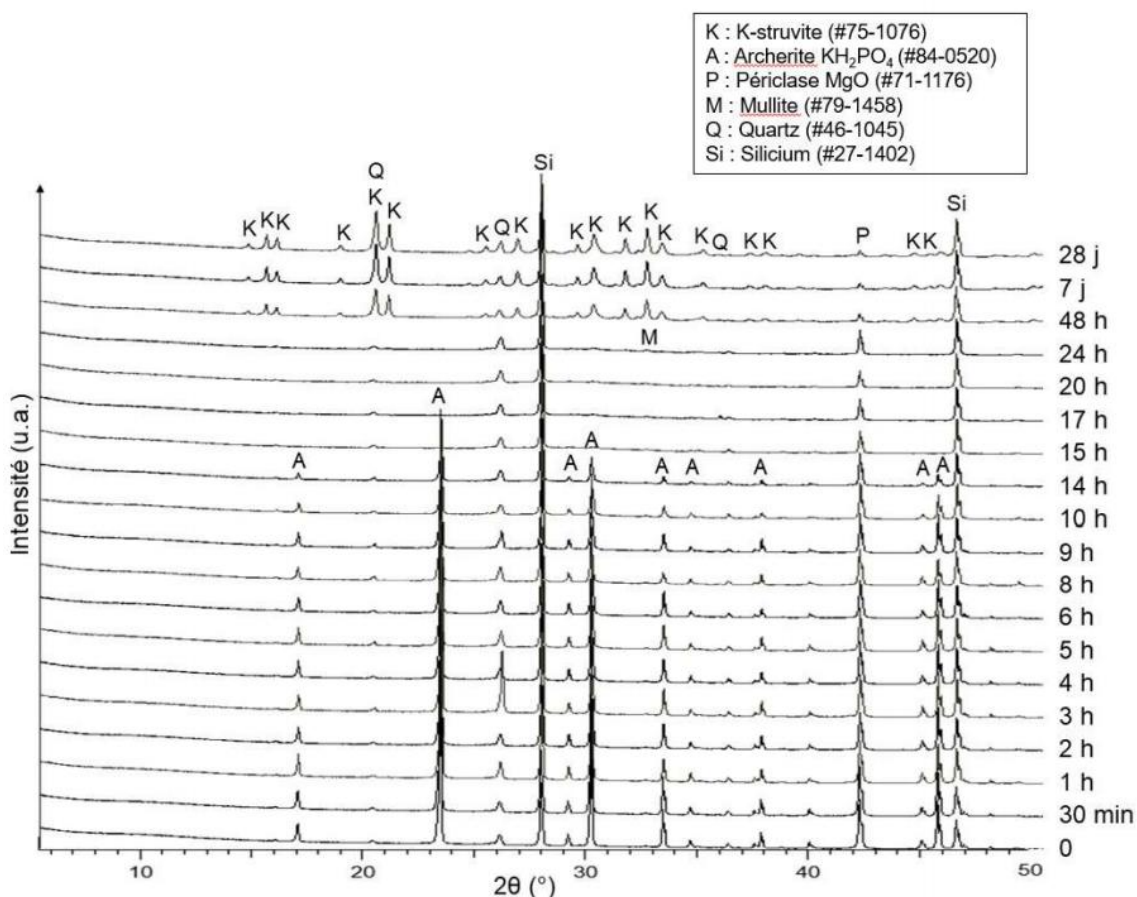


Figure II. 20 : Diffractogrammes de la pâte de ciment phospho-magnésien sans piégeur ( $\text{Mg}/\text{P} = 1$ ,  $\text{E}/\text{C} = 0.51$ ,  $\text{Cv}/\text{C} = 0.8$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C} = 0.04$ )



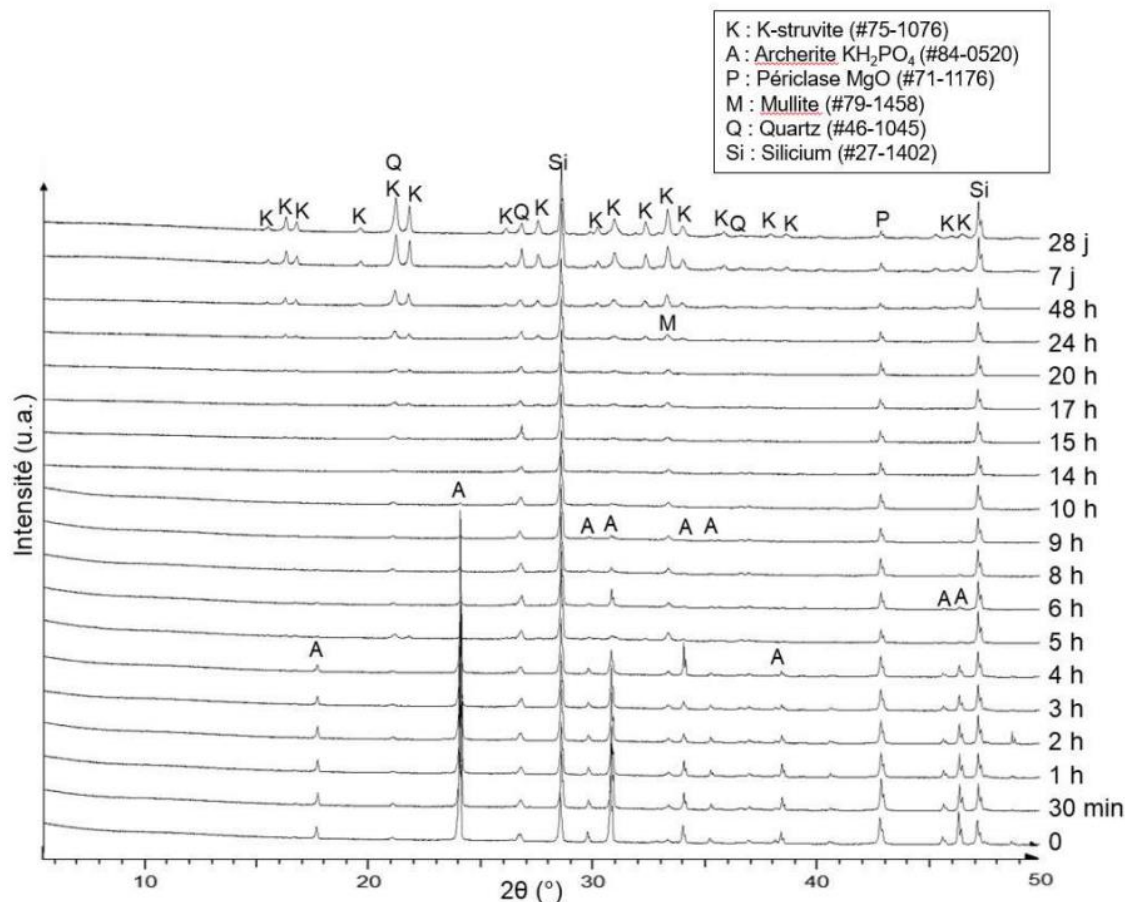


Figure II. 21 : Diffractogrammes de la pâte de ciment phospho-magnésien avec piègeur ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 10%)

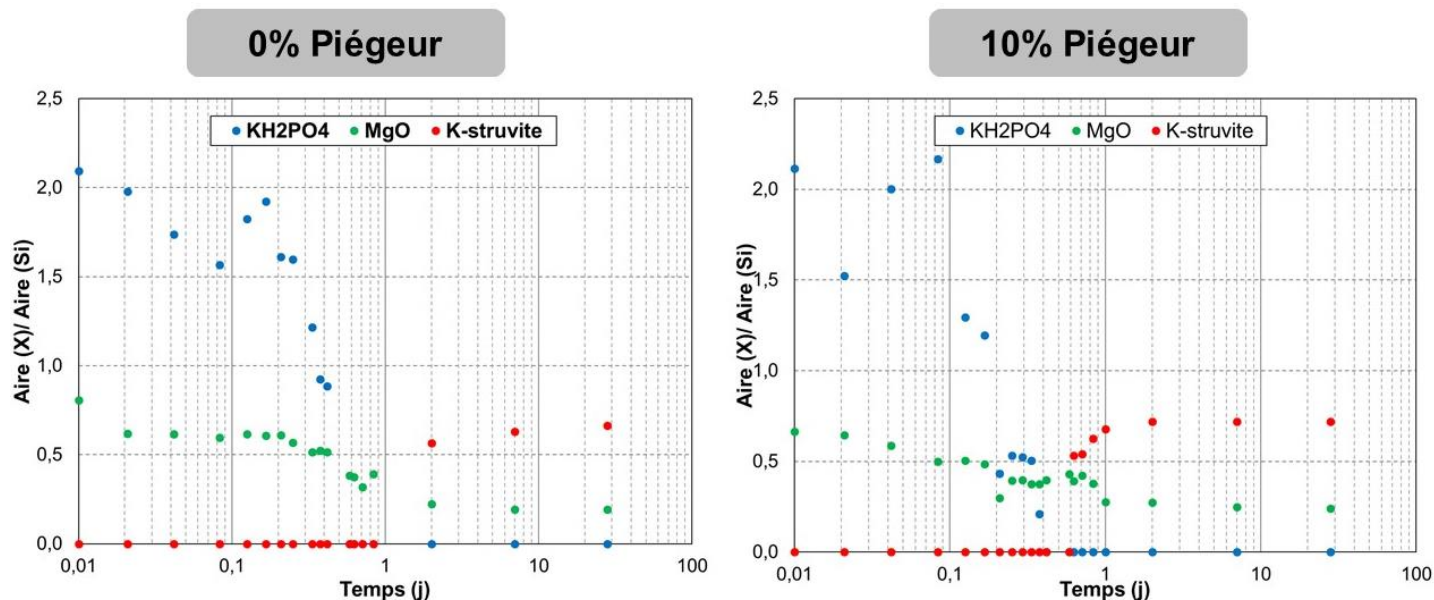


Figure II. 22 : Evolution qualitative des teneurs en  $MgO$ ,  $KH_2PO_4$  et  $K$ -struvite dans les pâtes de ciment phospho-magnésien avec et sans piègeur au cours de l'hydratation ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 0 et 10%)

Ces observations confirment l'effet accélérateur du piègeur sur l'hydratation du liant, sans modification notable de la nature des hydrates cristallisés formés. On peut noter par ailleurs que la  $K$ -struvite précipite bien après la fin de prise Vicat de la pâte de ciment, que celle-ci contienne ou non du piègeur. De plus, l'épuisement du  $KH_2PO_4$  se produit bien avant la

formation de la K-struvite. Ces résultats suggèrent la formation intermédiaire d'un ou plusieurs produits amorphes ou nanocristallisés non détectés par diffraction des rayons X.

### 2.3.2. Analyse thermogravimétrique

La Figure II. 23 et la Figure II. 24 présentent les thermogrammes de deux des constituants des pâtes de ciment phospho-magnésien : le dihydrogénophosphate de potassium et le piégeur.

Dans le cas du dihydrogénophosphate de potassium, la décomposition est observée entre 200 et 375°C. Il s'agit d'un processus complexe conduisant à la formation de  $KPO_3$ . Ewart Brown *et al.* [160] proposent un mécanisme en quatre étapes, conduisant chacune à la libération de 0.25 mol d'eau pour 1 mol de  $KH_2PO_4$  initiale :

- étape 1 (à partir de  $\sim 200^\circ\text{C}$ ) :  $KH_2PO_4 \rightarrow \frac{1}{4} [K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7] + \frac{1}{4} H_2O$  **R. II. 7**
- étape 2 (à partir de  $\sim 260^\circ\text{C}$ ) :  $\frac{1}{4} [K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7] \rightarrow \frac{1}{2} K_2H_2P_2O_7 + \frac{1}{4} H_2O$  **R. II. 8**
- étape 3 (à partir de  $\sim 280^\circ\text{C}$ ) :  $\frac{1}{2} K_2H_2P_2O_7 \rightarrow \frac{1}{4} K_4H_2P_4O_{13} + \frac{1}{4} H_2O$  **R. II. 9**
- étape 4 (à partir de  $\sim 290^\circ\text{C}$ ) :  $\frac{1}{4} K_4H_2P_4O_{13} \rightarrow KPO_3 + \frac{1}{4} H_2O$  **R. II. 10**

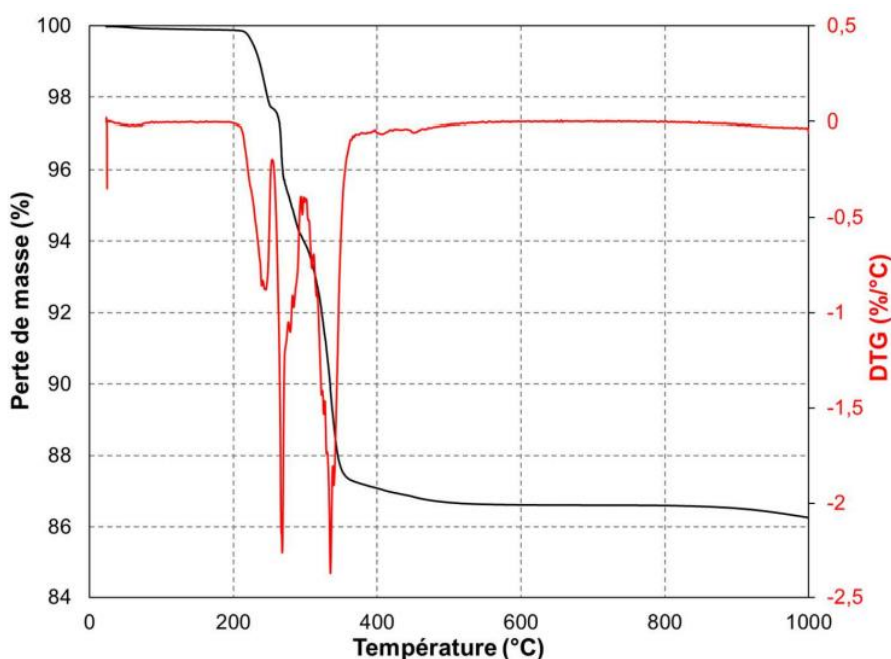


Figure II. 23 : Thermogrammes et DTG du  $KH_2PO_4$  entre 20 et  $1000^\circ\text{C}$

La décomposition thermique du piégeur fait également intervenir plusieurs étapes qui sont résumées sur la Figure II. 24. Jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , les évolutions observées sont principalement dues à la perte d'eau physisorbée ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) ou chimisorbée en surface ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) ou dans la masse ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) du  $\gamma\text{-MnO}_2$  sous la forme de groupements hydroxyle, à la transformation du  $\gamma\text{-MnO}_2$  en ramsdellite (R- $\text{MnO}_2$ ) puis pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) thermodynamiquement plus stables, et à la décarbonatation de l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en  $\text{Ag}_2\text{O}$  (maximum de décomposition vers  $240^\circ\text{C}$ , Figure II. 25). Au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , l'oxyde d'argent se décompose en argent métallique ( $\sim 430^\circ\text{C}$ , Figure II. 25) avec libération d'oxygène, puis une succession de transformations minéralogiques impliquant le  $\text{MnO}_2$  est mise en évidence : formation de hollandite à l'argent ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ), de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\sim 850^\circ\text{C}$ ) [161].

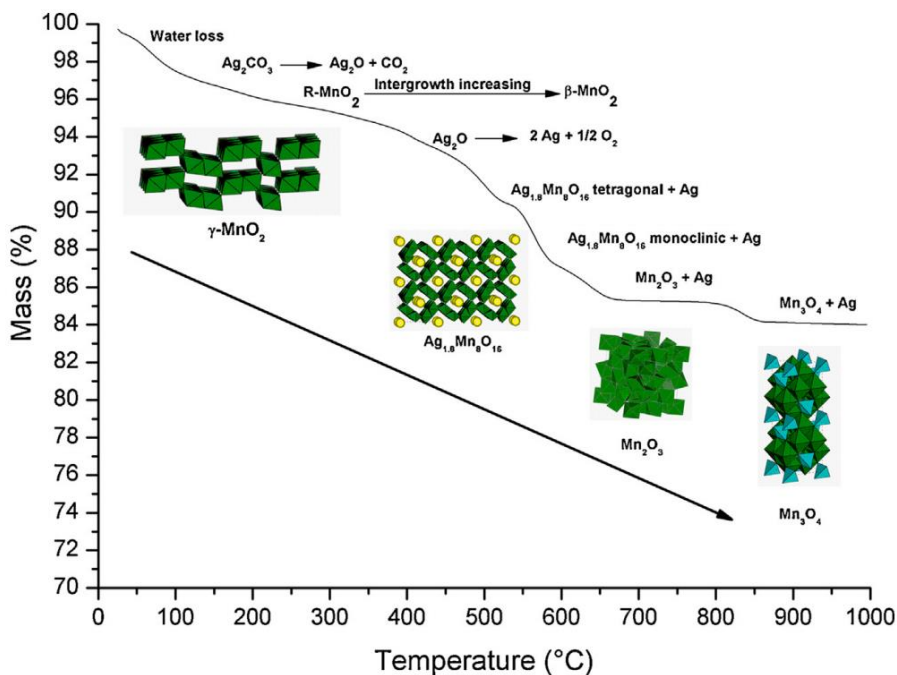


Figure II. 24 : Thermogramme du piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  entre 25 et 1000°C [161]

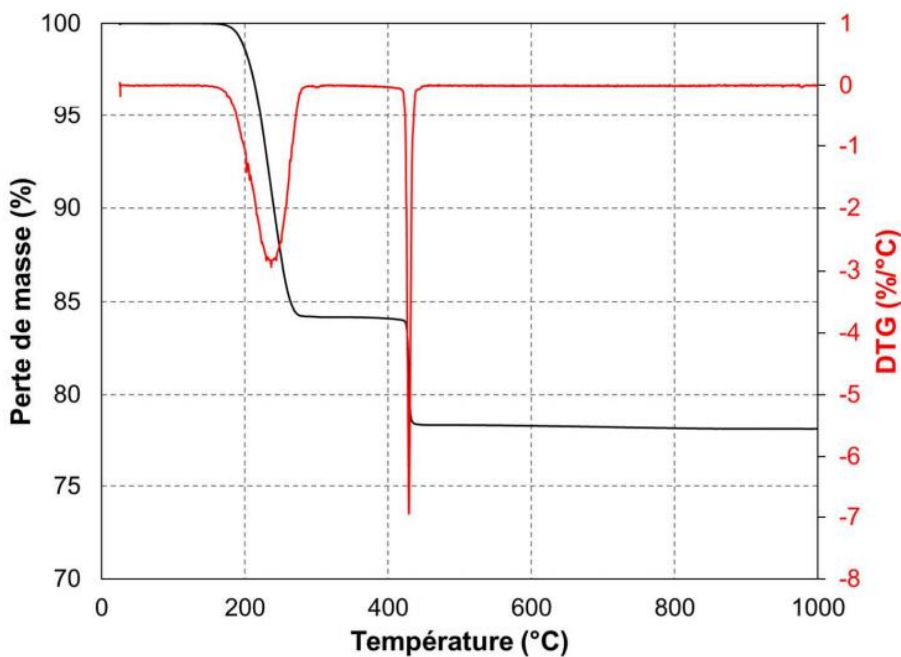


Figure II. 25 : Thermogramme et DTG du carbonate d'argent entre 25 et 1000°C

Les températures de déshydratation des hydrates phospho-magnésiens sont quant à elles récapitulées dans le Tableau II. 5.

**Tableau II. 5 : Température de déshydratation des différentes phases phospho-magnésiennes**

	Température de déshydratation (°C)	Références
<b>Newberyite (MgHPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O)</b>	~100-250°C	[139 ; 162]
<b>Phosphorösslerite (MgHPO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O)</b>	~ 30-200°C sous forme de deux pertes de masse : ~30-120°C et ~120-200°C	[139]
<b>Cattiite (Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.22H<sub>2</sub>O)</b>	~ 30-220°C	[139]
<b>Bobierite (Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O)</b>	~ 120-220°C	[139]
<b>Phosphate de magnésium tétrahydraté (Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O)</b>	~ 120-450°C sous forme de deux pertes de masse : ~ 120-220°C et ~ 220-450°C	[139]
<b>Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.15H<sub>2</sub>O</b>	~ 80 °C	[146]
<b>K-struvite (MgKHPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O)</b>	~ 136-160°C	[162]

Les dérivées des thermogrammes de la fraction solide des pâtes de ciment ayant subi un arrêt d'hydratation font apparaître trois événements thermiques principaux (Figure II. 26, Figure II. 27).

- Le pic entre 200°C et 275°C peut être attribué à la décomposition du KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Ce réactif n'est plus clairement détecté à partir des échéances de 14 h et 5 h pour les pâtes contenant respectivement 0 et 10% de piégeur.
- Le pic observé à plus basse température, entre 50 et 180°C, dont l'intensité augmente au cours du temps et le maximum se décale progressivement de 90°C à 110°C résulte vraisemblablement de plusieurs phénomènes :
  - la déshydratation de la K-struvite MgKPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O [163], mise en évidence par diffraction des rayons X à partir de 15 h (pâte avec piégeur) ou 48 h (pâte sans piégeur),
  - une perte d'eau adsorbée sur les phases solides de la pâte de ciment et/ou du piégeur,
  - la déshydratation de phases transitoires non détectées par diffraction des rayons X. Lahalle *et al.* [96] ont par exemple montré que la phase Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.15H<sub>2</sub>O, qui se forme dans les premiers stades de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien de composition proche de celle retenue pour notre étude, se déshydrate à une température voisine de 80°C.
- Enfin, on peut noter un épaulement situé sur la gauche du pic attribué à la décomposition du KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, à une température proche de 200°C et visible entre les échéances de 3 h et 14 h en l'absence de piégeur, ou 9 h en sa présence. Il est à noter que la newberyite MgHPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, un produit souvent observé transitoirement en début d'hydratation des ciments phospho-magnésiens (cf §1), se déshydrate entre 180°C et 210°C, mais sa présence n'a pas été mise en évidence par diffraction des rayons X.



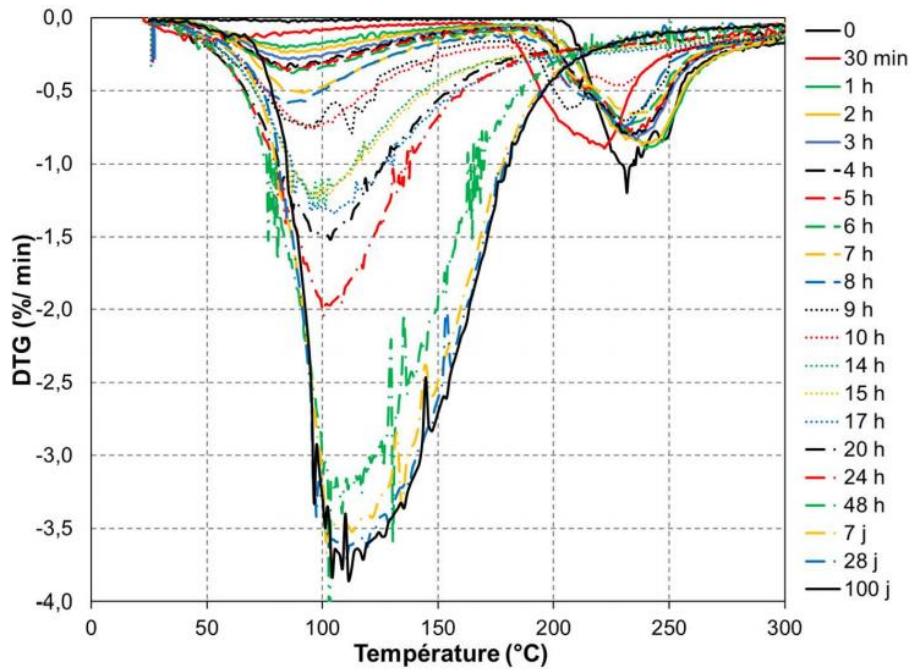


Figure II. 26 : Dérivée de la perte de masse de pâtes de ciment phospho-magnésien sans piègeur à différentes échéances d'hydratation ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ )

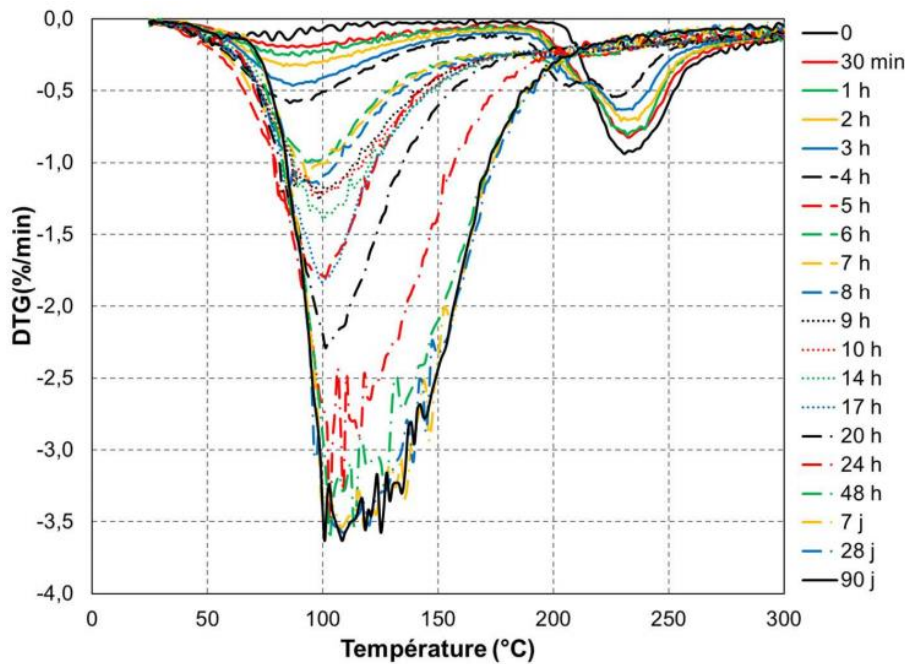


Figure II. 27 : Dérivée de la perte de masse de pâtes de ciment phospho-magnésien avec piègeur à différentes échéances d'hydratation ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 10%)

### 2.3.3. Analyse par RMN-MAS du $^{31}P$

Lahalle [146] a montré que la RMN-MAS du  $^{31}P$  est une méthode bien adaptée pour caractériser les phases phosphatées d'une pâte de ciment phospho-magnésien, qu'elles soient cristallisées ou amorphes :

- le phosphore  $^{31}P$  est un noyau dipolaire de spin  $\frac{1}{2}$ , de fort rapport gyromagnétique ( $10.8 \times 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), et dont l'abondance naturelle est de 100% ;

- les déplacements chimiques associés aux phases phosphatées d'intérêt pour l'étude des ciments phospho-magnésiens sont bien séparés (Figure II. 28).

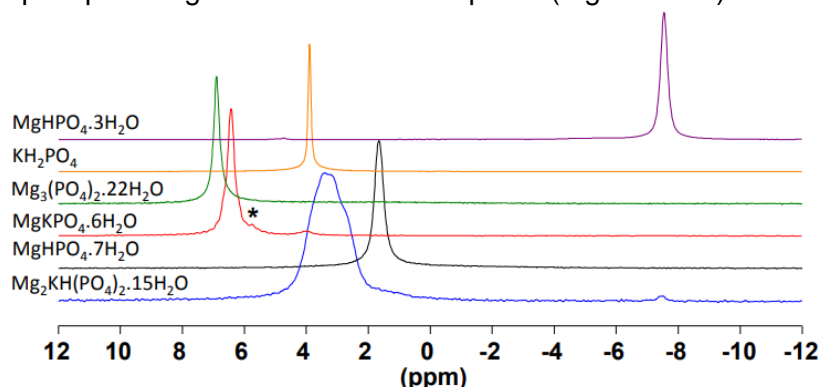


Figure II. 28 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  des phases d'intérêt pour l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien [146]

Nous n'avons pu réaliser qu'un nombre limité d'analyses RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  au cours de ce travail. Celles-ci ont été effectuées sur un mortier présentant un certain nombre de similitudes avec la pâte de ciment avec piégeur étudiée dans ce chapitre : rapport molaire Mg/P égal à 1, rapport massique Cv/C égal à 0.8, rapport massique E/C = 0.51, et rapport massique B(OH)<sub>3</sub>/C = 0.04. Le mortier se distingue de la pâte par la présence de sable quartzitique (rapport massique S/C = 1). Le taux d'incorporation massique du piégeur est de 10% dans les deux matériaux, mais si l'on rapporte la masse de piégeur à celle du ciment, on obtient des rapports de 0.27 pour la pâte et de 0.38 pour le mortier. Les cinétiques d'hydratation peuvent donc s'en trouver affectées.

Les spectres obtenus sur les échantillons de mortier âgés de 30 min à 28 j mettent clairement en évidence (Figure II. 29) :

- la consommation du KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> conduisant à son quasi-épuisement à 24 h,
- la précipitation de K-struvite à partir de 24 h.

Par ailleurs, un pic très large est observé aux deux échéances de 4 h et 7 h pour des déplacements chimiques compris entre 6 et -6 ppm. Il indique la présence d'un ou plusieurs composés phosphatés amorphes, avec un environnement de type orthophosphate pour le noyau phosphore [164]. La précipitation de ce composé amorphe a lieu de façon concomitante avec la prise du mortier dont les temps de début et de fin de prise Vicat sont de 3 h 15 min et 6 h respectivement.

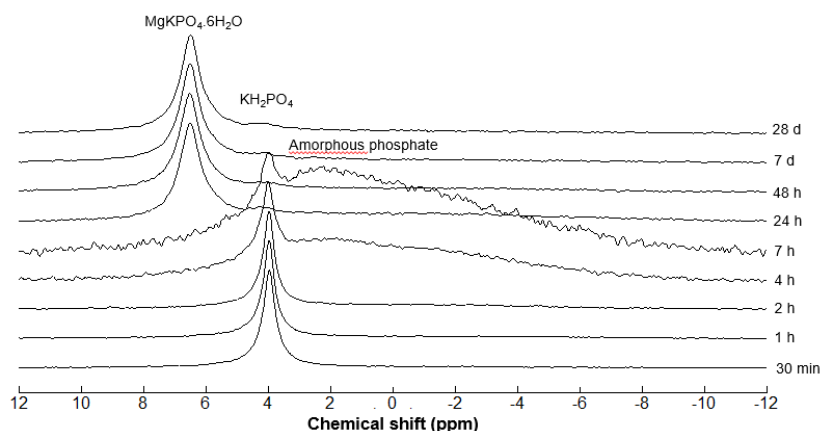


Figure II. 29 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  d'échantillons de mortier phospho-magnésien âgés de 30 min à 28 j (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH)<sub>3</sub>]/C = 0.04, taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)

La présence de newberyite n'est pas confirmée par les analyses RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  : aucun signal caractéristique n'est observé au déplacement chimique de  $-7.5$  ppm caractéristique de cette phase [47]. Soulignons cependant que la présence de sable dans ces échantillons est un handicap car elle entraîne une dilution des hydrates cimentaires et rend leur analyse plus difficile. Par ailleurs, il n'est pas possible de conclure sur la formation éventuelle de la phase  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  car il y aurait recouvrement de son pic avec celui du/des phosphate(s) amorphe(s).

## 2.4. Influence du piégeur sur la cinétique de consommation de l'eau de gâchage

Les thermogrammes de la Figure II. 30 et de la Figure II. 31 permettent également de calculer la fraction d'eau liée (incluant l'eau chimiquement liée dans les hydrates et l'eau fortement adsorbée dans la structure solide du matériau) dans les pâtes de ciment phospho-magnésien sans et avec 10% de piégeur au cours de l'hydratation. Les réactions de déshydratation du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et du piégeur ont lieu à des températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$ . Il en est de même des hydrates phospho-magnésiens  $\text{MgPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Tableau II. 5). Seule la déshydratation de la phase  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pourrait se prolonger un peu au-delà de  $400^\circ\text{C}$  (jusqu'à environ  $500^\circ\text{C}$ ), mais ce minéral n'est stable que pour des températures supérieures à l'ambiante, ce qui rend sa formation peu probable dans nos conditions expérimentales. Au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , les pertes de masse observées sont principalement dues à la décomposition du piégeur.

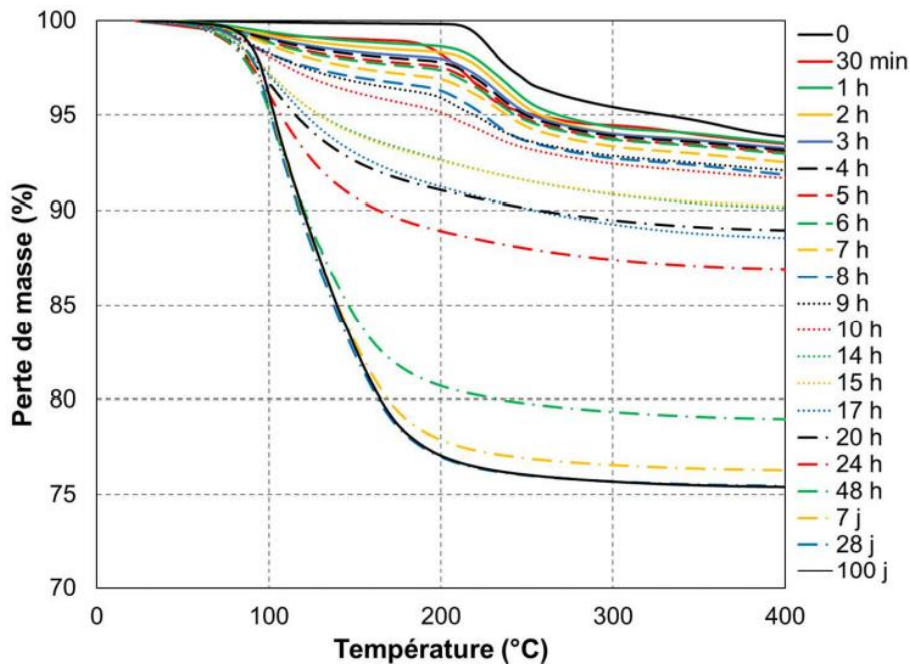


Figure II. 30 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien ( $\text{Mg}/\text{P} = 1$ ,  $\text{E}/\text{C} = 0.51$ ,  $\text{Cv}/\text{C} = 0.8$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C} = 0.04$ )

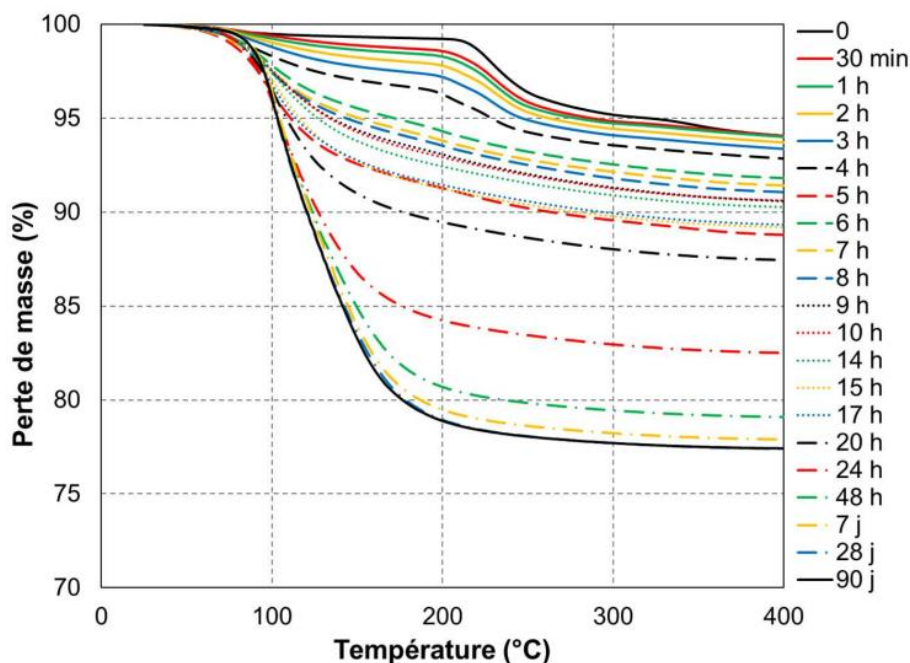


Figure II. 31 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien avec piégeur ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)

La fraction d'eau liée des pâtes de ciment a donc été estimée à partir de la différence de masse ( $m_{25^\circ C} - m_{400^\circ C}$ ) mesurée sur les thermogrammes des fractions solides récupérées après arrêt d'hydratation (procédure conduisant à l'élimination de l'eau libre). Il est à noter qu'initialement, la décarbonatation de l' $Ag_2CO_3$  constitutif du piégeur contribue à cette perte de masse. Le thermogramme du mélange de poudres  $MgO + KH_2PO_4 +$  piégeur + cendres volantes (Figure II. 31) indique, pour une masse initiale de liant de 100 g, une perte de masse de 5.95 g entre  $25^\circ C$  et  $400^\circ C$ , qui peut être décomposée de la façon suivante :

- 4.68 g sont liés à la déshydratation du  $KH_2PO_4$  en  $KPO_3$ ,
- 0.42 g proviennent de la décarbonatation de l' $Ag_2CO_3$  en  $Ag_2O$ ,
- les 0.85 g restants correspondent au départ de l'eau adsorbée sur le  $\gamma-MnO_2$ .

La perte de masse liée à la déshydratation est donc initialement de 5.53 g. Ultérieurement, après l'ajout d'eau au mélange de poudres, la dissolution rapide du  $KH_2PO_4$  conduit à la déstabilisation de l' $Ag_2CO_3$  en  $Ag_3PO_4$  qui est stable jusqu'à des températures d'au moins  $700^\circ C$  lorsqu'il est chauffé sous air pendant 4 h [165]. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre 4. La perte de masse ( $m_{25^\circ C} - m_{400^\circ C}$ ) ne résulte plus alors que de la perte d'eau. Elle est rapportée à la masse de ciment initiale ( $MgO + KH_2PO_4$ ) qui est évaluée de la façon suivante.

- Le thermogramme réalisé sur le mélange de poudres ( $MgO + KH_2PO_4 + Cv$ ) montre qu'une masse initiale de 100 g de poudre conduit à une masse déshydratée à  $400^\circ C$  de 93.86 g pour la formulation sans piégeur (Figure II. 30).
- Le thermogramme réalisé sur le mélange de poudres ( $MgO + KH_2PO_4 + Cv +$  piégeur) montre qu'une masse initiale de 100 g de poudre conduit à une masse déshydratée à  $400^\circ C$  de 94.05 g pour la formulation contenant le piégeur sous forme  $\gamma-MnO_2/Ag_2CO_3$ . Dans le cas où le piégeur est sous forme  $\gamma-MnO_2/Ag_3PO_4$ , la perte de masse attendue à  $400^\circ C$  est de 94.48 g si l'on suppose les seules contributions de  $KH_2PO_4$  et  $\gamma-MnO_2$ .
- La masse de poudre initiale peut donc être déduite de la masse de poudre déshydratée à  $400^\circ C$  en multipliant cette dernière par un coefficient correctif égal à  $100/93.86$  pour la formulation sans piégeur, de  $100/94.05$  pour la formulation avec piégeur sous forme



$\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , et de 100/94.48 pour la formulation avec piégeur sous forme  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

- Selon les formulations du Tableau II. 3, le mélange de poudres initial comporte 55.6% de ciment pour la formulation sans piégeur, et 49.0% pour la formulation avec piégeur.

La Figure II. 32 présente l'évolution de la teneur en eau liée dans les pâtes de ciment avec et sans piégeur. Il est à noter que celle-ci est initialement non nulle puisque :

- une partie de l'eau servant à l'hydratation du liant est apportée par le  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et se trouve donc initialement chimiquement liée,
- dans la formulation avec piégeur, la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  est partiellement hydroxylée avec la présence de groupements  $\text{MnO-OH}$ .

C'est cette contribution du  $\text{MnO}_2$  qui explique que le rapport  $E_{\text{liée}}/C$  initial est très légèrement supérieur en présence de piégeur (0.113) qu'en son absence (0.111).

La comparaison des deux courbes montre que la présence de piégeur conduit à une augmentation plus rapide de la fraction d'eau liée pendant les 48 premières heures d'hydratation. L'écart entre les deux matériaux, maximal à 24 h, s'atténue ensuite pour devenir négligeable à partir de 7 j. Cette analyse confirme donc les résultats précédents et montre que le piégeur affecte les premiers stades de l'hydratation, mais a peu d'influence sur son déroulement ultérieur.

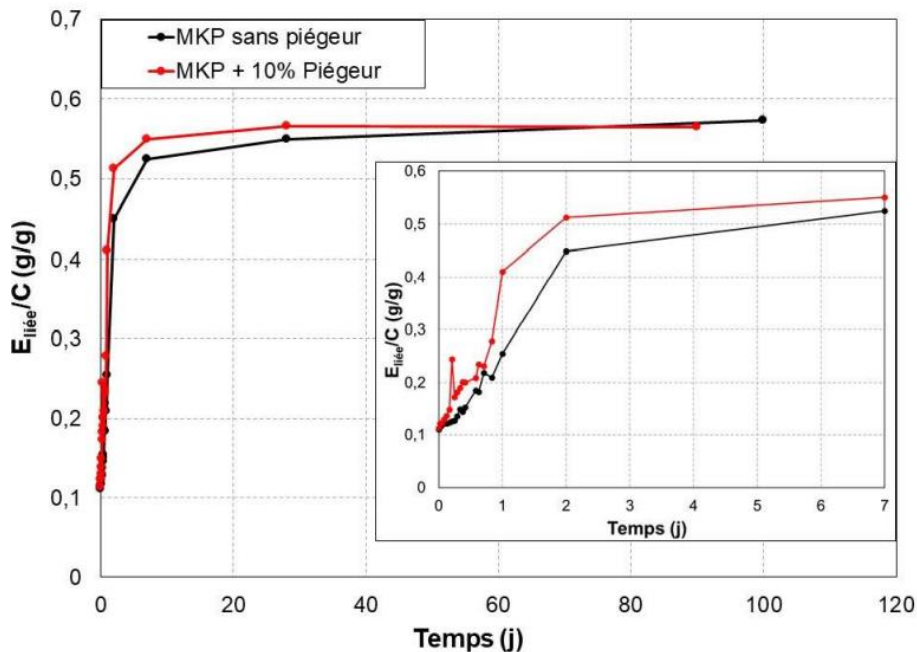


Figure II. 32 : Comparaison de l'évolution du rapport  $E_{\text{liée}}/C$  ( $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ ) au cours de l'hydratation pour les pâtes avec et sans piégeur ( $\text{Mg}/\text{P} = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $C_v/C = 0.8$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)

La Figure II. 33 présente l'évolution du rapport entre les quantités d'eau liée et d'eau totale au sein des deux pâtes de ciment. L'eau totale désigne l'eau de gâchage, et l'eau apportée par le dihydrogénophosphate de potassium (1 mole d'eau par mole de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), l'acide borique (3/2 moles d'eau par mole de  $\text{B}(\text{OH})_3$ ) et le piégeur (3.07 g pour 100 g de piégeur). Après 28 j de cure, environ 90% de l'eau des pâtes de ciment se trouve sous forme d'eau liée.

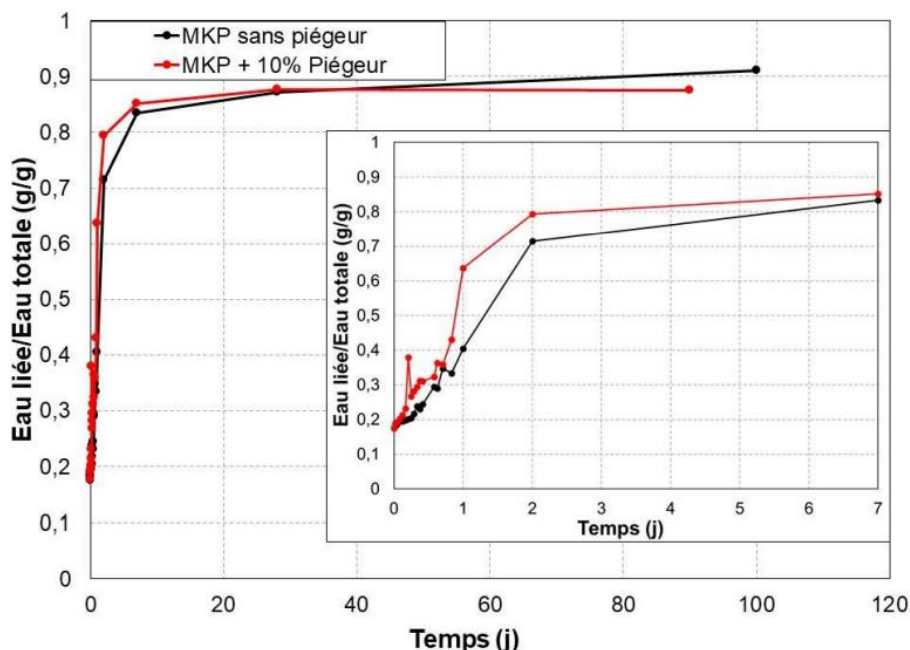


Figure II. 33 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/Eau totale au cours de l'hydratation pour les pâtes avec et sans piègeur ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 0 et 10%)

## 2.5. Discussion

La Figure II. 34 compare l'évolution de l'assemblage minéralogique donné par les différentes techniques de caractérisation lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien sans ou avec 10% de piègeur.

Les résultats de diffraction des rayons X et ATG s'accordent assez bien sur les cinétiques de consommation du  $KH_2PO_4$  et de précipitation de la K-struvite. L'analyse thermogravimétrique suggère la formation transitoire d'un composé hydraté dont le caractère amorphe est mis en évidence par RMN-MAS du  $^{31}P$ .

La RMN-MAS du  $^{31}P$  conduit à des temps d'épuisement du  $KH_2PO_4$  et d'apparition de la K-struvite respectivement supérieur et inférieur à ceux obtenus avec les 2 autres techniques, ce qui peut s'expliquer par la plus grande sensibilité de cette technique, mais également par une cinétique d'hydratation du mortier différente de celle de la pâte.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Lahalle [146] qui a étudié l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapports  $Mg/P$  et  $E/C$  égaux à 1 avec une concentration initiale en acide borique de 417 mmol/L. Dans ces conditions, plusieurs composés se formant de façon transitoire ont été mis en évidence : la newberyite (RMN-MAS), la phase de  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  (DRX et RMN-MAS), ainsi qu'un ou plusieurs composé phospho-borates amorphes (RMN-MAS). Dans notre étude qui se distingue par un rapport  $E/C$  plus faible (0.51) et une concentration en acide borique plus élevée (1.27 mol/L), la newberyite et la phase  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  n'ont pu être identifiées et seule la formation d'un composé phosphaté amorphe a été détectée. Il est à noter que la perte de cristallinité des composés intermédiaires a également été notée par Vianni *et al.* [136] pour un même rapport  $Mg/P$  de 1, mais un rapport  $E/C$  réduit à 0.3 et en l'absence de bore.

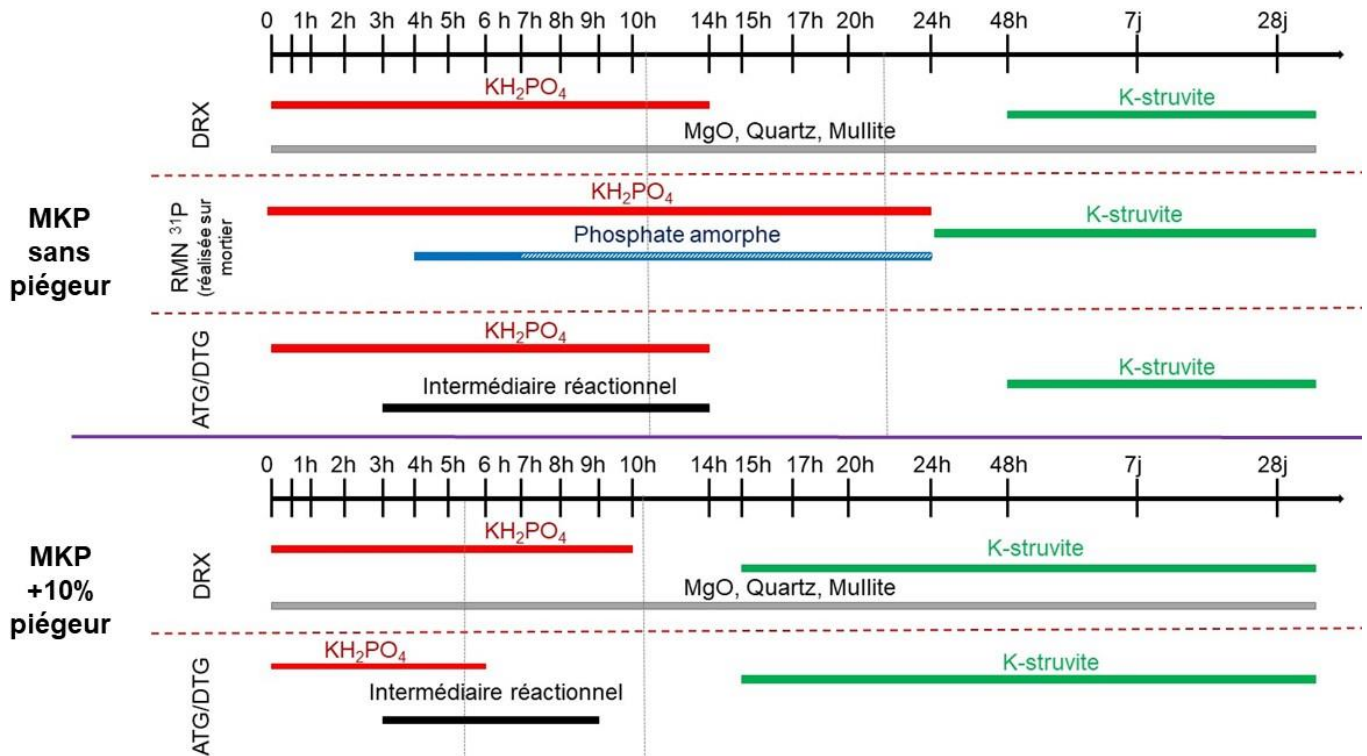


Figure II. 34 : Comparaison de l'évolution de l'assemblage minéralogique donné par les différentes techniques de caractérisation lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien sans et avec piégeur ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%) – Les lignes verticales représentent le temps de début et de fin de prise VICAT des pâtes de ciment phospho-magnésien

Les différentes méthodes de caractérisation utilisées (conductimétrie, microcalorimétrie, analyse minéralogique, estimation de la quantité d'eau liée) sont concordantes et mettent en évidence un effet d'accélération des premières phases de l'hydratation, sans modification notable des hydrates formés lors de l'incorporation de piégeur dans la pâte de ciment.

Deux hypothèses peuvent justifier le caractère accélérateur du piégeur :

- Un effet filler,
- Une réactivité chimique du piégeur en milieu cimentaire.

L'évolution du pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien sans ou avec 10% de piégeur a été caractérisée durant la première heure d'hydratation (Figure II. 35). Le piégeur augmente effectivement faiblement le pH du milieu réactionnel.

Ses deux constituants sont susceptibles de réagir en milieu cimentaire.

- Le  $MnO_2$  est connu pour posséder une réactivité de surface qui lui permet, par exemple, de sorber des ions phosphate [166 – 168]. Cette sorption pourrait engendrer une augmentation du rapport molaire  $Mg/P$  en solution, ce qui conduit à une accélération de l'hydratation du ciment phospho-magnésien [138].
- Le promoteur peut également réagir avec les ions libérés par la dissolution du ciment.

Cette réactivité sera étudiée plus en détail dans le chapitre 4.

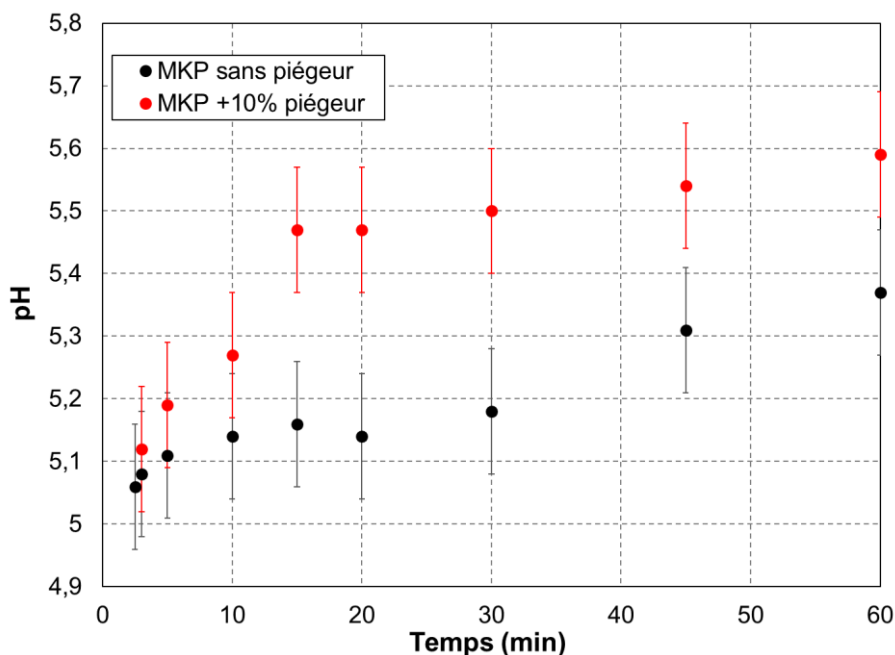


Figure II. 35 : Influence du piégeur sur le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien lors de la première heure d'hydratation ( $Mg/P = 1$ ,  $E/C = 0.51$ ,  $Cv/C = 0.8$ ,  $[B(OH)_3]/C = 0.04$ , Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)

## 2.6. Récapitulatif

Le travail réalisé dans ce chapitre avait pour but d'étudier l'influence du piégeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien et plus particulièrement sur la cinétique d'hydratation, l'assemblage minéralogique et la quantité d'eau liée.

Pour réaliser cette étude, le piégeur a été incorporé à une teneur massique de 5% ou 10 % de la masse du liant, cette dernière valeur correspondant à un large excès de piégeur comparé à la quantité de tritium gazeux ( $T_2$  ou HT) qui serait à piéger dans un colis de déchets cimentés.

L'incorporation du piégeur dans le liant engendre une accélération de l'hydratation du ciment, qui se traduit par :

- une diminution du temps de fin de prise d'environ 10 h.
- un épuisement plus rapide du  $KH_2PO_4$ ,
- la précipitation plus rapide de K-struvite,
- l'augmentation plus rapide de la quantité d'eau liée.

En présence comme en absence de piégeur, la précipitation de la K-struvite est précédée par celle d'un (ou plusieurs) composé(s) phosphaté(s) amorphe(s) responsable(s) de la prise.

A plus long terme, le piégeur ne semble pas modifier la nature des hydrates formés, ni le taux d'hydratation du ciment.

### **3. Conclusion**

L'objectif de ce travail est de formuler un liant phospho-magnésien contenant peu d'eau libre résiduelle dans sa porosité, de façon à garantir un bon fonctionnement du piégeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Dans ce chapitre, un ciment phospho-magnésien préparé à partir de  $\text{MgO}$  et de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  avec un rapport molaire Mg/P égal à 1 a été étudié. La demande chimique théorique en eau d'un tel liant est de l'ordre de 0.51. Un tel rapport permet d'obtenir une pâte fluide après malaxage et il n'est donc pas nécessaire d'augmenter le dosage en eau.

L'influence du piégeur sur l'hydratation de ce ciment a été étudiée. Une accélération de l'hydratation a été mise en évidence, conduisant à un épuisement plus précoce du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et une formation plus rapide de la K-struvite. La nature des hydrates formés ne semble pas affectée par le piégeur. L'origine de l'accélération induite par le piégeur reste à expliquer. Les résultats de conductimétrie suggèrent une modification de la composition initiale de la solution de gâchage qui pourrait être en lien avec des phénomènes de sorption sur le  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Ce point sera étudié de façon plus approfondie dans le chapitre 4. Enfin signalons que dans les deux systèmes étudiés (avec et sans piégeur), la fraction d'eau liée est de l'ordre de 90% après 28 j de réaction, résultat encourageant au vu de l'objectif de réduire la teneur en eau libre au sein du matériau. Il s'agit maintenant d'évaluer les potentialités d'un second type de liant auto-dessiccant, le ciment sulfo-alumineux. C'est l'objectif du chapitre suivant.

# Chapitre III

---

**Le ciment sulfo-alumineux : choix  
d'une composition et influence du  
piégeur sur l'hydratation**

## Sommaire Chapitre 3

<b>1. L'hydratation des ciments sulfo-alumineux : éléments de bibliographie .....</b>	<b>73</b>
1.1. Description des ciments sulfo-alumineux.....	74
1.2. L'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elinite .....	76
1.2.1. Produits d'hydratation.....	76
1.2.2. Demande chimique en eau .....	78
1.2.3. Déroulement de l'hydratation .....	78
1.2.4. Influence de la source de sulfate de calcium et de sa teneur sur les propriétés du matériau à l'état durci.....	81
1.3. Récapitulatif.....	82
<b>2. Optimisation de la demande chimique en eau à hydratation totale.....</b>	<b>83</b>
2.1. Démarche expérimentale .....	83
2.2. Caractérisations des matières premières et méthodes mises en œuvre .....	86
2.2.1. Caractérisation des matières premières utilisées .....	86
2.2.2. Préparation des suspensions cimentaires .....	89
2.2.3. Caractérisation de l'assemblage minéralogique à hydratation totale des liants.....	90
2.2.4. Simulation des assemblages minéralogiques.....	92
2.3. Etude des assemblages minéralogiques .....	93
2.3.1. Approche expérimentale .....	93
2.3.2. Approche par simulation thermodynamique .....	98
2.3.3. Comparaison des résultats obtenus expérimentalement et par simulation .....	99
2.4. Etude de la demande chimique en eau.....	102
2.4.1. Détermination expérimentale de la fraction d'eau liée.....	102
2.4.2. Comparaison entre la demande chimique en eau obtenu expérimentalement et celle calculée par simulation.....	104
2.5. Conclusion.....	105
<b>3. Formulation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux à forte auto-dessiccation : approche cinétique .....</b>	<b>105</b>
3.1. Démarche expérimentale .....	105
3.2. Protocoles expérimentaux .....	108
3.2.1. Préparation des pâtes.....	108
3.2.2. Caractérisation des pâtes .....	108
3.3. Influence de la source de sulfate de calcium sur la vitesse d'hydratation .....	109
3.4. Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la minéralogie des pâtes de ciment .....	110
3.5. Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la teneur en eau liée des pâtes de ciment.....	112

3.6.	Variations dimensionnelles et pondérales des pâtes élaborées .....	115
3.7.	Récapitulatif, conclusion .....	117
4.	<b>Influence du piègeur sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux .....</b>	<b>118</b>
4.1.	Démarche expérimentale .....	118
4.1.1.	<i>Préparation des pâtes et suspensions .....</i>	<i>118</i>
4.1.2.	<i>Caractérisation des pâtes .....</i>	<i>118</i>
4.2.	Influence du piègeur sur la cinétique d'hydratation .....	119
4.2.1.	<i>Prise Vicat .....</i>	<i>119</i>
4.2.2.	<i>Conductimétrie et microcalorimétrie .....</i>	<i>119</i>
4.3.	Influence du piègeur sur l'évolution de la minéralogie au cours de l'hydratation .....	122
4.4.	Influence du piègeur sur la quantité d'eau liée fixée au cours de l'hydratation .....	125
4.5.	Discussion.....	128
5.	<b>Conclusion.....</b>	<b>130</b>





Dans le cadre de ce travail, la stratégie retenue pour limiter le dégazage du tritium des colis de déchets cimentés consiste à incorporer dans le matériau de conditionnement un piègeur de type  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Dans l'étude bibliographique, l'intérêt que pourraient présenter les liants auto-dessiccants pour garantir l'efficacité du piègeur a été souligné. Après l'étude des ciments phospho-magnésiens, ce chapitre explore les potentialités des ciments sulfo-alumineux. L'objectif est de formuler un liant ettringitique à forte demande chimique en eau et d'évaluer l'effet de l'incorporation du piègeur sur son hydratation.

Dans une première partie, nous commencerons par présenter les ciments sulfo-alumineux à partir de données de la littérature afin de mieux comprendre leur hydratation.

La formulation du liant sera ensuite optimisée de façon à favoriser l'avancement de l'hydratation et à réduire ainsi la quantité d'eau résiduelle dans les pores du matériau.

L'influence du piègeur sur la cinétique d'hydratation du liant, sa minéralogie, sa fraction d'eau liée et sa stabilité dimensionnelle sera ensuite étudiée.

### **OBJECTIFS DU CHAPITRE 3 :**

- Identifier les paramètres permettant de maximiser la production d'ettringite tout en conservant un liant avec une faible expansion
- Optimiser la formulation du liant afin d'obtenir l'hydratation la plus avancée
- Etudier l'influence du piègeur sur le liant retenu

## **1. L'hydratation des ciments sulfo-alumineux : éléments de bibliographie**

Les liants ettringitiques regroupent une grande famille de liants. Leur caractéristique commune est la présence majoritaire d'ettringite dans les produits d'hydratation, d'où leur nom. L'ettringite ( $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CS}\cdot \text{H}_{32}$ ) est le produit de la précipitation d'ions aluminates, calcium, sulfate et hydroxyde en présence d'eau. Sa structure a été établie par Moore *et al.* [169] (Figure III. 1). Elle se présente sous la forme de cristaux à base hexagonale constitués de groupements  $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  dans lesquels l'aluminium (coordination (VI)) est entouré de six groupements hydroxyle et le calcium (coordination (VIII)) de quatre molécules d'eau et de quatre groupements hydroxyle partagés avec l'aluminium. Ces groupements assemblés en colonnes délimitent des canaux qui sont occupés par des ions sulfate et des molécules d'eau, permettant d'assurer l'électroneutralité de la structure.

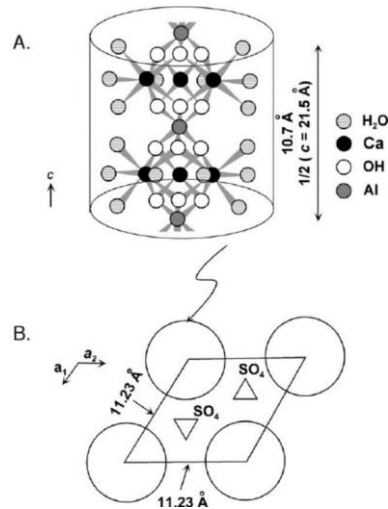


Figure III. 1 : Structure de l'ettringite [170]. A-Colonne  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O^{3+}]$ , structure parallèle au plan c , B- Vue suivant le plan a-b, canaux contenant des ions sulfate et des molécules d'eau entre les colonnes

L'ettringite est l'un des hydrates formés les plus riches en eau. La formation d'une mole d'ettringite consomme 32 moles d'eau, limitant ainsi l'eau résiduelle dans la porosité du matériau ettringitique. De plus, l'ettringite peut admettre de nombreuses insertions ou substitutions au sein de sa structure [171 – 180], lui conférant une bonne capacité de rétention vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces ioniques. Les liants ettringitiques sont donc des matériaux intéressants pour l'immobilisation de déchets.

Ces matériaux peuvent être élaborés en suivant deux voies distinctes. La première consiste à mélanger un ciment alumineux, une source de sulfate de calcium et de la portlandite dont les proportions varient selon les propriétés recherchées. La seconde voie consiste à recourir à un ciment sulfo-alumineux à forte teneur en Ye'elimite (>50%). C'est cette approche qui a été adoptée dans le cadre de ce travail.

Dans la suite de cette partie, les ciments sulfo-alumineux sont brièvement décrits, de leur fabrication à leur hydratation, afin d'identifier les paramètres de formulation permettant de maximiser la production ettringitique.

## 1.1. Description des ciments sulfo-alumineux

Les ciments sulfo-alumineux sont obtenus par clinkérisation d'un mélange de calcaire, de bauxite, d'argile et de gypse ou d'anhydrite à une température proche de 1350°C [84 ; 181]. Certains sous-produits industriels peuvent également être ajoutés au mélange (cendres volantes [85 ; 182 ; 183], laitier de haut fourneau [184], ...). Le clinker obtenu est ensuite co-broyé avec une source de sulfate de calcium (gypse, anhydrite, héli-hydrate) dont la proportion est typiquement comprise entre 16 et 25 % massique.

La fabrication des ciments sulfo-alumineux peut permettre une économie d'énergie de 15 à 25% [185 ; 186] et une réduction jusqu'à 35% des rejets de CO<sub>2</sub> par rapport à la fabrication d'un ciment Portland [187]. Du fait de leur empreinte carbone et énergétique significativement plus faible que celle d'un ciment Portland, ces ciments suscitent donc un intérêt particulier pour le développement durable de l'industrie cimentière.

Les clinkers sulfo-alumineux sont composés de quatre phases majoritaires : la ye'elimite ( $C_4A_3S$ ), la bélite ( $C_2S$ ), l'anhydrite ( $CS$ ) et un ferro-aluminate de calcium ( $C_4AF$ ).

Selon les proportions relatives des matières premières dans le cru, quatre sous-familles de ciments sulfo-alumineux peuvent être distinguées [85] :

1. **Les ciments sulfoaluminate-bélite (SAB)** : la phase majoritaire de ces liants est la bélite ( $C_2S$ ).
2. **Les ciments sulfoaluminoferrite-bélite (SFAB)** : la phase majoritaire est la bélite, une quantité importante d'atomes d'aluminium dans la ye'elimite est substituée par des atomes de fer.
3. **Les ciments sulfoaluminate de calcium (CSA)** : la phase majoritaire est la ye'elimite ( $C_4A_3S$ ), avec une teneur comprise entre 35 et 70 %, tandis que la bélite a une teneur inférieure à 30 %.
4. **Les ciments sulfoaluminate de calcium-ferrite (CSA-ferrite)** : la phase majoritaire est la ye'elimite, avec une teneur comprise entre 35 et 70 %. Celle de la bélite est inférieure à 30 %. Une fraction significative des atomes d'aluminium présents dans la ye'elimite est substituée par du fer.

Les ciments « sulfoaluminate de calcium » et « sulfoaluminate de calcium-ferrite » sont les seuls permettant la formulation de liants ettringitiques. Du point de vue de leur composition chimique, ils se distinguent des ciments Portland par (Tableau III. 1) :

- une teneur en silice et oxyde de calcium plus faible ;
- un dosage en aluminates important ;
- une teneur en soufre plus élevée.

*Tableau III. 1 : Composition chimique de différents clinkers (% massique).*

	SiO <sub>2</sub> (S)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F)	CaO (C)	SO <sub>3</sub> (S)
<b>Clinker sulfo-alumineux [84]</b>	3-13	25-40	1-3	36-45	8-15
<b>Clinker sulfo-alumineux riche en fer [84]</b>	6-15	20-30	6-13	41-50	7-12
<b>Clinker de ciment Portland [188]</b>	17-25	3-8	0,5-6	60-67	-

D'un point de vue minéralogique, les ciments sulfo-alumineux se distinguent des ciments Portland par (Tableau III. 2) :

- l'absence d'alite et d'aluminate tricalcique,
- la présence de ye'elimite,
- des teneurs en bélite et en aluminoferrite de calcium significativement supérieures.

Tableau III. 2 : Minéralogie des clinkers de ciment sulfo-alumineux et de ciment Portland [86]

Phase	Présence dans un clinker de ciment sulfo-alumineux	Présence dans un clinker de ciment Portland
C <sub>2</sub> S	✓	
C <sub>4</sub> AF	✓	✓
CaSO <sub>4</sub>	✓	✓
C <sub>3</sub> S		✓
C <sub>3</sub> A	Traces	✓
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	✓	✓

Des phases minoritaires, avec une teneur inférieure à 5 %, peuvent également être présentes dans le clinker, comme par exemple la géhénite (C<sub>2</sub>AS), la mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), la périclase (MgO) et la pérovskite (Ca (Al, Ti, Fe)O<sub>3</sub>). Certaines de ces phases ne présentent aucune réactivité hydraulique. C'est notamment le cas de la merwinite (phase magnésienne), de la maghémite et de la pérovskite.

## 1.2. L'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elinite

### 1.2.1. Produits d'hydratation

#### 1.2.1.1. Produits d'hydratations de la ye'elinite

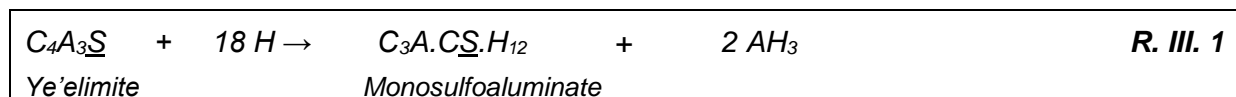
Remarque : Les équations données dans la suite de ce paragraphe sont des équations bilans. Elles ne correspondent en aucun cas à des réactions entre des phases solides. La dissolution des phases anhydres libère des espèces en solution qui permettent la précipitation des phases hydratées.

L'hydratation de la ye'elinite conduit à la formation de trois hydrates principaux :

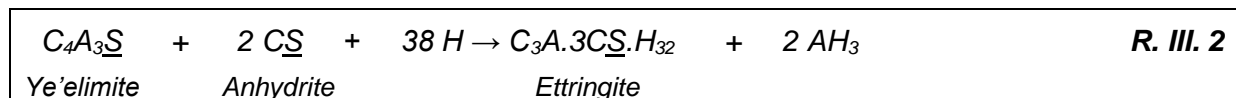
- l'ettringite,
- le monosulfoaluminate de calcium hydraté,
- l'hydroxyde d'aluminium.

La proportion relative de ces trois hydrates dépend de la quantité de sulfate de calcium présente dans le système [189 – 194].

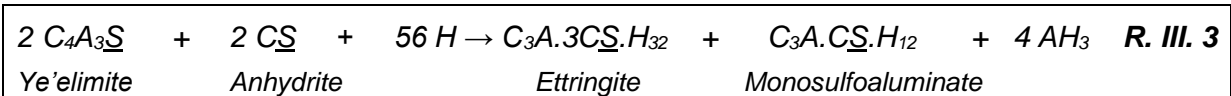
En l'absence de sulfate de calcium, l'hydratation totale de la ye'elinite peut être décrite par l'équation de réaction suivante (R. III. 1), sans considération cinétique.



En présence de sulfate de calcium, la ye'elinite s'hydrate pour former de l'ettringite et un hydroxyde d'aluminium selon la réaction R. III. 2.



En déficit de sulfate de calcium, la ye'elinite s'hydrate pour former un mélange d'ettringite, de monosulfoaluminate et d'hydroxyde d'aluminium (R. III. 3).



La teneur en sulfate de calcium contrôle donc la répartition des produits issus de l'hydratation de la ye'elimite [195 ; 196]. Winnefeld *et al.* [197] ont simulé les hydrates formés lors de l'hydratation d'un mélange ye'elimite/anhydrite, en utilisant le logiciel de spéciation géochimique GEMS et la base de données CEMDATA07 (Figure III. 2).

Lorsque la teneur en anhydrite augmente, la quantité d'ettringite formée augmente au détriment de celle du monosulfoaluminate, jusqu'à l'atteinte d'un maximum observé pour un rapport massique ye'elimite/anhydrite de 69/31. Ce rapport correspond au rapport molaire 1/2 apparaissant dans la réaction R. III. 2. Lorsque la teneur en anhydrite est supérieure à ce rapport, du gypse résultant de l'hydratation de l'anhydrite est observé.

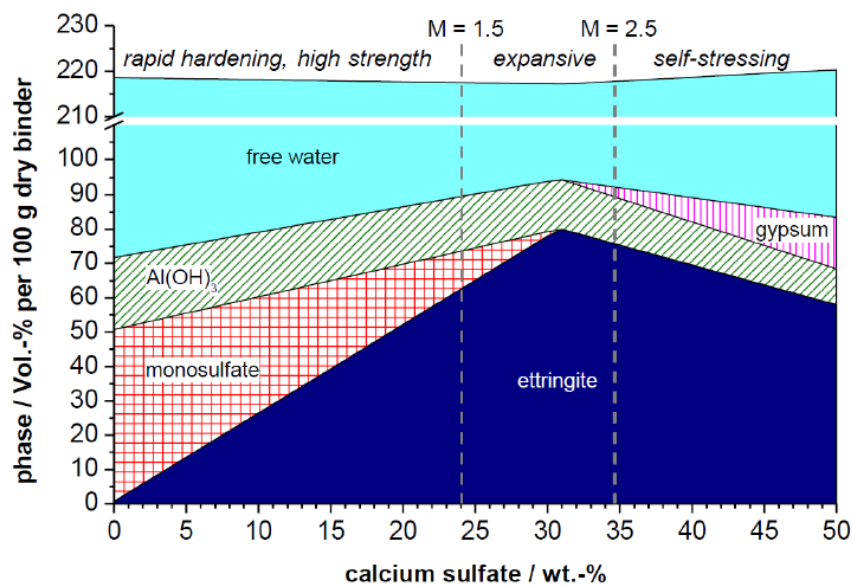


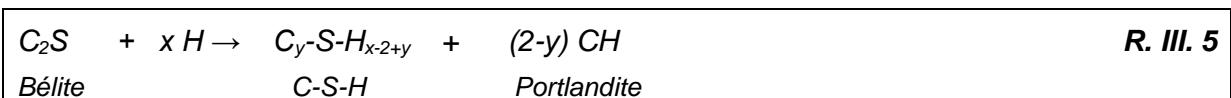
Figure III. 2 : Simulation thermodynamique de l'hydratation d'un mélange ye'elimite/anhydrite dans des proportions massiques variant de 100/0 à 50/50 [197]. M désigne le rapport molaire  $CaSO_4/ye'elimite$

#### 1.2.1.2. Produits d'hydratation de la bélite

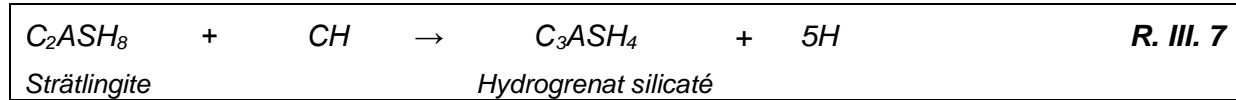
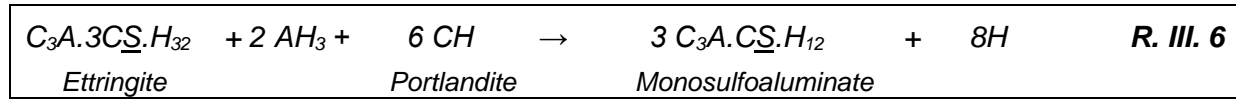
En présence d'hydroxyde d'aluminium, la bélite s'hydrate pour former de la strätlingite (R. III. 4).



En absence d'hydroxyde d'aluminium, la bélite s'hydrate comme dans le cas d'un ciment Portland pour former des hydrosilicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (R. III. 5).



En pratique, la portlandite n'est pas observée. Elle est consommée dans plusieurs réactions telles que la réaction de conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate (R. III. 6) et/ou la réaction avec la strätlingite pour former un hydrogrenat silicaté (R. III. 7).



Des réactions de précipitation supplémentaires peuvent se produire en fonction des phases secondaires présentes dans le clinker (CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>A<sub>F</sub>...).

### 1.2.2. Demande chimique en eau

Comme indiqué précédemment, l'ettringite est l'hydrate cimentaire de ce système fixant le plus d'eau. La demande chimique en eau est déterminée à partir de la stœchiométrie des réactions d'hydratation du liant étudié. Dans le cas d'un ciment sulfo-alumineux, elle dépend de la teneur de la source de sulfate de calcium. Ainsi, *Glasser et Zhang* [86] ont déterminé la teneur en gypse pour laquelle la demande chimique en eau est la plus élevée (Figure III. 3). Cette teneur en gypse correspond à la valeur pour laquelle la quantité d'ettringite formée est maximale.

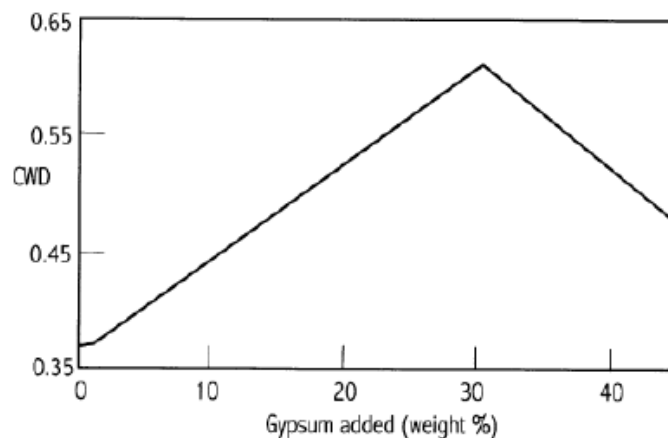


Figure III. 3 : Influence du taux de gypse du liant sur le rapport E/C minimal permettant l'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux (Composition du clinker : SiO<sub>2</sub> 9.25%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.36%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.29%, CaO 42.91%, MgO 2.78%, SO<sub>3</sub> 9.45%, TiO<sub>2</sub> 1.21 %, perte au feu 0.51% - C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  54.8%, C<sub>2</sub>S 27.4%, C $\bar{S}$  4.4%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.5 %) [86]

L'objectif de ce travail est de formuler un liant à forte demande chimique en eau. Dans le cas des liants sulfo-alumineux, la teneur en sulfate de calcium apparait comme un paramètre de formulation essentiel, qu'il convient donc d'ajuster.

### 1.2.3. Déroulement de l'hydratation

La présentation du paragraphe §1.2.1 concerne uniquement les hydrates formés à hydratation totale. Cette description doit maintenant être complétée par la prise en compte des cinétiques de réaction. L'analyse de la bibliographie met en évidence qu'un certain nombre de paramètres influent fortement sur les vitesses d'hydratation, tels que (i) la teneur en sulfate de calcium, (ii) la nature du sulfate de calcium utilisé et (iii) la présence d'hydroxyde de calcium.

### 1.2.3.1. Influence de la teneur en sulfate de calcium sur la vitesse d'hydratation

Winnefeld *et al.* [197] ont étudié l'influence de différents rapports ye'elimite/gypse sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux (Figure III. 4).

Quelle que soit la teneur en gypse du mélange, un premier pic de chaleur apparaît immédiatement après l'ajout d'eau. Il provient du mouillage des grains et de la dissolution de la ye'elimite entraînant la précipitation des premiers hydrates. Ce premier pic est légèrement plus intense en présence de gypse, ce qui suppose une plus forte intensité des réactions de dissolution des phases anhydres.

Ce premier pic est suivi d'une période « dormante » caractérisée par une faible inertie thermique. Cette période s'explique par deux hypothèses :

- le ralentissement de la cinétique de dissolution des réactifs suite à l'augmentation des concentrations des ions calcium, sulfate et aluminium en solution (hypothèse « géochimique » : la cinétique de dissolution d'un minéral est d'autant moins rapide que l'on s'approche de sa limite de solubilité [198]);
- le ralentissement de la cinétique de dissolution de la ye'elimite suite au recouvrement de sa surface par les premiers germes d'hydrates formés [197].

En l'absence de gypse, le flux de chaleur atteint un nouveau maximum après environ 15 h. Ce deuxième pic est associé à une consommation rapide de la ye'elimite et à la précipitation massive d'hydrates (principalement du monosulfoaluminate et de l'hydroxyde d'aluminium mal cristallisé (formés selon la réaction R. III. 1), ainsi que des traces d'ettringite). La prise du matériau est observée pendant cette période.

En présence de gypse, le second évènement thermique démarre plus tôt, mais se produit sur une durée plus longue, conduisant à des flux de chaleur dégagés plus faibles. Deux maxima sont observés pour les pâtes de rapport molaire ye'elimite / gypse égal à 1:1 ou 1:2, contre un seul pour les pâtes les plus gypsées. Le deuxième maximum est expliqué par un épuisement du gypse, conduisant à la formation de monosulfoaluminate selon la réaction R. III. 1. Dans les matériaux à fort taux de gypse, seule l'ettringite est formée selon la réaction R. III. 2.

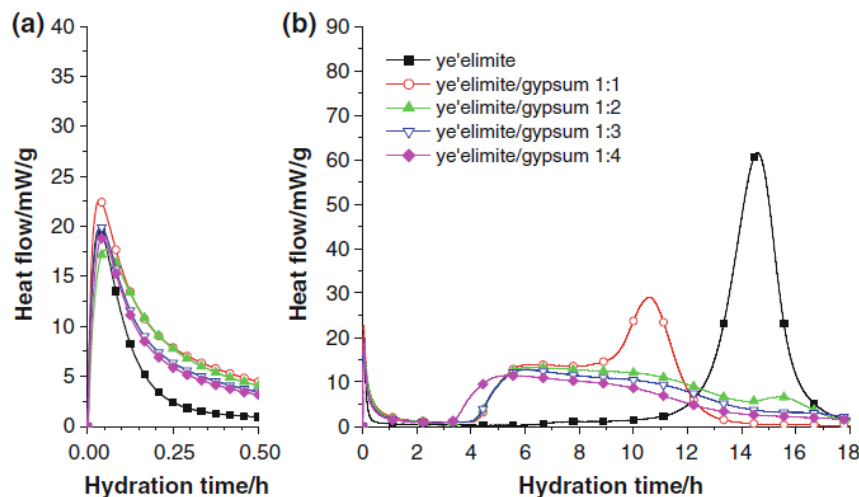


Figure III. 4 : Flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation à 20°C de pâtes de ciment ye'elimite/gypse dans des rapports molaires compris entre 1:0 et 1:4 (1 g de solide pour 2 g d'eau) a) sur les première 30 mn, b) sur 0-18 h [197]



### 1.2.3.2. Influence de la nature du sulfate de calcium sur la vitesse d'hydratation

La source de sulfate de calcium utilisée influe sur la cinétique d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux [197 ; 199 ; 200]. Le gypse ou l'hémi-hydrate accélèrent davantage la cinétique de dissolution de la ye'elimite que l'anhydrite [196 ; 201 – 204]. L'anhydrite présente en effet une cinétique de dissolution plus lente que celle des deux autres sulfates de calcium, ce qui peut conduire à un déficit d'ions calcium et sulfate en solution pour la formation de l'ettringite suivant la réaction R. III. 2. La précipitation de l'ettringite, et donc la dissolution de la ye'elimite, s'en trouvent ralenties. La formation de monosulfoaluminate selon la réaction R. III. 1 peut se trouver favorisée.

Plusieurs auteurs [202 ; 205 ; 206] confirment que la quantité d'ettringite formée est plus faible durant les premiers stades de l'hydratation lorsque de l'anhydrite est utilisée comme source de sulfate de calcium. La précipitation de monosulfoaluminate peut même être observée malgré la présence d'anhydrite résiduelle.

Winnefeld *et al.* [196] ont extrait la solution interstitielle de pâtes de ciment préparées avec du gypse ou de l'anhydrite. Dans le premier cas, cette solution est saturée dès la première échéance de caractérisation (1 h) vis-à-vis du gypse. Dans le second cas, la solution reste sous-saturée vis-à-vis du gypse et de l'anhydrite, ce qui témoigne d'une dissolution de l'anhydrite cinétiquement limitée.

Une étude de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux contenant du gypse et de l'anhydrite par spectroscopie Raman [203] montre que l'anhydrite commence à réagir lorsque la majorité du gypse a été consommée. Le remplacement d'une fraction de l'anhydrite par du gypse peut d'ailleurs être un moyen d'accélérer la cinétique d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux à base d'anhydrite comme le montrent Winnefeld *et al.* (Figure III. 5) [199].

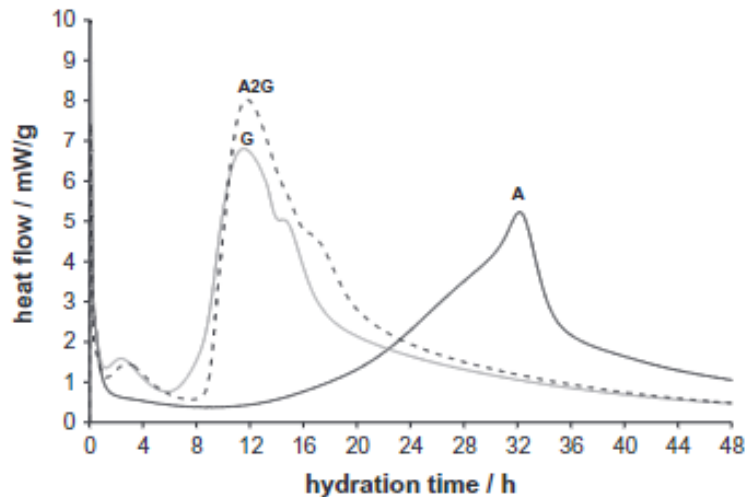
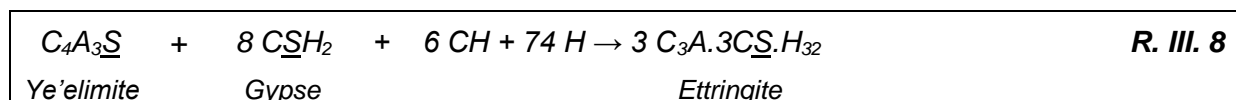


Figure III. 5 : Etude par microcalorimétrie isotherme de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux ( $C_4A_3S$  68.1%, CA 3.2%,  $CA_2$  0.7%,  $C_{12}A_7$  1.4%,  $C_2AS$  19.1%,  $B-C_2S$  1.7%, CT 3.9%, M 0.6%) additionné de gypse (G), anhydrite (A), ou d'un mélange gypse/anhydrite (20/80 m/m) (A2G) en présence d'eau (rapport E/C = 0.74, rapport molaire  $CaSO_4/ye'elimite = 0.8$ ,  $T = 20^\circ C$ ) [199]

### 1.2.3.3. Influence de la présence de Portlandite

L'utilisation de portlandite pourrait permettre d'accroître la formation d'ettringite suivant la réaction R. III. 8.



L'ajout d'hydroxyde de calcium à un ciment sulfo-alumineux a été étudié par *Winnefeld et al.* [202]. Ces auteurs ont montré que sa présence accélère fortement la cinétique de précipitation de l'ettringite, mais qu'elle s'accompagne de la précipitation initiale d'un aluminat de calcium hydraté  $C_4AH_x$  (avec  $x = 13$  ou  $19$ ), ce qui engendre une perte d'ouvrabilité rapide du matériau et peut également conduire à un phénomène de fausse prise.

#### 1.2.4. Influence de la source de sulfate de calcium et de sa teneur sur les propriétés du matériau à l'état durci

La teneur et la nature du sulfate de calcium ajouté au clinker sulfo-alumineux influent sur la cinétique d'hydratation du liant et sur l'assemblage minéralogique formé, mais également sur les propriétés du matériau à l'état durci.

##### 1.2.4.1. Teneur en sulfate de calcium

Les propriétés d'un matériau à base de ciment sulfo-alumineux peuvent être modulées en jouant sur le taux de sulfate de calcium du liant. Une norme chinoise relative aux ciments sulfo-alumineux donne une formule (Eq. III. 1) permettant de calculer le taux optimal de gypse en fonction de l'application visée [207 ; 208].

$$C_T = 0.13 \times M \times \frac{A}{S} \quad \text{Eq. III. 1}$$

où  $C_T$  désigne le rapport massique gypse/clinker,  $A$  le pourcentage massique de ye'elimite dans le clinker,  $S$  le pourcentage massique de  $SO_3$  dans le gypse et  $M$  le rapport molaire entre le gypse et la ye'elimite.

Une valeur de  $M$  comprise entre 0 et 1.5 (faible taux de gypse) conduit à un liant à prise rapide et résistance mécanique élevée (Figure III. 2). Une valeur de  $M$  supérieure est utilisée pour formuler un matériau à retrait compensé ( $M = 1.5 - 2.5$ ) ou expansif ( $M = 2.5 - 6$ ).

##### 1.2.4.2. Nature du sulfate de calcium

Un sulfate de calcium réactif comme le gypse conduit à une hydratation plus rapide que celle observée avec l'anhydrite dans les 24 premières heures qui suivent le gâchage. Il en résulte :

- une prise plus rapide du matériau,
- une résistance mécanique au jeune âge plus élevée.

En revanche, à plus long terme, c'est l'anhydrite qui semble conduire aux matériaux les plus résistants [199 ; 200 ; 203]. Notons cependant qu'Alvarez-Pinazo *et al.* [204] rapportent un résultat opposé.

La nature du sulfate de calcium utilisé affecte également la microstructure du matériau : le gypse conduit à la précipitation au jeune âge (48 h) d'hydrates mal cristallisés qui forment une microstructure dense [196]. Au contraire, avec l'anhydrite, la cristallinité de l'ettringite précipitée augmente et la densité de la matrice semble diminuer par rapport à celle obtenue avec le gypse [209].

Enfin, pour un rapport molaire sulfate de calcium/ye'elimite élevé, l'augmentation de la réactivité du sulfate de calcium tend à augmenter l'expansion du matériau durci [210], ce qui pourrait résulter d'un accroissement de la sursaturation de la solution interstitielle vis-à-vis de l'ettringite, conduisant à une pression de cristallisation plus élevée de cette phase [211]. La pression de cristallisation d'un minéral précipitant dans des pores de taille supérieure à  $0.1-1 \mu\text{m}$  est en effet donnée par l'équation (Eq. III. 2) [212] :

$$P_C = \frac{RT}{V_m} \ln \left( \frac{K}{K_{sp}} \right) \quad \text{Eq. III. 2}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), T la température absolue (en Kelvin),  $V_m$  le volume molaire du cristal, K le produit d'activité ionique et  $K_{sp}$  le produit de solubilité du minéral précipité.

Dans les pores de plus petite taille, l'énergie libre de l'interface cristal / solution  $\gamma_{CS}$  doit également être prise en compte, conduisant à l'expression (Eq. III. 3) :

$$P_C = \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{K}{K_{sp}}\right) - \gamma_{CS} \frac{2}{r_p - \delta} \quad \text{Eq. III. 3}$$

avec  $r_p$  le rayon du pore et  $\delta$  l'épaisseur du film de solution entre le cristal et le rayon du pore.

Dans les deux cas, la pression de cristallisation augmente bien avec l'indice de sursaturation  $\ln\left(\frac{K}{K_{sp}}\right)$  de la solution.

### 1.3. Récapitulatif

Les ciments sulfoalumineux peuvent présenter des compositions très diverses, mais ils ont en commun de contenir de la ye'elimite ( $C_4A_3\underline{S}$ ). Dans les ciments sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elimite (> 50 wt.%) étudiés dans ce travail, la seconde phase prépondérante est la bélite ( $C_2S$ ) (< 30 wt.%). D'autres phases minoritaires peuvent être rencontrées, leur nature variant selon la composition des matières premières (CA,  $C_{12}A_7$  dans le cas d'un déficit de  $SO_3$ ,  $\underline{CS}$  dans le cas d'un excès de  $SO_3$ , phase ferrite  $C_4AF$  et ye'elimite partiellement substituée par du fer en présence d'oxyde de fer).

L'hydratation des ciments sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elimite dépend fortement de la teneur en sulfate de calcium ajoutée au clinker. Les principaux produits cristallisés formés sont le monosulfoaluminate de calcium hydraté ( $C_3A.CS.12H$ ) et l'ettringite ( $C_3A.3CS.32H$ ). L'augmentation de la teneur en sulfate de calcium tend à favoriser la précipitation d'ettringite au détriment de celle du monosulfoaluminate. La formation de ces deux hydrates s'accompagne de la précipitation d'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) mal cristallisé. Selon la composition des phases minoritaires, d'autres produits d'hydratation sont également observés, comme la strätlingite ( $C_2ASH_8$ ), l'hydrogrenat silicaté ( $C_3ASH_4$ ), les C-S-H... L'hydratation démarre par la précipitation initiale d'hydroxyde d'aluminium et d'ettringite, suivie de la précipitation de monosulfoaluminate en déficit de sulfates. La bélite possède une cinétique d'hydratation plus lente.

La teneur en sulfate de calcium du liant influence l'assemblage minéralogique formé, mais également les propriétés du matériau obtenu à l'état durci. Il est ainsi possible de formuler des matériaux à prise rapide et résistance mécanique élevée (faible teneur en sulfate de calcium), à retrait compensé (teneur intermédiaire en sulfate de calcium), ou expansifs (forte teneur en sulfate de calcium). La teneur en sulfate de calcium du liant n'est cependant pas le seul facteur à considérer : la réactivité du sulfate de calcium joue également un rôle important. L'utilisation de gypse présentant une cinétique de dissolution rapide tend à accélérer la prise du matériau et améliorer sa résistance au jeune âge. En revanche, la résistance à plus long terme pourrait être inférieure à celle obtenue avec un ciment comportant de l'anhydrite de réactivité plus faible. Le matériau pourrait également présenter une plus forte instabilité dimensionnelle.

L'objectif de cette étude est de formuler des liants à forte demande chimique en eau, conduisant par les seules réactions d'hydratation à une désaturation importante du réseau poreux de façon à garantir un bon fonctionnement du piègeur  $MnO_2/Ag_2CO_3$ . L'hydrate le plus riche en eau est l'ettringite. Il s'agit donc de favoriser sa formation, tout en évitant une forte expansion du matériau à l'état durci. L'analyse des résultats de la littérature nous oriente vers le choix d'un liant possédant une teneur en ye'elimite élevée et un dosage en

sulfate de calcium important. L'influence de la source de sulfate de calcium sur la demande chimique en eau du liant et sur la stabilité du matériau obtenu reste en revanche à préciser. C'est l'objet des essais présentés dans la suite.

## **2. Optimisation de la demande chimique en eau à hydratation totale**

L'objectif de ce travail est d'optimiser la demande chimique en eau à hydratation totale du liant sulfo-alumineux.

Afin de minimiser la teneur en eau libre dans le matériau durci, il convient d'optimiser le rendement ettringitique du liant qui, selon l'analyse de la bibliographie, dépend de trois paramètres de composition :

- la teneur en clinker,
- la teneur en sulfate de calcium,
- la teneur en oxyde de calcium.

### **2.1. Démarche expérimentale**

L'hydratation d'une pâte de ciment est cinétiquement très longue et peut durer plusieurs mois. Afin de favoriser l'hydratation du ciment et réduire ce temps, les essais sont réalisés avec un excès d'eau (rapport E/C = 6). La suspension est agitée à température ambiante ( $22 \pm 2$  °C) durant un mois. Une étude analogue en suspension a été réalisée par Berger *et al.* [192]. Ces auteurs ont montré que l'hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux composée d'un clinker ( $C_4A_3S$  68.5 %,  $C_2S$  15.9 % et  $C_{12}A_7$  9.5 %) mélangé avec 20 % de gypse est totale après seulement 7 j d'agitation à 25°C avec un rapport E/C de 10.

A partir de l'analyse bibliographique, le domaine de compositions des liants étudiés dans le cadre de ce travail peut être restreint dans les gammes de concentrations suivantes :

- une teneur en clinker comprise entre 80 et 95 % de la masse du ciment,
- une teneur en sulfate de calcium comprise entre 5 et 20 % de la masse du ciment,
- et une teneur en oxyde de calcium comprise entre 0 et 15 % de la masse du ciment.

Le domaine de variation de la teneur en sulfate de calcium résulte d'un compromis : les trop faibles teneurs (< 5%) doivent être évitées car elles conduisent à la formation du monosulfoaluminate au détriment de l'ettringite. Il en est de même des valeurs trop élevées qui risquent de produire un ciment expansif. Le rapport molaire M varie de 0.43 à 2.1 dans les essais réalisés. Selon la classification chinoise (cf §1.2.4.1), les liants étudiés, en l'absence d'oxyde de calcium, devraient être à prise rapide et résistance mécanique élevée ( $M < 1.5$ ), à retrait compensé ou expansifs ( $1.5 < M < 2.5$ ).

La teneur minimale en oxyde de calcium est fixée 0%, ce qui permet l'étude des liants sulfo-alumineux classiques constitués d'un mélange binaire de clinker et de sulfate de calcium. La teneur maximale est limitée à 15% pour éviter une perte d'ouvrabilité rapide et une fausse prise du matériau.

L'étude du domaine de compositions du ciment est réalisée à l'aide d'un plan d'expériences. La Méthodologie de la Recherche Expérimentale [213] permet de limiter le nombre d'essais tout en garantissant une bonne qualité de l'information obtenue. L'objectif est d'établir un modèle empirique permettant de prévoir la demande chimique en eau du liant en fonction de sa composition initiale. Les facteurs étudiés sont les fractions de clinker, de sulfate de calcium et d'oxyde de calcium. Ils ne peuvent varier indépendamment les uns des autres et sont reliés par l'équation de mélange suivante :

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1$$

Eq. III. 4

Tableau III. 3 : Facteurs étudiés dans l'étude de mélange

Facteurs	Notation	Domaine de variation
Fraction de clinker dans le liant	$X_1$	0.80 – 0.95
Fraction de sulfate de calcium dans le liant	$X_2$	0.05 – 0.20
Fraction d'oxyde de calcium dans le liant	$X_3$	0.0 – 0.15

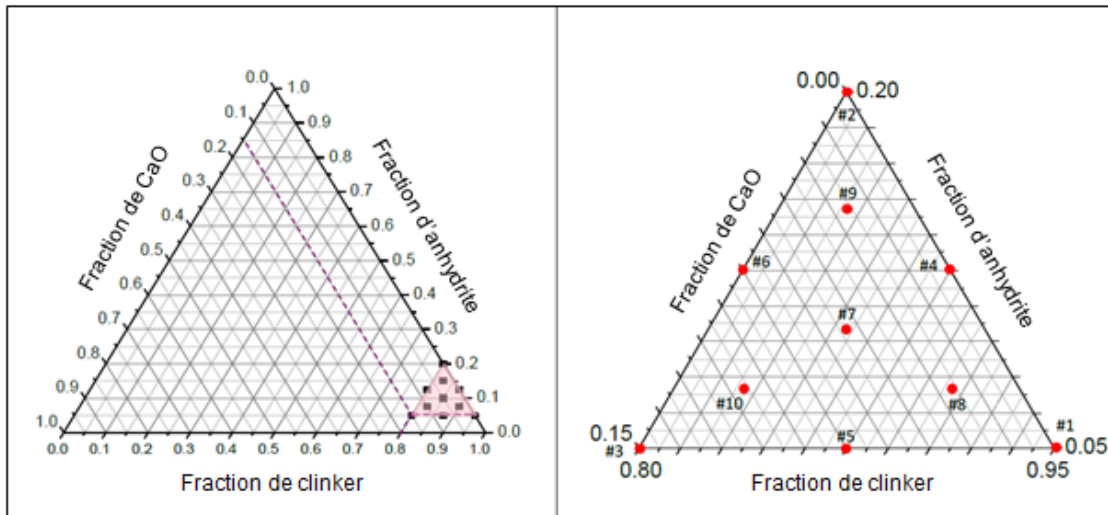


Figure III. 6 : Domaine expérimental d'étude et localisation des expériences réalisées (réseau simplexe de Scheffé)

Le domaine expérimental résultant de ces contraintes est un simplexe (Figure III. 6). Le modèle postulé est un polynôme synergique de degré 3 sous forme canonique (Eq. III. 5).

$$\eta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3$$

Eq. III. 5

avec  $\eta$  = réponse étudiée (demande chimique en eau),  $\beta_i$  = coefficient du modèle à estimer

Il s'agit d'un modèle empirique et non d'un modèle phénoménologique, qui doit seulement satisfaire aux deux conditions suivantes :

- bien représenter la réponse sur le domaine étudié,
- fournir une estimation de qualité acceptable de la réponse.

**Remarque :** On montre que dans le cas d'un problème de mélange caractérisé par  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$ , le modèle classique synergique de degré 3 (Eq. III. 6) se réduit à la forme canonique présentée ci-dessus (Eq. III. 5) moyennant des changements de variables appropriés. Les coefficients  $\beta_i$  et  $\beta_{ij, i \neq j}$  du modèle sous forme canonique ne doivent pas être confondus avec les termes d'effets et d'interactions des modèles du 1<sup>er</sup> degré des plans classiques (sans contrainte sur les facteurs).

$$\eta = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_4 X_1^2 + \alpha_5 X_2^2 + \alpha_6 X_3^2 + \alpha_7 X_1 X_2 + \alpha_8 X_1 X_3 + \alpha_9 X_2 X_3 + \alpha_{10} X_1 X_2 X_3 \quad \text{Eq. III. 6}$$

Pour déterminer les sept coefficients de l'Eq. III. 5, des expériences doivent être réalisées. La matrice choisie est un réseau simplexe centré de Scheffé (Figure III. 6), ce qui permet d'obtenir un modèle fournissant une prévision de la réponse avec une variance minimale. Elle est composée des points suivants :

- 3 points correspondant aux sommets du simplexe (#1, #2, #3),
- 3 points correspondant aux milieux des arêtes (#4, #5, #6),
- 1 point correspondant à l'isobarycentre du simplexe (#7), réalisé trois fois afin d'estimer la variance de l'erreur expérimentale.

Trois points, répartis à l'intérieur du domaine (#8, #9, #10), sont ajoutés afin de contrôler la validité du modèle. La matrice d'expériences est présentée dans le Tableau III. 4.

**Tableau III. 4 : Matrice d'expériences**

Numéro d'expérience	X <sub>1</sub> (fraction de clinker)	X <sub>2</sub> (fraction de CaSO <sub>4</sub> )	X <sub>3</sub> (fraction de CaO)
1	0.950	0.050	0.000
2	0.800	0.200	0.000
3	0.800	0.050	0.150
4	0.875	0.125	0.000
5	0.875	0.050	0.075
6	0.800	0.125	0.075
7	0.850	0.100	0.050
8	0.900	0.075	0.025
9	0.825	0.150	0.025
10	0.825	0.075	0.100

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 synergique de degré 3 d'équation générale donnée précédemment (Eq. III. 5).
2. Le logiciel NemrodW [214] est utilisé pour estimer par régression multilinéaire les coefficients  $\beta_i$  du modèle à partir des valeurs mesurées. Les estimations obtenues sont notées  $b_i$ .
3. La pertinence du modèle est vérifiée *a posteriori* par analyse de variance (ANOVA). La validation se fait en deux étapes :

Test 1 : le modèle représente-t-il bien la réponse dans le domaine d'étude ? Il est supposé que c'est le cas (hypothèse  $H_0$ ). La variance de l'erreur expérimentale peut ainsi être estimée à partir des points répétés, mais également à partir 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.

4. Une fois que le modèle utilisé est validé, il peut être utilisé pour étudier l'évolution de la réponse sur le domaine expérimental. Deux types de représentations graphiques sont adoptés :

- un diagramme ternaire à 2 dimensions, permettant de visualiser les courbes d'isoréponse (obtenues en joignant les points où la réponse calculée a la même valeur) dans le plan défini par les facteurs  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  ;
- un graphique à 3 dimensions, indiquant, grâce à un code de couleurs, l'évolution de la valeur de la réponse calculée en fonction de celle des facteurs  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ .

## 2.2. Caractérisations des matières premières et méthodes mises en œuvre

### 2.2.1. Caractérisation des matières premières utilisées

Trois matières premières sont utilisées pour réaliser ces essais : un clinker sulfo-alumineux, une source de sulfate de calcium et un oxyde de calcium.

#### 2.2.3.1. Le clinker sulfo-alumineux

Le clinker sulfo-alumineux est de l'Alpenat<sup>UP</sup> CK produit par VICAT (Usine de Saint-Egrève). Le Tableau III. 5 présente sa composition massique en oxydes.

**Tableau III. 5 : Composition massique en oxydes du clinker sulfo-alumineux (données VICAT)**

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SrO	Cl	PF
Moyenne (%)	10.55	23.46	45.07	1.00	9.70	1.29	0.27	0.17	0.11	0.01	8.07	0.06	0.01	0.23
Ecart-type (%)	0.37	0.34	0.50	0.04	0.11	0.09	0.06	0.03	0.01	0.00	0.20	0.01	0.00	0.04

Sa distribution granulaire a été déterminée par granulométrie laser en suspension dans l'éthanol après application d'ultrasons pour casser les agglomérats (Figure III. 7). Le 1<sup>er</sup> décile ( $d_{10}$ ), le décile moyen ( $d_{50}$ ) et le 9<sup>ème</sup> décile ( $d_{90}$ ) sont respectivement de 3.3  $\mu\text{m}$ , 12.0  $\mu\text{m}$  et 42.4  $\mu\text{m}$ . Sa surface Blaine est de  $4650 \pm 150 \text{ cm}^2/\text{g}$  et sa densité absolue de  $3.01 \pm 0.01$ .

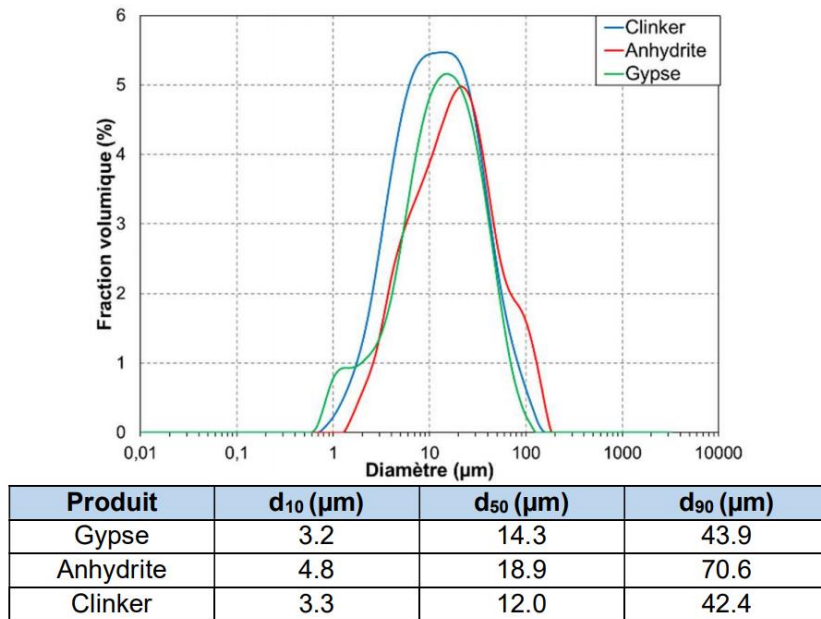


Figure III. 7 : Distributions granulaires du clinker, du gypse et de l'anhydrite déterminées par granulométrie laser

La minéralogie du clinker a été caractérisée par diffraction des rayons X et la teneur des différentes phases a été déterminée par affinement Rietveld. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III. 8. La ye'elimite est la phase majoritaire avec une teneur de 54.3 %. Le clinker est composé de deux polymorphes de bélite métastables à température ambiante,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, avec des teneurs de 20.8 et 8.3 % respectivement (Figure III. 8). En présence d'eau, la phase  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S possède une réactivité supérieure à celle de la phase  $\beta$ -C<sub>2</sub>S [215]. Le clinker possède une teneur en fer élevée : cet élément se retrouve dans différentes phases de celui-ci (ye'elimite, phases ferrite (C<sub>2</sub>(A,F)), pérovskite (C<sub>3</sub>FT) et maghémite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

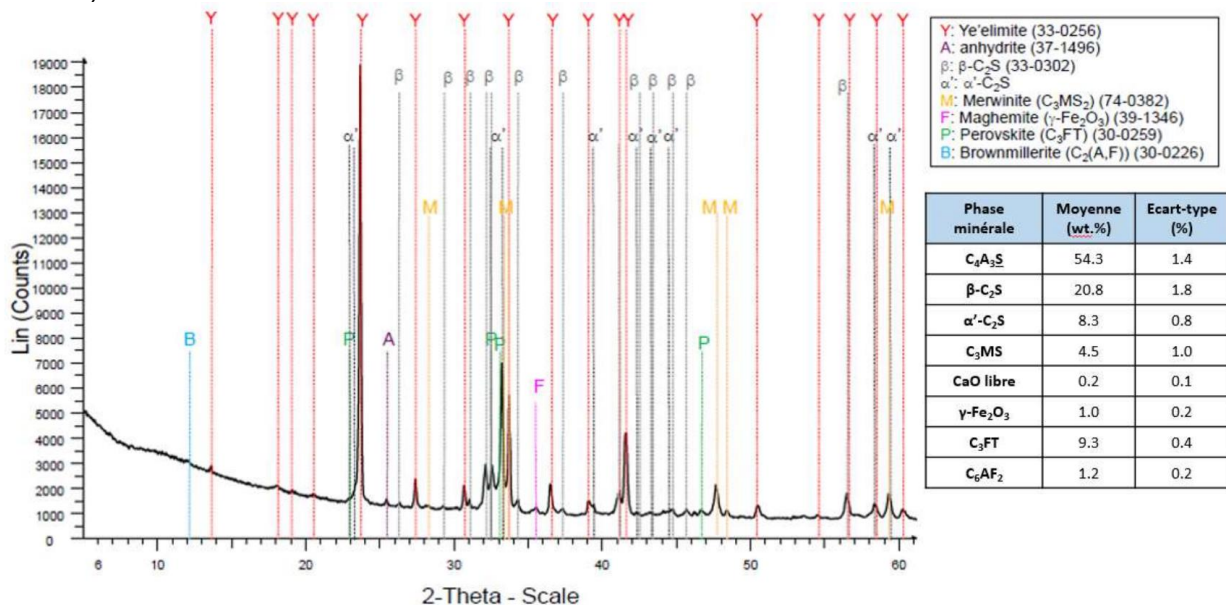


Figure III. 8 : Caractérisation de la minéralogie du clinker sulfo-alumineux par diffraction des rayons X.

### 2.2.3.2. La source de sulfate de calcium

La source de sulfate de calcium utilisée dans ces essais est de l'anhydrite fournie par VICAT et de distribution granulaire un peu moins fine que celle du clinker (d<sub>10</sub> = 4.8 µm, d<sub>50</sub> = 18.9 µm, d<sub>90</sub> = 70.6 µm (Figure III. 7). L'anhydrite contient plusieurs impuretés. Son analyse par diffraction des rayons X révèle la présence de gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), mais également de phases magnésiennes (magnésite MgCO<sub>3</sub> et dolomite MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Figure III. 9).



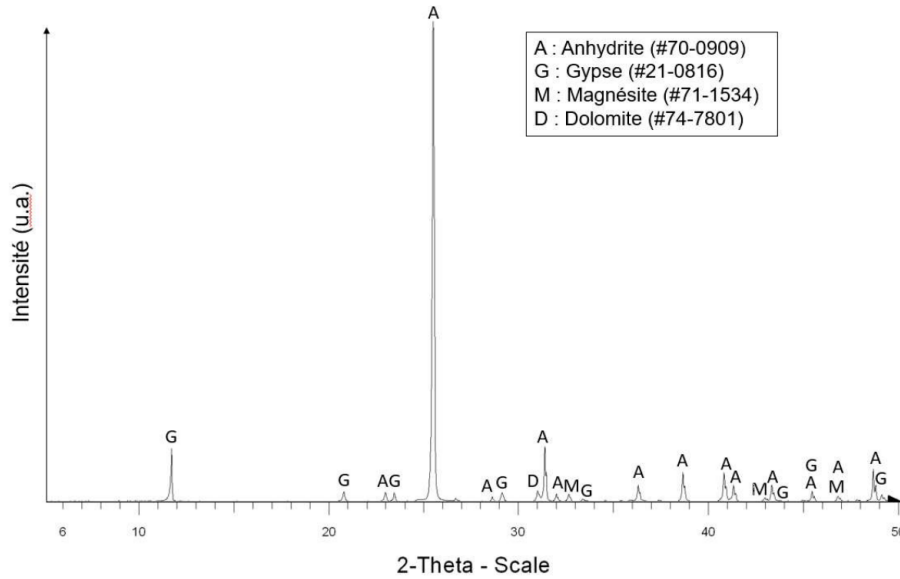


Figure III. 9 : Caractérisation de la minéralogie de l'anhydrite par diffraction des rayons X

La quantification de ces phases est réalisée par analyse thermogravimétrique (Figure III. 10) à partir des pertes de masse mesurées entre :

- 120 et 180°C (déshydratation du gypse en anhydrite [216]),
- 410 et 620°C (décarbonatation de la magnésite en oxyde de magnésium [217]),
- 620 et 790°C (décarbonatation de la dolomite en oxyde de magnésium et oxyde de calcium [218]).

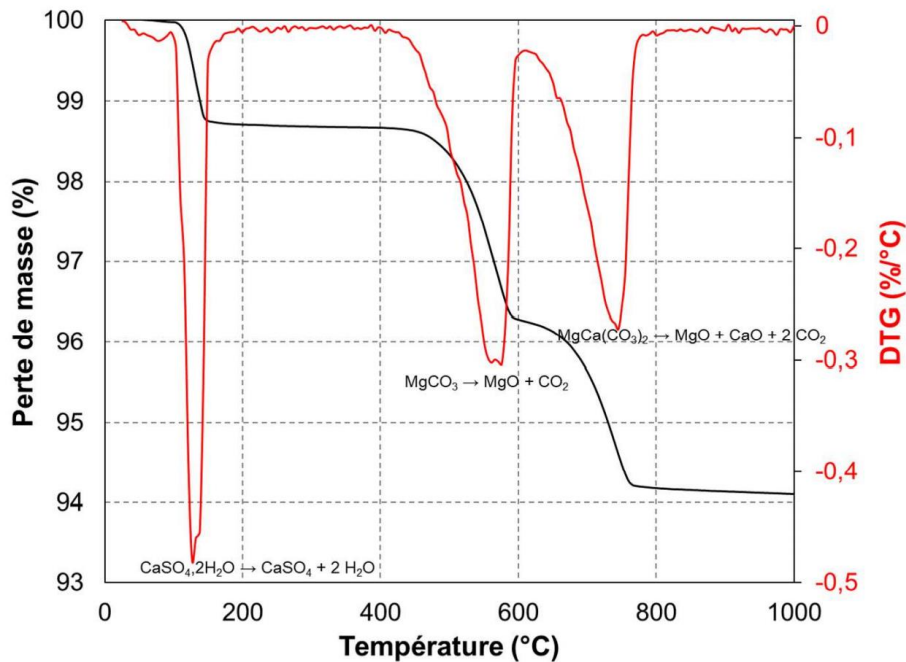


Figure III. 10 : Thermogramme et DTG de l'anhydrite utilisé dans cette étude entre 25 et 1000°C

Le Tableau III. 6 présente la composition de l'anhydrite utilisée dans ce travail.

**Tableau III. 6 : Composition de l'anhydrite utilisé dans cette étude**

Phase	Composition	Fraction massique (%)
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	85.0
Gypse	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	6.2
Magnésite	MgCO <sub>3</sub>	4.7
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.1

### 2.2.3.3. L'oxyde de calcium

L'oxyde de calcium est obtenu par calcination d'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> Normapur (produit VWR) à 900°C pendant trois heures. Ce traitement thermique assure la déshydratation de l'hydroxyde de calcium, mais également la décarbonatation de la calcite pouvant être présente en faible quantité dans l'hydroxyde de calcium.

### 2.2.2. Préparation des suspensions cimentaires

Afin de parvenir à un degré d'hydratation proche de 100 %, les liants sont hydratés en utilisant un rapport E/C de 6. De façon à limiter la carbonatation, les suspensions cimentaires sont préparées à partir d'eau déminéralisée portée à ébullition pendant 1 h puis refroidie sous flux d'azote. Les masses de réactifs introduites dans 30 g d'eau sont récapitulées dans le Tableau III. 7.

**Tableau III. 7 : Masses de réactifs introduites dans 30 g d'eau déminéralisée et désaérée**

N° Exp.	Clinker (g)	Anhydrite (g)	CaO (g)
7-1	4.25	0.5	0.25
1	4.75	0.25	0
2	4	1	0
3	4	0.25	0.75
4	4.375	0.625	0
5	4.375	0.25	0.375
6	4	0.625	0.375
7-2	4.25	0.5	0.25
8	4.5	0.375	0.125
9	4.125	0.75	0.125
10	4.125	0.375	0.5
7-3	4.25	0.5	0.25

Les tubes contenant les suspensions cimentaires sont fermés hermétiquement puis agités dans un agitateur rotatif à température ambiante (22 ± 2°C) pendant un mois. A l'issue de cette période, les suspensions sont filtrées sous vide à 0.45 µm.

La fraction solide est ensuite caractérisée par diffraction des rayons X et par analyse thermogravimétrique.

### 2.2.3. Caractérisation de l'assemblage minéralogique à hydratation totale des liants

Les fractions solides obtenues sont rincées à l'isopropanol, puis séchées pendant au moins une semaine dans une enceinte à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  dont l'hygrométrie est fixée à environ 23% par une solution saturée d'acétate de potassium. Berger [219] a montré que ces conditions « douces » évitent une déshydratation importante de l'ettringite qui pourrait induire une perte de son signal par diffraction des rayons X. Les poudres obtenues sont ensuite caractérisées par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X.

#### 2.2.3.1. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques des différentes poudres obtenues sont réalisées suivant la méthodologie présentée en annexe B.2. sur la plage de température 25 - 800°C. La teneur en eau liée de l'échantillon (rapportée à la masse de ciment anhydre) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{demande en eau} = \frac{m_{25^\circ\text{C}} - m_{600^\circ\text{C}}}{m_{800^\circ\text{C}}} \quad \text{Eq. III. 7}$$

où  $(m_{25^\circ\text{C}} - m_{600^\circ\text{C}})$  correspondant à la masse d'eau liée et  $(m_{800^\circ\text{C}})$  à la masse de ciment anhydre.

La faible perte de masse observée pour certains échantillons après 600°C (Figure III. 11) est attribuée à une réaction de décarbonatation de la calcite et n'est donc pas prise en compte pour le calcul de l'eau liée.

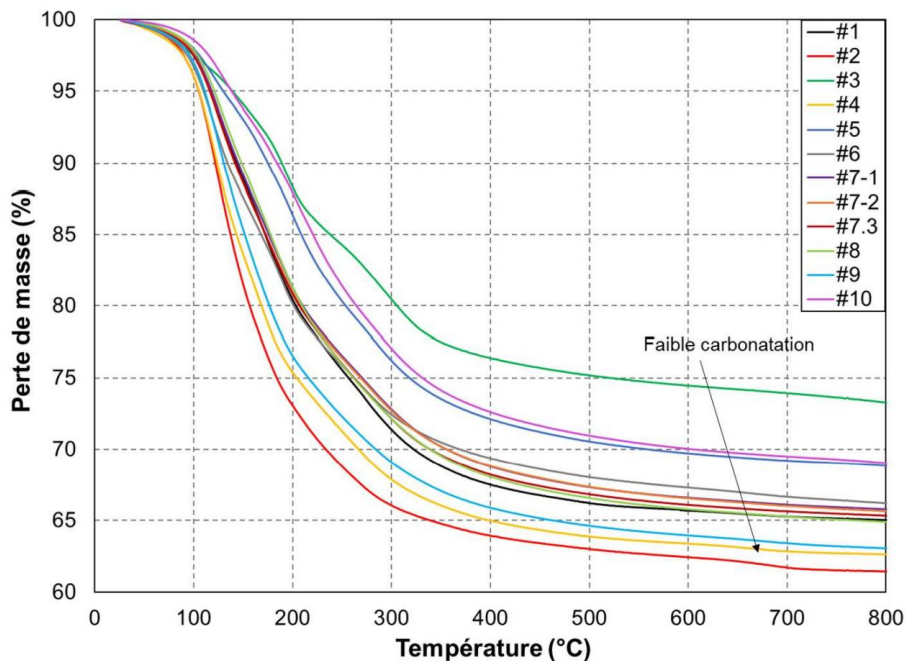


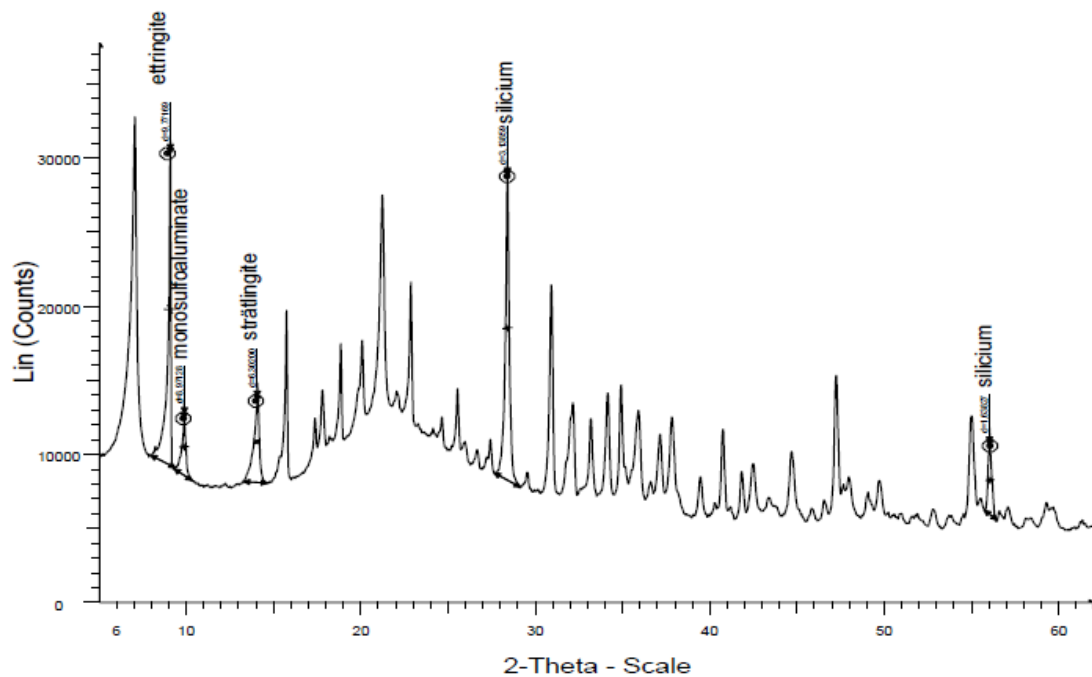
Figure III. 11 : Analyse thermogravimétrique des fractions solides des suspensions cimentaires – pertes de masse sur la plage de température 25 – 800°C

#### 2.2.3.2. Diffractions des rayons X

Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est un Panalytical X'pert Pro (cf annexe B.2.). Les échantillons sont broyés et tamisés à une taille inférieure à 100 µm sans refus. La poudre obtenue est ensuite co-broyée avec un étalon interne (silicium) introduit à une teneur massique de 10 %. Puis l'échantillon est introduit dans un capillaire (tube de Lindeman de diamètre 0.7 mm) et monté sur une tête goniométrique en rotation pendant la mesure. Celle-ci s'effectue en transmission avec la géométrie de Bragg-Brentano de façon à limiter les effets d'orientation

préférentielle. En effet, l'ettringite (cristaux aciculaires) et le monosulfoaluminate (cristaux en plaquettes) sont des phases fortement orientées. Les conditions d'acquisition des diffractogrammes sont les suivantes : plage angulaire  $2\theta : 5 - 120^\circ$ , pas de  $0.017^\circ$ , température ambiante, durée totale de mesure de 6 h.

Une comparaison qualitative des phases cristallisées présentes dans les différents échantillons est réalisée en normalisant l'aire d'un des pics de diffraction des phases d'intérêt (raie {100} à  $d = 9.77 \text{ \AA}$  pour l'ettringite, raie {003} à  $d = 8.97 \text{ \AA}$  pour le monosulfoaluminate, raie {006} à  $d=6.30 \text{ \AA}$  pour la strätlingite) par rapport à celles des pics correspondant aux réflexions {111} et {311} du silicium (Figure III. 12). Un facteur correctif, déterminé à partir des résultats de thermogravimétrie, est appliqué pour prendre en compte le fait que tous les échantillons n'ont pas fixé la même quantité d'eau. De ce fait, le ratio entre la masse de silicium introduite et la masse de ciment déshydraté n'est pas la même dans tous les échantillons. Pour s'affranchir de cette correction, il aurait fallu que le rapport masse de silicium/masse initiale de ciment anhydre reste constant dans tous les échantillons.



**Figure III. 12 : Pics de diffraction caractéristiques sélectionnés pour l'étude des phases cristallisées présentes dans les différents échantillons**

Le protocole expérimental utilisé pour réaliser ces essais est récapitulé sur la Figure III. 13.

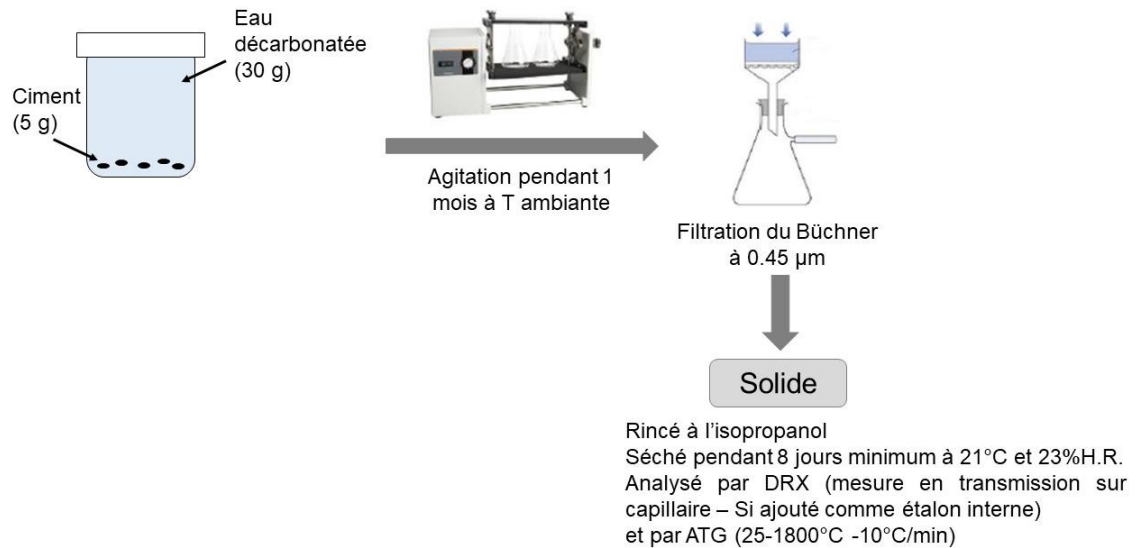


Figure III. 13 : Récapitulatif du mode opératoire utilisé pour réaliser les essais

#### 2.2.4. Simulation des assemblages minéralogiques

En parallèle de ces essais, une simulation de la spéciation dans les différentes suspensions cimentaires à l'équilibre thermodynamique a été réalisée à l'aide du code de spéciation géochimique GEMS [220 ; 221] et de la base de données CEMDATA14 [222]. Cet outil intègre la simulation de solutions solides, ce qui offre la possibilité de faire varier continûment le rapport Ca/Si des C-S-H entre 0.8 et 1.7 et de décrire les solutions solides formées entre les deux pôles purs  $C_3A.CS.H_{12}$  et  $C_4AH_{13}$ .

Pour les simulations, l'anhydrite a été considéré pur à 100% et certaines phases du clinker ont été négligées en raison de leur absence de réactivité ( $C_3MS_2$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$ ,  $C_3FT$ ) ou de leur faible concentration ( $C_6AF_2$ ). Les données d'entrée utilisées sont présentées dans le Tableau III. 8. Les teneurs en ye'elinite, anhydrite et oxyde de calcium des simulations C-1, C-4, C-7, C-9, C-12, C-16, C-19, C-22, C-24 et C-28 correspondent aux différentes expériences réalisées.

Tableau III. 8 : Données d'entrée pour les simulations thermodynamiques, E/C = 6

		Fractions massiques			Fractions massiques des différentes phases considérées			
		Clinker	Anhydrite	CaO	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	CS	CaO
#3	C-1	0.800	0.050	0.150	0,498	0,267	0,061	0,174
	C-2	0.800	0.075	0.125	0,498	0,267	0,090	0,145
	C-3	0.800	0.100	0.100	0,498	0,267	0,118	0,117
#6	C-4	0.800	0.125	0.075	0,498	0,267	0,147	0,088
	C-5	0.800	0.150	0.050	0,498	0,267	0,176	0,059
	C-6	0.800	0.175	0.025	0,498	0,267	0,204	0,031
#2	C-7	0.800	0.200	0.000	0,498	0,267	0,233	0,002
	C-8	0.825	0.050	0.125	0,516	0,276	0,062	0,146
#10	C-9	0.825	0.075	0.100	0,516	0,276	0,090	0,117
	C-10	0.825	0.100	0.075	0,516	0,276	0,119	0,088
	C-11	0.825	0.125	0.050	0,516	0,276	0,148	0,059
#9	C-12	0.825	0.150	0.025	0,516	0,276	0,177	0,031
	C-13	0.825	0.175	0.000	0,516	0,276	0,206	0,002
	C-14	0.850	0.050	0.100	0,534	0,286	0,062	0,118
	C-15	0.850	0.075	0.075	0,534	0,286	0,091	0,089
#7	C-16	0.850	0.100	0.050	0,534	0,286	0,120	0,060
	C-17	0.850	0.125	0.025	0,534	0,286	0,149	0,031
	C-18	0.850	0.150	0.000	0,534	0,286	0,178	0,002
#5	C-19	0.875	0.050	0.075	0,552	0,296	0,062	0,089
	C-20	0.875	0.075	0.050	0,552	0,296	0,091	0,060
	C-21	0.875	0.100	0.025	0,552	0,296	0,120	0,031
#4	C-22	0.875	0.125	0.000	0,552	0,296	0,150	0,002
	C-23	0.900	0.050	0.050	0,571	0,306	0,063	0,060
#8	C-24	0.900	0.075	0.025	0,571	0,306	0,092	0,031
	C-25	0.900	0.100	0.000	0,571	0,306	0,121	0,002
	C-26	0.925	0.050	0.025	0,589	0,316	0,063	0,031
	C-27	0.925	0.075	0.000	0,589	0,316	0,092	0,002
#1	C-28	0.950	0.050	0.000	0,608	0,326	0,063	0,002

## 2.3. Etude des assemblages minéralogiques

### 2.3.1. Approche expérimentale

Les diffractogrammes des fractions solides des suspensions étudiées sont présentés sur la Figure III. 14. La composition initiale du liant influe sur l'assemblage minéralogique. Différentes minéralogies sont en effet observées dans le domaine d'étude.

- Les liants à forte teneur en anhydrite et faible teneur en oxyde de calcium (essais #2, #4, #9) forment majoritairement de l'ettringite et seulement de faibles quantités de monosulfoaluminate.
- Les liants à faible teneur en anhydrite et forte teneur en oxyde de calcium (essais #3, #5, #10) forment à l'inverse principalement du monosulfoaluminate, l'ettringite étant absente ou présente en faible quantité.
- Les deux liants les plus riches en oxyde de calcium ne produisent pas (essai #3) ou seulement de faibles quantités de strätlingite (#10).



Le diffractogramme de la fraction solide du liant ternaire 80% clinker/5% CaSO<sub>4</sub>/15% CaO (#3) montre la présence de bélite après 1 mois d'agitation, ce qui témoigne d'une hydratation incomplète du ciment. Il pourrait en être de même pour les autres échantillons : la bélite serait responsable de l'épaulement du pic de diffraction à 2θ = 31.9°.

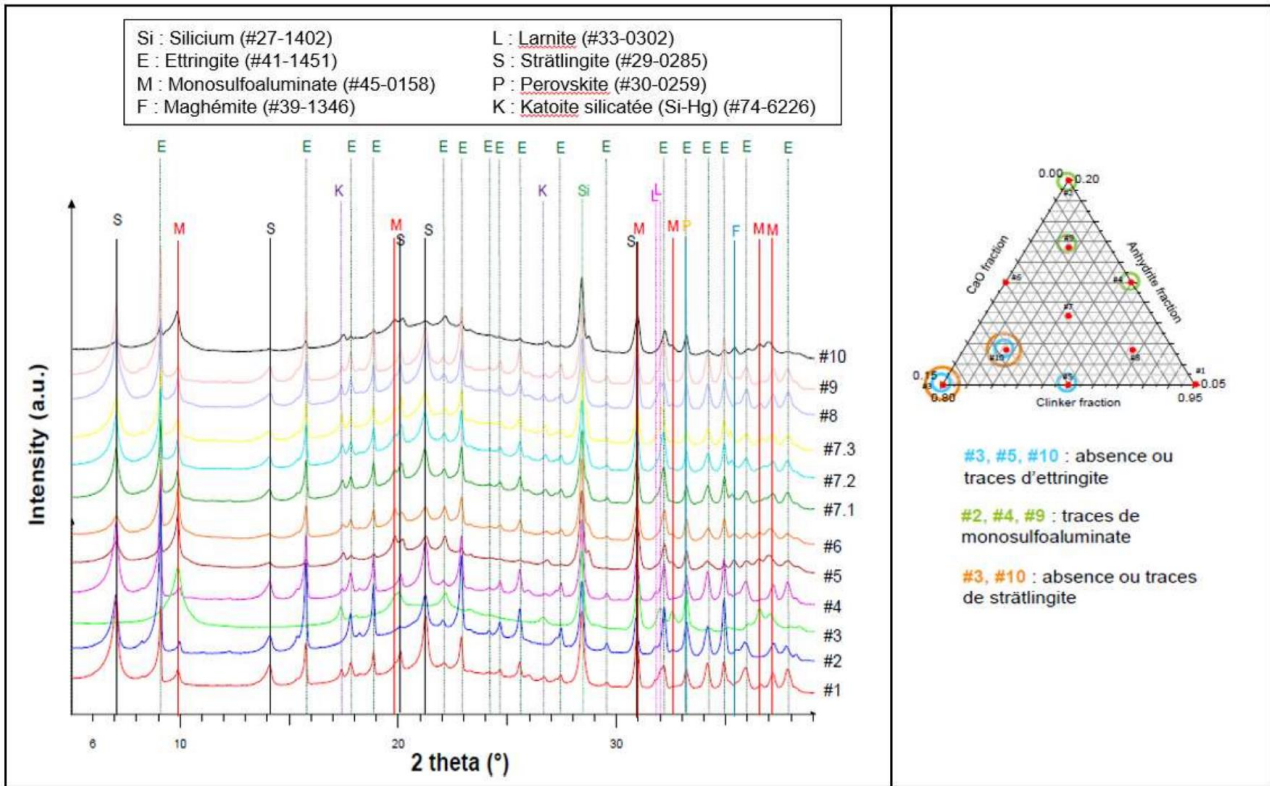


Figure III. 14 : Diffractogrammes des fractions solides des différentes suspensions cimentaires après 1 mois d'agitation à température ambiante

Les aires normalisées par rapport au silicium des pics caractéristiques de l'ettringite ( $d = 9.77 \text{ \AA}$ ), du monosulfoaluminate ( $d = 8.97 \text{ \AA}$ ) et de la strätlingite ( $d = 6.27 \text{ \AA}$ ) sont présentées dans le Tableau III. 9. Les variations de ces aires ont été modélisées à l'aide de modèles synergiques de degré 3 (Eq. III. 5) en fonction des fractions initiales de clinker, d'anhydrite et d'oxyde de calcium du ciment. Le Tableau III. 10 présente les coefficients des modèles obtenus par régression multilinéaire. Les modèles ont ensuite été validés par analyse de la variance, comme le montre le Tableau III. 11.

Les modèles ont ensuite été utilisés pour tracer les courbes d'iso-réponse et les surfaces de réponses dans le domaine d'intérêt (Figure III. 15).

Tableau III. 9 : Aires normalisées par rapport au silicium des pics caractéristiques de l'ettringite ( $d=9.77 \text{ \AA}$ ), du monosulfoaluminate ( $d=8.97 \text{ \AA}$ ) et de la strätlingite ( $d=6.27 \text{ \AA}$ )

N° d'expérience	Clinker	Anhydrite	CaO	Ettringite	Monosulfoaluminate	Strätlingite
#1	0.950	0.050	0.000	0.773	0.720	0.423
#2	0.800	0.200	0.000	2.067	0.444	0.403
#3	0.800	0.050	0.150	0.000	5.299	0.000
#4	0.875	0.125	0.000	1.286	0.377	0.374
#5	0.875	0.050	0.075	0.076	2.341	0.112
#6	0.800	0.125	0.075	0.519	2.010	0.091
#7-1	0.850	0.100	0.050	0.719	1.287	0.263
#7-2	0.850	0.100	0.050	0.766	1.295	0.244
#7-3	0.850	0.100	0.050	0.618	0.981	0.207
#8	0.900	0.075	0.025	0.882	1.333	0.412
#9	0.825	0.150	0.025	1.501	0.689	0.368
#10	0.825	0.075	0.100	0.062	2.155	0.030

Tableau III. 10 : Coefficients des modèles décrivant les variations de l'aire normalisée de pics de diffraction caractéristiques de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de l'ettringite sur le domaine d'étude

Coefficient	Ettringite	Monosulfoaluminate	Strätlingite
$b_1$	0.539	1.214	0.494
$b_2$	21.581	14.900	3.288
$b_3$	103.853	71.007	36.771
$b_{1-2}$	-16.458	-21.777	-3.982
$b_{1-3}$	-131.589	-42.744	-48.192
$b_{2-3}$	-1297.126	1125.006	-511.442
$b_{1-2-3}$	1506.987	-1617.109	613.995



Tableau III. 11 : Validation des modèles par analyse de la variance

Réponse	Source de Variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif.
Aire normalisée de l'ettringite	Régression	4.0689	6	0.6782	37.2914	0.0539
	Résidus	0.0909	5	0.0182		
	Validité	0.0795	3	0.0265	4.6330	18.3
	Erreur	0.01114	2	0.0057		
	Total	4.1598	11			
Aire normalisée du monosulfoaluminate	Régression	19.0477	6	3.1746	21.5678	0.199
	Résidus	0.7360	5	0.1472		
	Validité	0.6720	3	0.2240	7.0080	12.7
	Erreur	0.0639	2	0.0320		
	Total	19.7837	11			
Aire normalisée de la strätlingite	Régression	0.2507	6	0.0418	13.7043	0.570
	Résidus	0.0152	5	0.0030		
	Validité	0.0136	3	0.0045	5.6048	15.5
	Erreur	0.0016	2	0.0008		
	Total	0.2660	11			

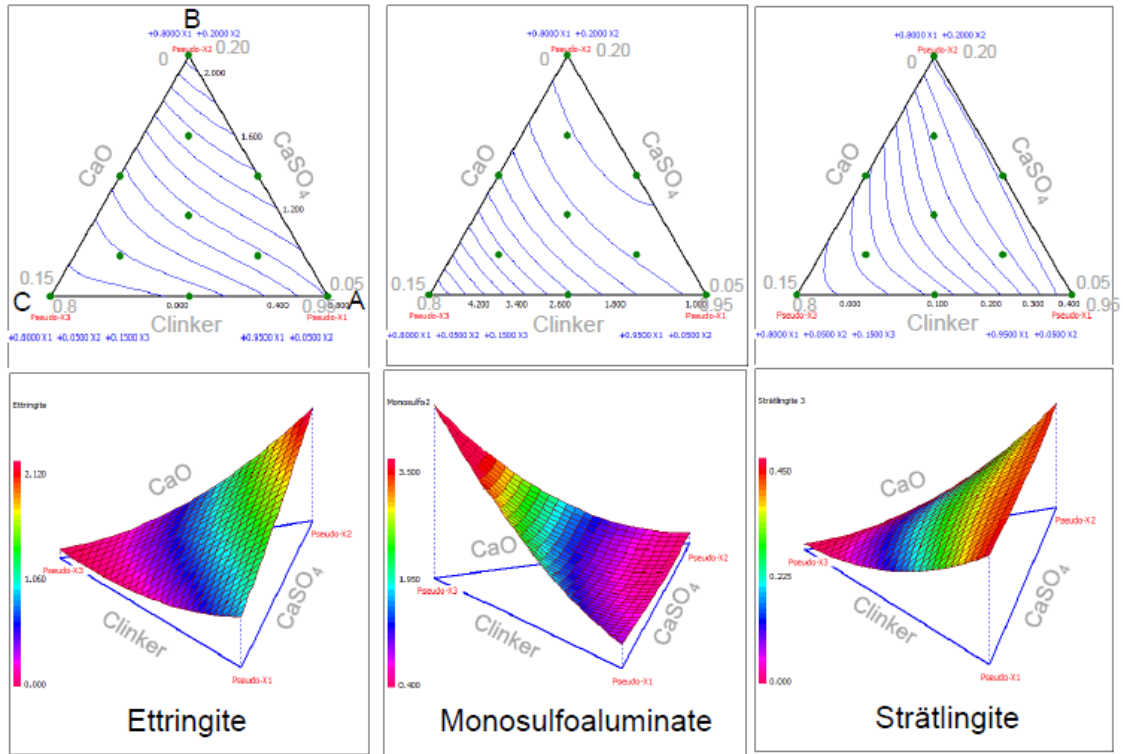


Figure III. 15 : Variations des aires normalisées de pics de diffraction caractéristiques de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de la strätlingite en fonction de la composition initiale du liant (composition des ciments aux sommets A : Clinker 95%, CaSO<sub>4</sub>5% ; B : Clinker 80%, CaSO<sub>4</sub>20%, C : Clinker 80%, CaSO<sub>4</sub>5%, CaO 15%)

Dans le cas d'un mélange binaire clinker/anhydrite, l'augmentation de la teneur en anhydrite favorise la formation d'ettringite au détriment de celle du monosulfoaluminate. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature et présentés précédemment.

Lorsque la teneur en clinker est constante (déplacement selon une parallèle à (BC) sur la Figure III. 15) ou lorsque la teneur en anhydrite est constante (déplacement selon une parallèle à (AC)), l'augmentation de la teneur en oxyde de calcium du ciment tend à augmenter la quantité de monosulfoaluminate formé, et à diminuer celles de l'ettringite et de la strätlingite.

Dans le système étudié, riche en calcium (présence d'une teneur relativement élevée en  $C_2S$  en plus de la ye'elinite), l'introduction d'oxyde de calcium ne permet donc pas d'augmenter la quantité d'ettringite précipitée en fin d'hydratation.

Les suspensions cimentaires hydratées peuvent également contenir des phases mal cristallisées ou amorphes. Les analyses thermogravimétriques des différentes fractions solides ont été réalisées afin de vérifier la présence ou non de ces phases. Les hydrates cimentaires se décomposent à des températures caractéristiques regroupées dans le Tableau III. 12.

**Tableau III. 12 : Températures de déshydratation des phases cimentaires ([219] et références associées)**

Phases	Début (°C)	Pertes de masse (°C)	Zone de perte de masse maximum (°C)	Fin (°C)
Ettringite (E)	~40-50	127	95-160	~220
Monosulfoaluminate (M)	~30-40	85, 129, 192, 292	170-210	~300
Strätlingite (S)	/	131, 181, 226	/	/
AH <sub>3</sub> (A)	~190	255	233-277	~310
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (K)		250-310 ; 450-550		
C-S-H	50		100-150	500

Les dérivées de la perte de masse des différents échantillons en fonction de la température sont présentées sur la Figure III. 16. De nombreux hydrates se décomposent dans les mêmes plages de température, rendant compliquée l'identification des hydrates présents dans les échantillons. En particulier, la présence éventuelle de C-S-H ne peut être mise en évidence. Ces derniers présentent en effet une perte de masse importante entre 100 et 150°C, températures auxquelles se déshydratent également l'ettringite, le monosulfoaluminate et la strätlingite abondamment présents dans les échantillons.

Néanmoins, les résultats obtenus permettent de confirmer les observations suivantes :

- la précipitation massive d'ettringite dans les liants riches en anhydrite (suspensions #2, #4 et #9),
- la précipitation massive de monosulfoaluminate dans les liants riches en oxyde de calcium (suspensions #3 et #10).

Les échantillons semblent également contenir de l'hydroxyde d'aluminium mal cristallisé ou amorphe, responsable de la perte de masse vers 260 °C, et non observé par DRX.

La perte de masse vers 310 °C observée pour la suspension #3 pourrait être expliquée par la présence de katoite dont la présence a été précédemment observée par DRX.

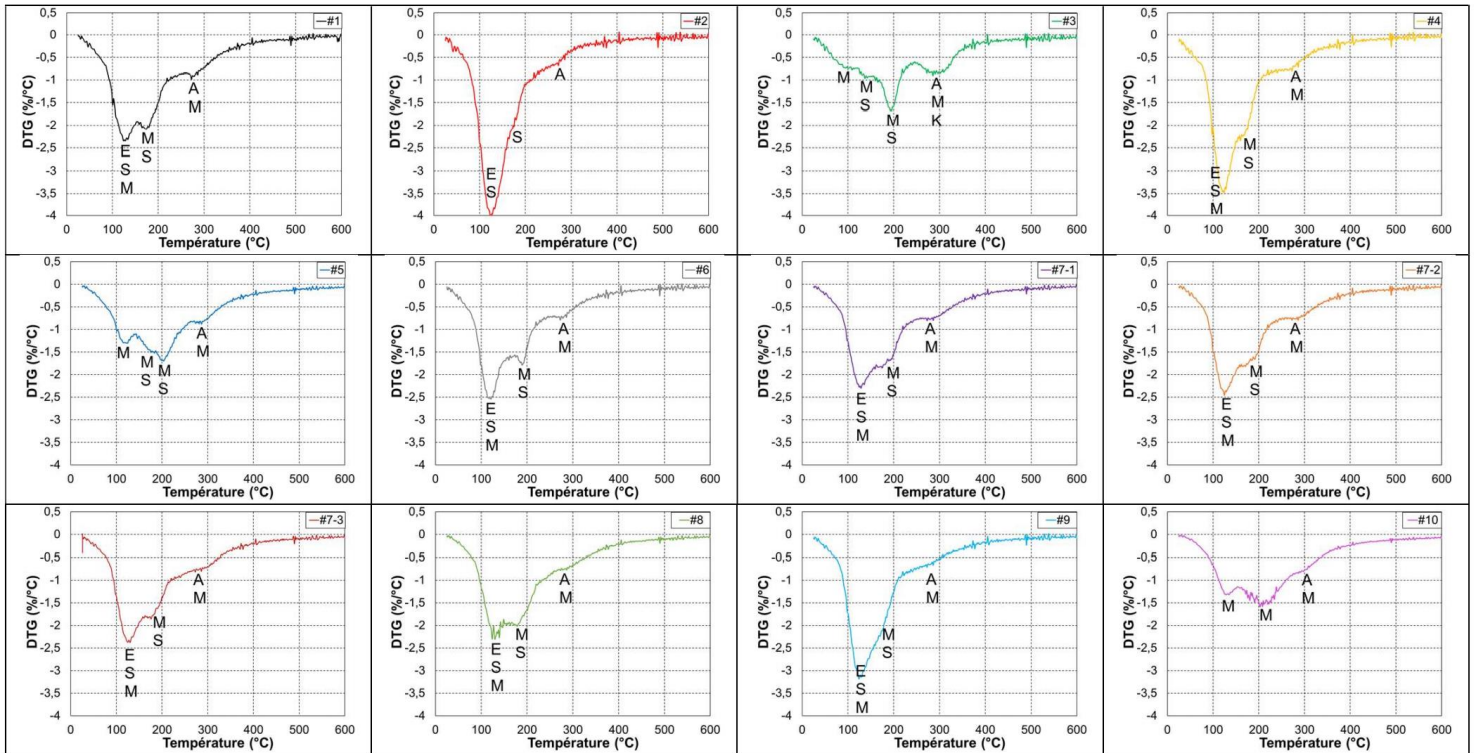


Figure III. 16 : Analyse de la fraction solide des suspensions cimentaires après un mois d'agitation à température ambiante – dérivée de la masse (rapportée à la masse initiale) en fonction de la température (E : ettringite ; M : monosulfoaluminate, S : strätlingite, A : hydroxyde d'aluminium (AH<sub>3</sub>), K = katoïte (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>))

### 2.3.2. Approche par simulation thermodynamique

Les phases précipitées à l'équilibre thermodynamique ont été déterminées pour 28 compositions de suspensions situées dans le domaine d'intérêt. Cinq assemblages minéralogiques ont pu être mis en évidence (Figure III. 17) :

- Monosulfoaluminate + C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> + ettringite + gibbsite (en violet sur la Figure III. 17) pour les liants binaires composés de clinker et d'anhydrite (teneur inférieure ou égale à 17.5 %),
- C-S-H + C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> + ettringite + gibbsite (en gris) pour le liant binaire clinker/anhydrite lorsque la teneur en anhydrite est égale à 20 %,
- C-S-H + Monosulfoaluminate + C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> + ettringite (en bleu) pour des liants ternaires dont la teneur en oxyde de calcium est faible ou modérée,
- C-S-H + Monosulfoaluminate + C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> (en vert) ou C-S-H + Monosulfoaluminate + C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> + C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> (en rouge) pour les liants ternaires les plus riches en oxyde de calcium.

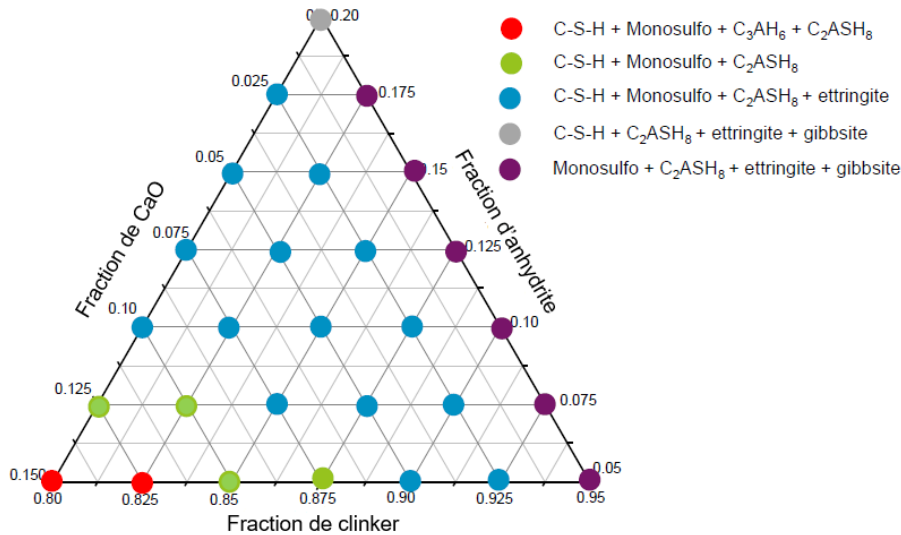


Figure III. 17 : Influence de la composition initiale du liant sur l'assemblage minéralogique formé à l'équilibre thermodynamique - Suspensions cimentaire E/C = 6

Il est important de noter que les phases référencées monosulfoaluminate et C-S-H ont une composition qui varie sur le domaine étudié (Figure III. 18) :

- le rapport molaire Ca/Si des C-S-H augmente de 0.86 en l'absence de CaO à 1.6 lorsque la teneur en CaO est maximale,
- la phase dite « monosulfoaluminate » est en réalité une solution solide entre deux phases : la phase  $C_3A.CS.H_{12}$  (phase AFm-SO<sub>4</sub>) et la phase  $C_4AH_{13}$  (phase AFm-OH). L'augmentation de la teneur en CaO dans le ciment conduit à un éloignement du pôle  $C_3A.CS.H_{12}$ .

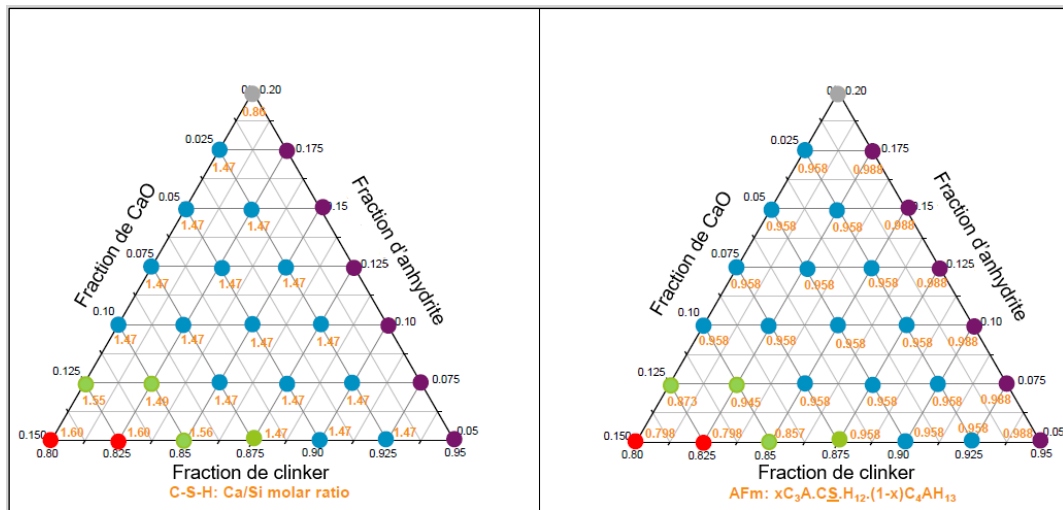


Figure III. 18 : Influence de la composition initiale du ciment sur le rapport molaire Ca/Si des C-S-H formés (gauche) et sur la composition de la phase AFm précipitée (droite)

### 2.3.3. Comparaison des résultats obtenus expérimentalement et par simulation

Le Tableau III. 13 compare les assemblages minéralogiques calculés avec ceux observés pour les 10 suspensions étudiées expérimentalement. Les deux séries de résultats sont en assez bonne adéquation.

- D'après la simulation thermodynamique, l'ettringite ne précipite pas dans les suspensions #3, #5 et #10. Expérimentalement, cette phase n'est pas observée pour la suspension #3 et est présente en faible teneur pour les suspensions #5 et #10.
- La simulation ne prévoit pas de précipitation de monosulfoaluminate dans la suspension #2. Expérimentalement, du monosulfoaluminate est observé, mais en très faible teneur.
- La précipitation de la katoite dans la suspension #3 est prédite par la simulation. Elle est également observée par diffraction des rayons X.

Des divergences doivent cependant être signalées.

- D'après la simulation, les échantillons devraient tous contenir de la strätlingite. Cependant, cette phase est observée, exception faite des suspensions #3 et #10 où elle est présente en faible teneur.
- La présence d'hydroxyde d'aluminium n'est prédite que dans 3 suspensions (#1, #2, #4), alors qu'expérimentalement tous les échantillons pourraient en contenir.

Ces écarts pourraient s'expliquer par le fait que l'hydratation des ciments est incomplète. La présence de bélite résiduelle est observée ou suspectée sur les diffractogrammes des suspensions après un mois d'agitation. Cette phase, connue pour s'hydrater plus lentement que la ye'elimite, forme de la strätlingite en présence d'hydroxyde d'aluminium, puis des C-S-H lorsque celui-ci est totalement consommé. Une réaction incomplète de la bélite a donc des répercussions sur les quantités formées de ces trois hydrates.

Tableau III. 13 : Comparaison des assemblages minéralogiques observés expérimentalement dans les suspensions après un mois d'agitation (tr : traces, + phase présente, ++ phase fortement présente) et calculés par simulation thermodynamique

N° expérience		Ettringite	Monosulfoaluminate	Strätlingite	Katoïte	Gibbsite	C <sub>2</sub> S	C-S-H
#1	Expérimental	+	+	++	Tr	+ ?	+	?
	Calculé	1.28	1.98	3.36	0	0.068	0	0
#2	Expérimental	++	Tr	+	0	+ ?	tr	?
	Calculé	4.60	0	2.76	0	0.066	0	0.022
#3	Expérimental	0	++	-	+	+ ?	+	?
	Calculé	0	4.21	1.13	0.40	0	0	0.813
#4	Expérimental	++	+	++	Tr	+ ?	tr	?
	Calculé	2.98	0.93	3.09	0	0.062	0	0
#5	Expérimental	tr	++	+	Tr	+ ?	tr	?
	Calculé	0	3.86	2.27	0	0	0	0.377
#6	Expérimental	+	++	+	Tr	+ ?	tr	?
	Calculé	1.53	2.97	1.95	0	0	0	0.400
#7	Expérimental	+	+	++	Tr	+ ?	tr	?
	Calculé	1.51	2.57	2.51	0	0	0	0.226
#8	Expérimental	+	+	++	Tr	+ ?	+	?
	Calculé	1.48	2.17	3.07	0	0	0	0.052
#9	Expérimental	++	+	++	Tr	+ ?	+	?
	Calculé	3.14	1.16	2.77	0	0	0	0.064
#10	Expérimental	tr	++	Tr	Tr	+ ?	tr	?
	Calculé	0	4.29	1.71	0	0	0	0.554

La simulation thermodynamique permet de calculer les masses d'ettringite, de monosulfoaluminate et de strätlingite formées dans les différentes suspensions en fonction de la composition initiale du ciment (Figure III. 19). Les tendances sont en bon accord avec les observations expérimentales :

- l'augmentation de la teneur en anhydrite favorise la précipitation d'ettringite,
- l'augmentation de la teneur en oxyde de calcium favorise la précipitation de monosulfoaluminate et limite celle de strätlingite.



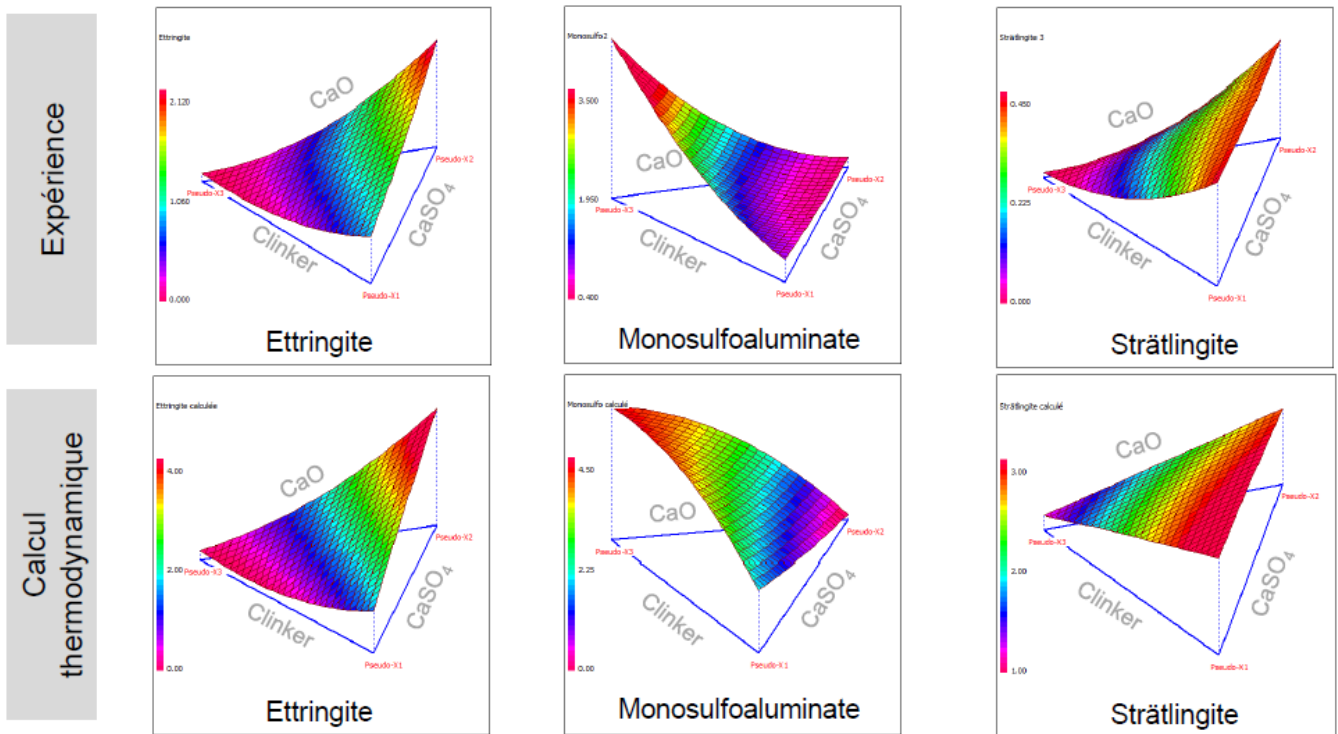


Figure III. 19 : Comparaison des masses d'ettringite, monosulfoaluminate et strätlingite calculées par simulation thermodynamique en fonction de la composition initiale du ciment et des aires normalisées des pics de diffraction mesurées expérimentalement (composition des ciments aux sommets A : Clinker 95%, CaSO<sub>4</sub> 5%; B : Clinker 80%, CaSO<sub>4</sub> 20%, C : Clinker 80%, CaSO<sub>4</sub> 5%, CaO 15%)

## 2.4. Etude de la demande chimique en eau

### 2.4.1. Détermination expérimentale de la fraction d'eau liée

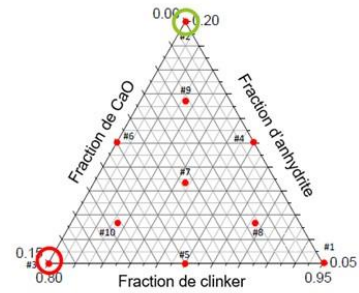
L'eau liée par les différents ciments étudiés, exprimée sous la forme du rapport de la masse d'eau liée aux hydrates à la masse de ciment anhydre, a été calculée selon l' Eq. III. 7 à partir des résultats de thermogravimétrie (Tableau III. 14). Les valeurs obtenues varient de façon importante en fonction de la composition du liant :

- le liant binaire 80% clinker/20% anhydrite, qui forme par hydratation la plus grande quantité d'ettringite, conduit à la teneur en eau liée la plus élevée (qui correspond à un rapport E/C = 0.61),
- de façon opposée, le ciment ternaire 80% clinker/5% anhydrite/15% CaO, qui ne produit pas d'ettringite, conduit à la teneur en eau liée la plus faible (E/C = 0.35).

Il est à souligner que la teneur en eau liée du liant binaire 80% clinker/20% anhydrite après hydratation est très supérieure à celle d'un ciment Portland (de l'ordre de 0.32 [83]).

Tableau III. 14 : Comparaison de la quantité d'eau liée par les différents ciments étudiés expérimentalement (exprimée sous la forme du rapport de la masse d'eau liée à la masse de ciment anhydre) à la demande chimique en eau calculée par simulation thermodynamique

Echantillon	Quantité d'eau liée expérimentalement (Analyse thermogravimétrique)	Demande chimique en eau calculée (Simulation thermodynamique)
#1	0.53	0.49
#2	0.61	0.62
#3	0.35	0.44
#4	0.59	0.55
#5	0.44	0.44
#6	0.50	0.50
#7-1	0.51	0.50
#7-2	0.51	0.50
#7-3	0.52	0.50
#8	0.53	0.50
#9	0.57	0.56
#10	0.43	0.44



#3 : demande chimique en eau minimale

#2 : demande chimique en eau maximale

Dans le domaine étudié, la teneur en eau liée par les ciments peut être décrite en fonction de leurs teneurs en clinker, anhydrite et oxyde de calcium à l'aide d'un modèle synergique de degré 3 (Tableau III. 15, Tableau III. 16).

La teneur en eau liée maximale est obtenue pour le liant binaire composé de 20 % d'anhydrite et 80 % de clinker. Cette composition correspond à l'un des sommets du simplexe (suspension #2, Tableau III. 14).

Tableau III. 15 : Coefficients du modèle décrivant les variations de la teneur en eau liée par le ciment sur le domaine étudié

Coefficient	Teneur en eau liée
<b>b<sub>1</sub></b>	0.469
<b>b<sub>2</sub></b>	-1.766
<b>b<sub>3</sub></b>	-1.110
<b>b<sub>1-2</sub></b>	3.675
<b>b<sub>1-3</sub></b>	0.465
<b>b<sub>2-3</sub></b>	10.259
<b>b<sub>1-2-3</sub></b>	-8.533

Tableau III. 16 : Validation du modèle de la teneur en eau liée par analyse de la variance

Réponse	Source de Variation	Somme des carrés	Degrés de libertés	Carré moyen	Rapport	Signif.
Teneur en eau liée	Régression	$5.77 \times 10^{-2}$	6	$9.61 \times 10^{-3}$	438.2024	< 0.01
	Résidus	$1.09 \times 10^{-4}$	5	$2.20 \times 10^{-5}$		
	Validité	$4.30 \times 10^{-5}$	3	$1.44 \times 10^{-5}$	0.4309	75.4
	Erreur	$6.67 \times 10^{-5}$	2	$3.33 \times 10^{-5}$		
	Total	$5.78 \times 10^{-2}$	11			



2.4.2. Comparaison entre la demande chimique en eau obtenu expérimentalement et celle calculée par simulation

La demande chimique en eau des différents ciments a par ailleurs été calculée par simulation thermodynamique. Les résultats, présentés dans le Tableau III. 14 et la Figure III. 20, sont très proches des teneurs en eau liées mesurées expérimentalement, sauf dans le cas du liant #3 pour lequel la demande chimique en eau calculée est nettement supérieure à la teneur en eau liée obtenue expérimentalement. L'analyse par diffraction des rayons X a clairement mis en évidence qu'à l'échéance d'un mois, la suspension cimentaire contient toujours de la bélite. L'hydratation du ciment n'est pas totale, ce qui explique que sa teneur en eau liée soit inférieure à sa demande chimique en eau.

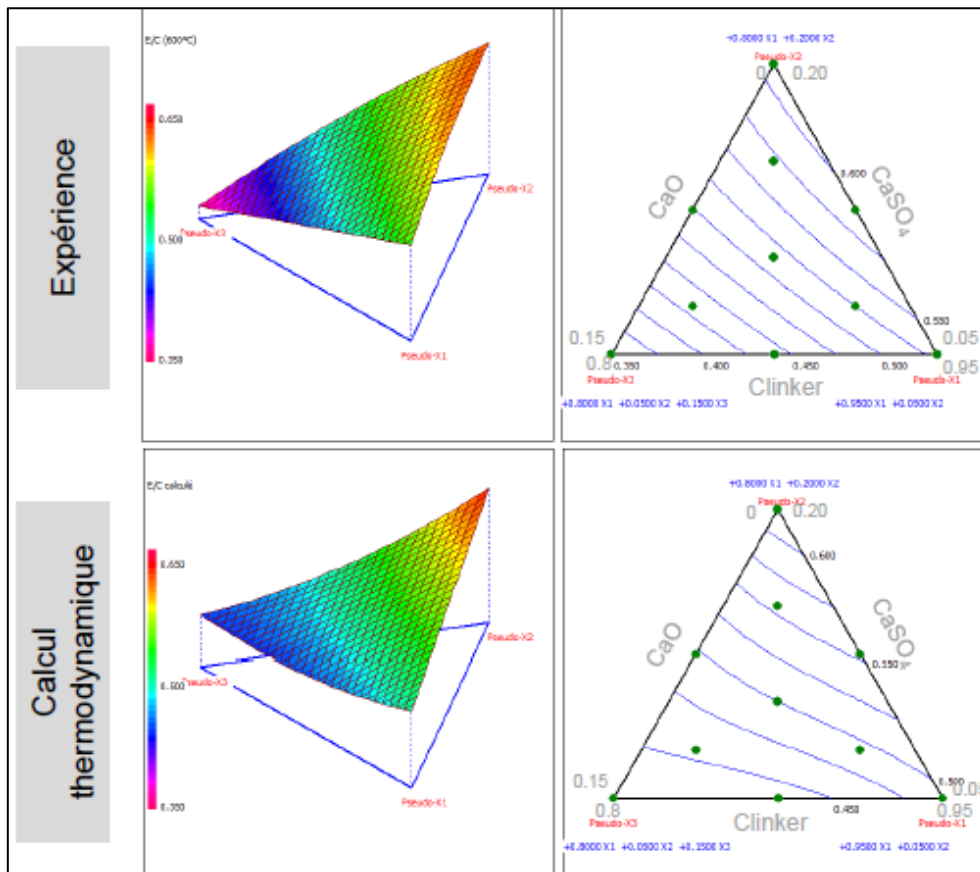


Figure III. 20 : Evolution de la demande en eau du ciment en fonction de sa composition : comparaison de l'expérience à la simulation thermodynamique

Il est également important de noter que les teneurs en eau liée des ciments #1, #4, #7, #8 et #9 obtenues expérimentalement sont légèrement supérieures à leur demande chimique en eau. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence.

- Expérimentalement, le séchage des échantillons a été réalisé dans des conditions « douces » pour ne pas dégrader l'ettringite. De l'eau adsorbée résiduelle peut être présente, qui vient s'ajouter à l'eau chimiquement liée dans les hydrates.
- Dans la simulation thermodynamique, des phases ont été négligées notamment la phase ferrite. L'hydratation de cette phase augmenterait légèrement la demande chimique en eau.

## 2.5. Conclusion

L'étude des liants binaires clinker/anhydrite ou ternaires clinker/anhydrite/oxyde de calcium menée en suspension (rapport E/C = 6), dans des conditions qui favorisent leur hydratation, permet de dégager deux conclusions importantes pour la suite :

- l'ajout d'oxyde de calcium au ciment sulfo-alumineux Alpenat n'a pas d'intérêt pour augmenter sa demande chimique en eau,
- l'augmentation de la teneur en sulfate de calcium du liant permet en revanche d'augmenter la quantité d'ettringite formée par hydratation, et donc d'accroître sa demande chimique en eau.

Il apparaît également que la modélisation thermodynamique permet une bonne description de l'assemblage minéralogique des liants sulfo-alumineux hydratés, et peut donc être utilisée pour estimer leur demande chimique en eau.

La suite de l'étude est focalisée sur le ciment comportant 80% de clinker et 20% de sulfate de calcium qui possède la demande chimique en eau la plus élevée sur le domaine de compositions étudié (E/C = 0.62). Il s'agit maintenant d'étudier son hydratation en pâte. Dans ces conditions, différents processus sont susceptibles de limiter l'avancement de l'hydratation. Citons par exemple le manque d'eau ou le recouvrement des phases anhydres par des couches d'hydrates denses au travers desquels l'eau doit diffuser. L'objectif est donc de déterminer l'influence de deux paramètres sur la fraction d'eau finalement liée au sein des hydrates : le rapport E/C de la pâte de ciment et la source de sulfate de calcium utilisée, qui jouent sur la cinétique d'hydratation et la microstructure du matériau obtenu.

## 3. Formulation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux à forte auto-dessiccation : approche cinétique

Le travail présenté précédemment a été réalisé en utilisant une approche thermodynamique et a permis de formuler un ciment sulfo-alumineux à forte demande chimique en eau. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'aspect cinétique de la réaction d'hydratation du ciment sulfo-alumineux et à ses conséquences sur la consommation de l'eau.

### 3.1. Démarche expérimentale

Le ciment étudié est constitué de 80 wt.% de clinker Alpenat et 20 wt.% de sulfate de calcium. Il possède un rapport molaire  $M_{CS/C_4A_3S}$  de 2.1. L'étude bibliographique a montré que la vitesse d'hydratation des ciments sulfo-alumineux est dépendante de la nature de la source de sulfate de calcium utilisée [196 ; 201 – 204].

Dans le cadre de ce travail, deux sources de sulfate de calcium sont donc comparées :

- de l'anhydrite (VICAT,  $d_{10} = 4.8 \mu\text{m}$   $d_{50} = 18.9 \mu\text{m}$   $d_{90} = 70.6 \mu\text{m}$ ), déjà utilisée pour les essais en suspension,
- du gypse (VWR qualité analytique,  $d_{10} = 3.2 \mu\text{m}$   $d_{50} = 14.3 \mu\text{m}$   $d_{90} = 43.9 \mu\text{m}$  (Figure III. 7)).

La dissolution de ces deux sources de sulfate de calcium dans l'eau pure a été suivie par conductimétrie (Figure III. 21). La conductivité des solutions dépend de la concentration en ions calcium et sulfate de la solution comme le montre l'Eq. III. 8 :

$$\sigma = \lambda_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}] + \lambda_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}] \quad \text{Eq. III. 8}$$

où  $\lambda_{Ca^{2+}}$  et  $\lambda_{SO_4^{2-}}$  correspondent aux conductivités molaires ionique des ions calcium et sulfate respectivement ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ),  $[Ca^{2+}]$  et  $[SO_4^{2-}]$ , aux concentrations en ions calcium et sulfate ( $mol \cdot m^{-3}$ ).

En supposant la réaction de dissolution R. III. 9, la conductivité mesurée peut alors être exprimée selon l'Eq. III. 9 :



$$\sigma = (\lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) [Ca^{2+}] \quad \text{Eq. III. 9}$$

La vitesse de dissolution peut ainsi être exprimée en fonction de la conductivité mesurée suivant l'Eq. III. 10.

$$v = \frac{d([Ca^{2+}])}{dt} = \frac{1}{\lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}} \times \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{Eq. III. 10}$$

Lors de la dissolution de la source de sulfate de calcium, des ions calcium et sulfate sont relâchés, entraînant une augmentation de la conductivité. L'augmentation de la conductivité est plus rapide dans le cas du gypse quelle que soit la concentration étudiée, signifiant une dissolution plus rapide du gypse par rapport à l'anhydrite.

Un plateau de conductivité est observé pour certaines expériences, il correspond à :

- une dissolution totale du gypse ou de l'anhydrite. C'est le cas des expériences réalisées avec une concentration de 7.6 mmol/L.
- la limite de solubilité du gypse ou de l'anhydrite. Elle est de 14.9 à 15.7 mmol/L à 25°C [223].

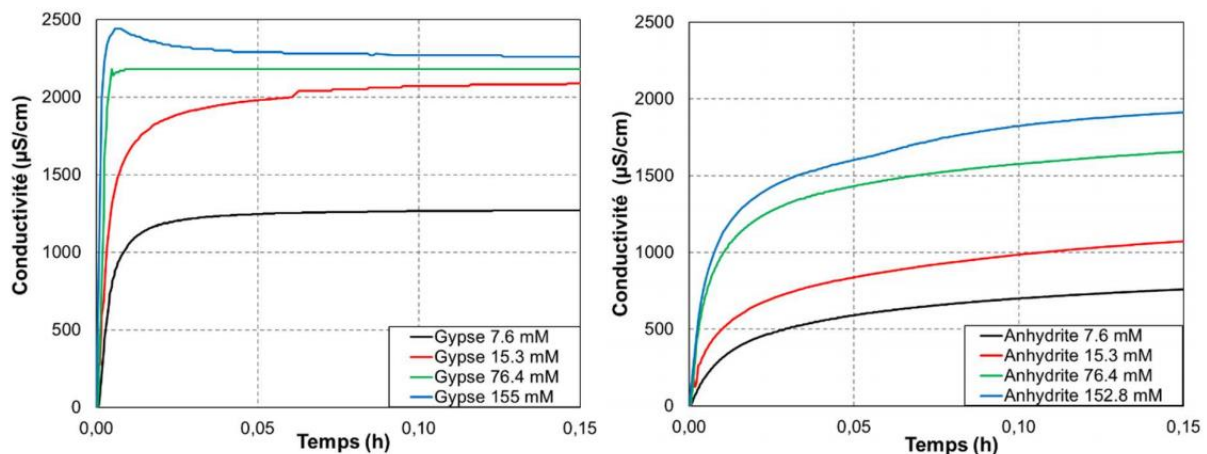


Figure III. 21 : Comparaison des cinétiques de dissolution du gypse (gauche) et de l'anhydrite (droite) dans l'eau déminéralisée – introduction de concentrations croissantes de sulfate de calcium dans de l'eau déminéralisée maintenue sous agitation à 25°C

L'influence de la nature du sulfate de calcium sur la vitesse d'hydratation du ciment, la quantité d'eau liée et l'assemblage minéralogique du liant est donc étudiée dans la suite.

Le deuxième paramètre pouvant influencer la cinétique d'hydratation et l'avancement de l'hydratation est le rapport eau/ciment. Deux rapports E/C = 0.5 et 0.6 sont plus particulièrement investigués. Ils correspondent à des valeurs usuelles pour la formulation de mortiers fluides et sont inférieurs, ou légèrement inférieurs, à la demande chimique en eau du ciment (0.62). A la fin de l'hydratation, une fraction du ciment doit donc rester non hydratée. Il

est à noter que dans le cas où le gypse est utilisé, l'eau apportée par la dissolution du gypse est comptabilisée dans le calcul du rapport E/C.

Enfin, étant donné le caractère potentiellement expansif des ciments sulfo-alumineux à forte teneur en sulfate de calcium, un suivi dimensionnel et pondéral des pâtes au cours du temps est effectué pour différentes ambiances de conservation. La Figure III. 22 récapitule la démarche expérimentale mise en œuvre.

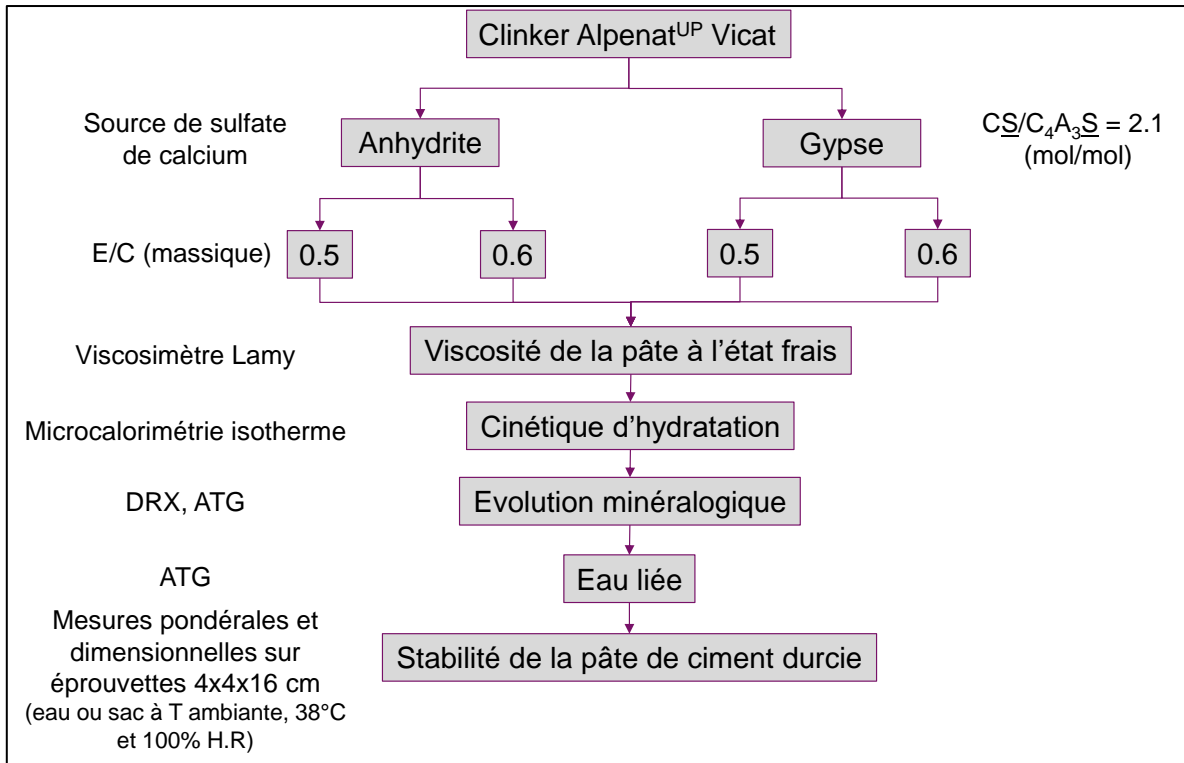


Figure III. 22 : Démarche expérimentale pour l'étude de l'influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (dans les essais avec gypse, l'eau apportée par cette phase est comptabilisée dans le calcul du rapport E/C)

Le travail réalisé dans cette partie vise donc à répondre aux questions suivantes :

- Quelle est l'influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la vitesse d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux et la stabilité volumique d'une pâte de ciment ?
- Comment choisir la source de sulfate de calcium et le rapport E/C pour atteindre des taux d'hydratation élevés ?

## 3.2. Protocoles expérimentaux

### 3.2.1. Préparation des pâtes

Des volumes d'un litre de pâte de ciment (Tableau III. 17) sont préparés selon la séquence suivante :

- pré-mélange du clinker et du gypse ou de l'anhydrite au Turbula pendant 30 minutes,
- introduction du ciment dans un malaxeur conforme à la norme EN 196-1, puis ajout progressif de l'eau sous agitation à vitesse lente,
- poursuite du malaxage pendant 5 minutes à vitesse lente après la fin de l'ajout de l'eau.

Tableau III. 17 : Masses à peser pour la préparation des pâtes de ciment (volume de 1 L)

Constituant	AN-06	AN-05
Clinker (g)	857.30	960.19
Anhydrite (g)	214.32	240.05
Eau déminéralisée(g)	642.97	600.12
	E/C = 0.6	E/C = 0.5

Constituant	GY-06	GY-05
Clinker (g)	867.41	972.90
Gypse (g)	274.24	307.60
Eau déminéralisée(g)	593.15	543.68
	E/C* = 0.6	E/C* = 0.5

\* en comptabilisant l'eau apportée par la dissolution du gypse

### 3.2.2. Caractérisation des pâtes

L'hydratation des pâtes de ciment est suivie à l'aide d'un microcalorimètre isotherme TAM Air à 8 canaux (TA Instruments) dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 2.

Une fraction des pâtes de ciment est coulée dans des pots en polyéthylène de 30 mL qui sont ensuite fermés hermétiquement et conservés en enceinte climatique à  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . Dans le but d'étudier la fraction solide des pâtes de ciment, des arrêts d'hydratation sont réalisés aux échéances de 1 j, 7 j, 23 j et 90 j par la méthode du déplacement de solvant. Pour cela, les pâtes sont broyées dans l'isopropanol, puis filtrées sous vide et lavées à trois reprises à l'isopropanol. Elles sont ensuite séchées pendant au moins une semaine dans une enceinte à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  dont l'hygrométrie est fixée à environ 23% par une solution saturée d'acétate de potassium. Les poudres sont broyées au mortier à une granulométrie inférieure à  $100 \mu\text{m}$ . Leur teneur en eau liée est déterminée par analyse thermogravimétrique (annexe B.2.) à l'aide de l'Eq. III. 7.

Les phases cristallisées présentes dans les pâtes de ciment sont également caractérisées par diffraction des rayons X (annexe B.2.).

Trois éprouvettes 4x4x16 cm équipées de plots de mesure sont préparées. Après 24 h de maturation en enceinte climatique à  $20^\circ\text{C}$  et 95% H.R., elles sont démoulées, pesées et mesurées, puis mises en cure :

- sous eau à température ambiante (1 éprouvette),
- en sac scellé à température ambiante (1 éprouvette),
- en enceinte à  $38^\circ\text{C}$  et 100% H.R. (1 éprouvette)<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> La porosité de l'éprouvette conservée à  $38^\circ\text{C}$  et 100% H .R. n'a pas été resaturée en eau avant le début de la cure.

Des suivis dimensionnels et pondéraux sont effectués aux échéances de 7 j, 28 j, 60 j et 90 j. L'éprouvette conservée à 38°C est placée pendant 4 h en enceinte à 20°C et 95% H.R. avant chaque mesure.

### 3.3. Influence de la source de sulfate de calcium sur la vitesse d'hydratation

La Figure III. 23 présente les flux de chaleur libérés lors de l'hydratation des différents liants. Plusieurs conclusions peuvent être dégagées.

- La période de faible activité thermique est courte, d'environ 0.6 h pour les pâtes préparées avec du gypse, et d'environ 0.8 à 0.9 h pour les pâtes préparées avec de l'anhydrite.
- Le rapport E/C a une faible influence sur la vitesse d'hydratation.
- En présence de gypse, le premier pic de flux de chaleur (maximum à 1.6 h) pourrait résulter de la consommation massive de ye'elinite pour former de l'ettringite. L'épaulement observé après 7 h pourrait être causé par un déficit de sulfates et calcium en solution, conduisant à la précipitation de monosulfoaluminate [197].
- L'aire du premier pic de flux de chaleur est moins importante en présence d'anhydrite. L'anhydrite se dissolvant plus lentement que le gypse, l'appauvrissement de la solution en ions calcium et sulfate pourrait être plus précoce, conduisant à une limitation de la période de dissolution massive de ye'elinite avec précipitation d'ettringite [197].

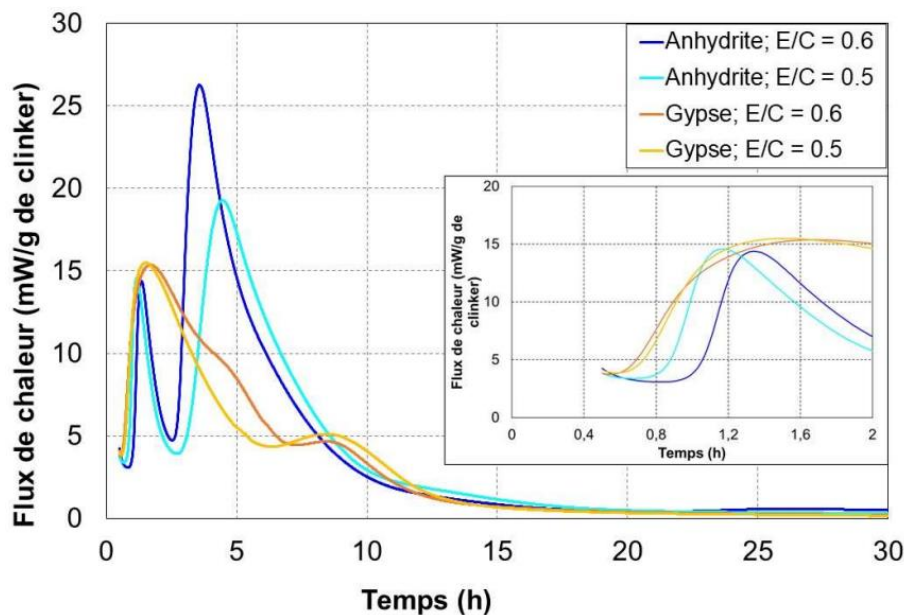


Figure III. 23 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur les flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium)

La Figure III. 24 présente les chaleurs cumulées dégagées lors de l'hydratation des différents liants.

Pour un même rapport E/C, les pâtes préparées avec de l'anhydrite présentent une chaleur d'hydratation supérieure à celle des pâtes préparées avec gypse. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la dissolution de l'anhydrite est une réaction exothermique ( $\Delta H_{\text{dis}}(\text{anhydrite}) = -21 \text{ kJ/mol}$ ), alors que la dissolution du gypse est légèrement endothermique ( $\Delta H_{\text{dis}}(\text{gypse}) = +0.75 \text{ kJ/mol}$ ) [224]. Cependant, la différence de chaleur attendue serait de l'ordre d'environ 40 J/g, or la différence observée entre les deux courbes est de 80 J/g. Une



autre hypothèse est que la dissolution de la ye'elinite est plus avancée dans le liant préparé avec de l'anhydrite.

De plus, quelle que soit la source de sulfate de calcium utilisée, lorsque le rapport E/C augmente de 0.5 à 0.6, la chaleur cumulée augmente également. L'utilisation d'un rapport plus élevé permet une hydratation plus avancée à l'échéance de 50 h.

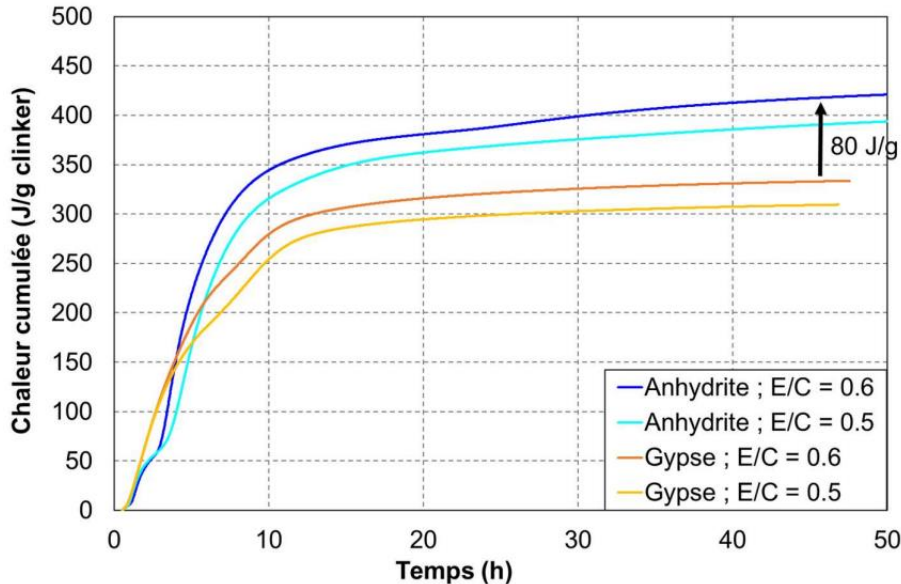


Figure III. 24 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la chaleur cumulée dégagée lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium)

L'hydratation de la ye'elinite est plus avancée à l'échéance de 50 h lorsque :

- l'anhydrite est choisi comme source de sulfate de calcium,
- le rapport E/C augmente.

### 3.4. Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la minéralogie des pâtes de ciment

L'assemblage minéralogique des liants étudiés a été déterminé pour des échéances d'hydratation comprises entre 1 j et 90 j (Figure 26).

Le liant constitué d'anhydrite et gâché avec un rapport E/C = 0.6 présente l'hydratation la plus avancée. En effet, la ye'elinite est épuisée dès la première échéance de caractérisation (1 j). De plus à 90 j, la bélite a réagi pour former des quantités significatives de strätlingite. Lorsque le liant est gâché avec un rapport E/C = 0.5, la ye'elinite n'est totalement épuisée qu'à l'échéance de 90 j et la quantité de strätlingite formée reste très faible.

Dans le cas des liants élaborés avec du gypse, de la ye'elinite résiduelle est observée à toutes les échéances et aucun hydrate silicaté cristallisé n'est détecté. L'hydratation du liant gâché avec un rapport E/C = 0.5 ne semble pas évoluer de façon significative entre 1 et 23 j.

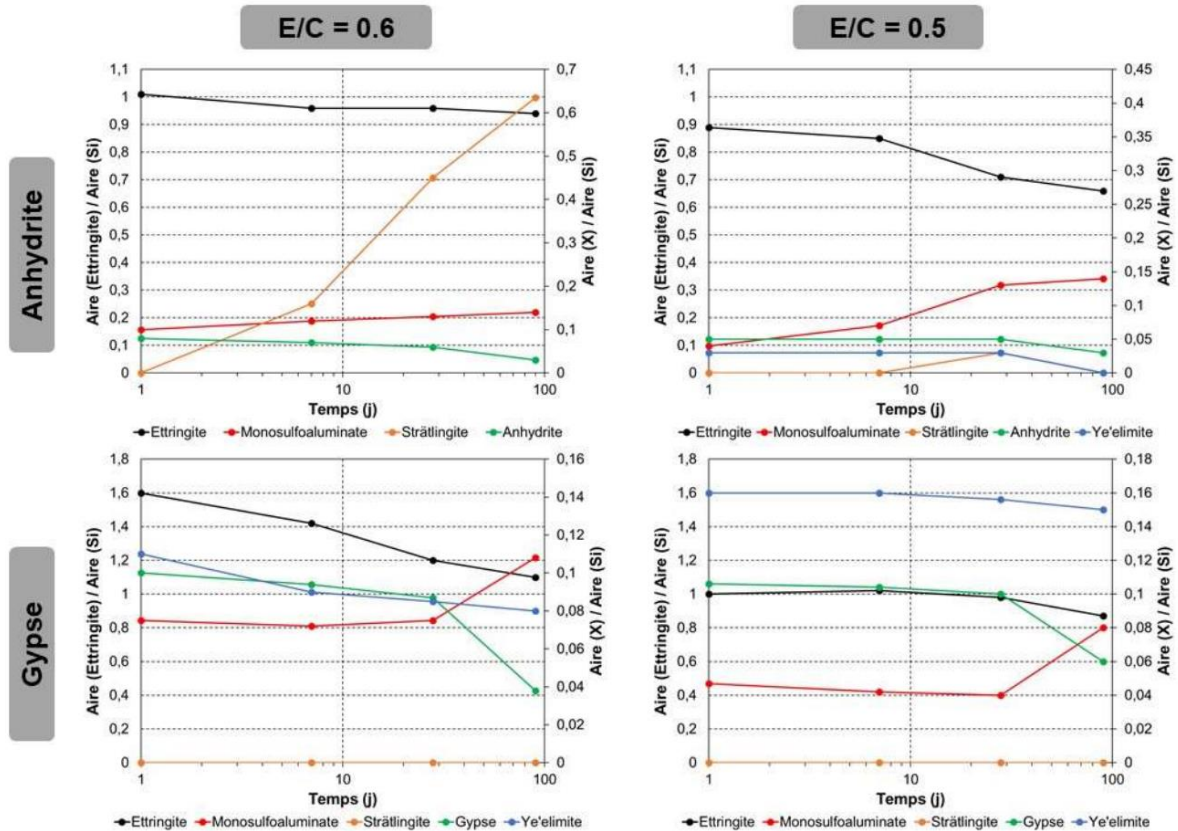
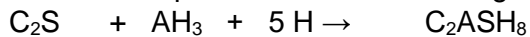


Figure III. 25 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la minéralogie du liant (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) - caractérisation par DRX

En plus des phases observées par diffractions des rayons X, des phases mal cristallisées ou amorphes peuvent également être présentes dans le liant. L'analyse thermogravimétrique des différents liants a été réalisée (Figure III. 26). La présence d'ettringite et de monosulfoaluminate déjà observés par DRX est confirmée par analyse thermogravimétrique. De l'hydroxyde d'aluminium, caractérisé par une perte de masse à environ 250°C, est également mis en évidence.

Le thermogramme du liant contenant de l'anhydrite et gâché avec un rapport E/C égal à 0.6 montre une perte de masse à 250°C plus faible pour les échéances à partir de 7 j qu'à l'échéance de 24 h. Cette observation met en évidence la consommation de l'hydroxyde d'aluminium pour former de la strätlingite selon la réaction R. III. 4.



R. III. 4



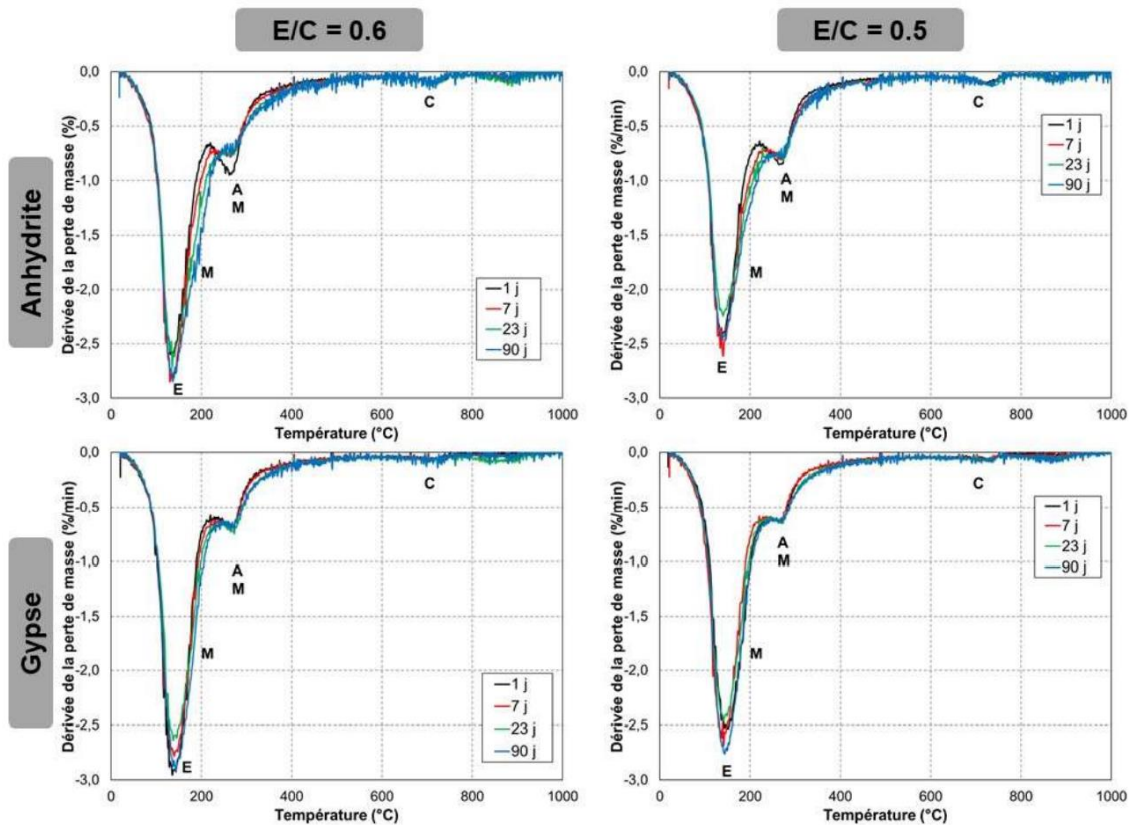


Figure III. 26 : Caractérisation de la minéralogie des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) par analyse thermogravimétrique

### 3.5. Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la teneur en eau liée des pâtes de ciment

L'analyse thermogravimétrique des différentes poudres obtenues permet de déterminer leur teneur en eau liée à partir de leur perte de masse à 600°C (§2.4.3) (Figure III. 27).

Il apparaît que :

- quelle que soit la source de sulfate de calcium, l'augmentation du rapport E/C de 0.5 à 0.6 augmente la quantité d'eau liée au sein des hydrates. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de microcalorimétrie présentés précédemment (§3.3).
- dans le cas des pâtes de ciments préparées avec du gypse, la quantité d'eau liée n'évolue quasiment plus entre 1 et 28 j. L'étude minéralogique présentée précédemment (§3.4) a également mis en évidence qu'aucune évolution de l'assemblage minéralogique n'a lieu durant cette période.
- dans le cas des pâtes de ciments préparées avec de l'anhydrite, la quantité d'eau liée continue à augmenter entre 1 et 7 j.
- la pâte de ciment préparée avec de l'anhydrite comme source de sulfate de calcium et gâchée avec un rapport E/C = 0.6 consomme le plus d'eau durant son hydratation.

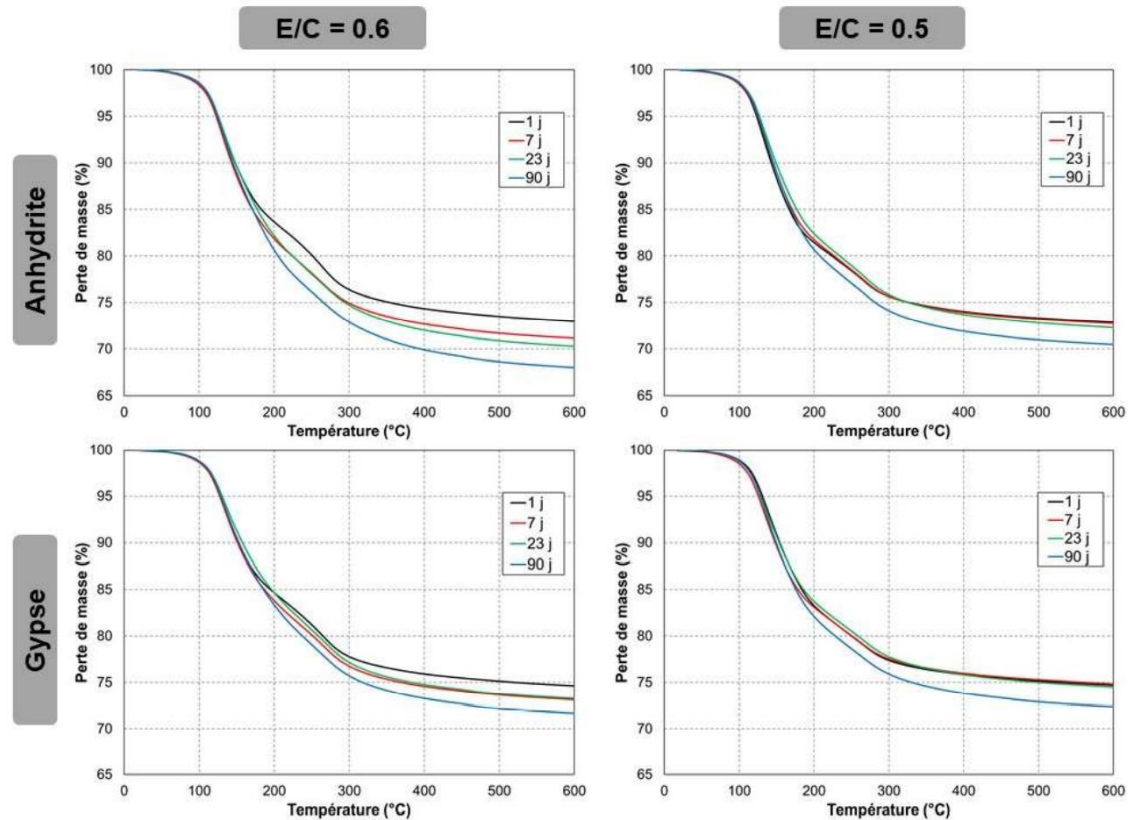


Figure III. 27 : Thermogrammes des différentes des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) en fonction de leur échéance d'hydratation

La quantité d'eau consommée lors de l'hydratation est exprimée sous la forme du rapport eau liée/eau disponible. Les valeurs obtenues pour les différents liants sont comparées sur la Figure III. 28. De plus, le Tableau III. 18 dresse un bilan de la répartition à 90 j de l'eau libre et de l'eau liée dans un litre des différentes pâtes de ciment.

La pâte de ciment AN-05 contient moins d'eau libre à 90 j (22.00 %) que la pâte AN-06 (26.70%). Pourtant son hydratation est moins avancée. Cette apparente contradiction s'explique par le fait que la quantité d'eau initiale est moins importante dans la pâte AN-05 que dans la pâte AN-06.

Au bout de 90 j d'hydratation, aucun liant n'est totalement hydraté. L'hydratation est donc cinétiquement limitée.

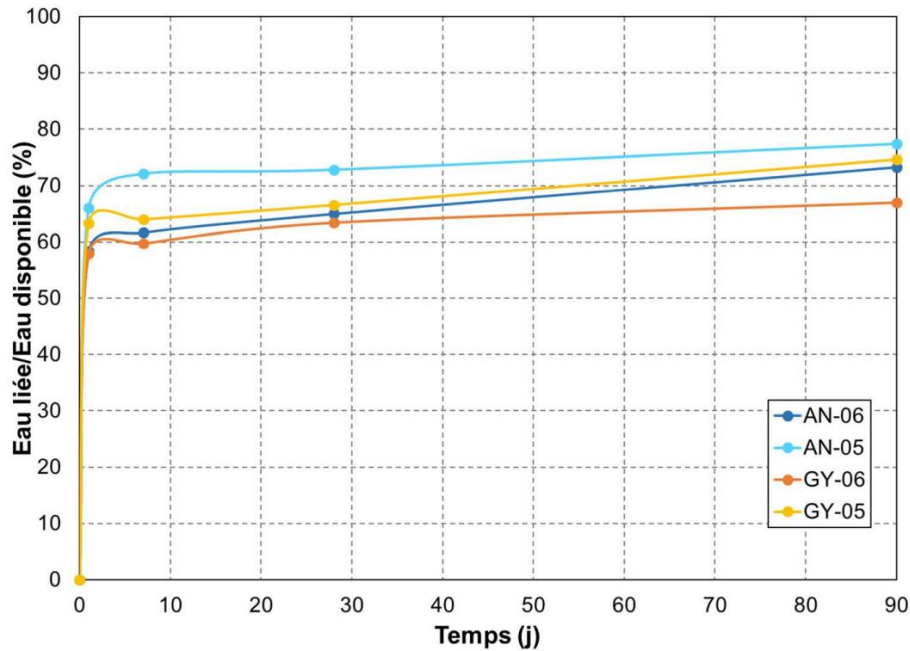


Figure III. 28 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la quantité d'eau liée dans un ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium)

Tableau III. 18 : Répartition de l'eau dans un litre de pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) après 90 j d'hydratation

	Anhydrite	
	E/C = 0.6	E/C = 0.5
Clinker (g)	857.30	960.19
Anhydrite (g)	214.32	240.05
Eau déminéralisée (g)	642.97	600.12

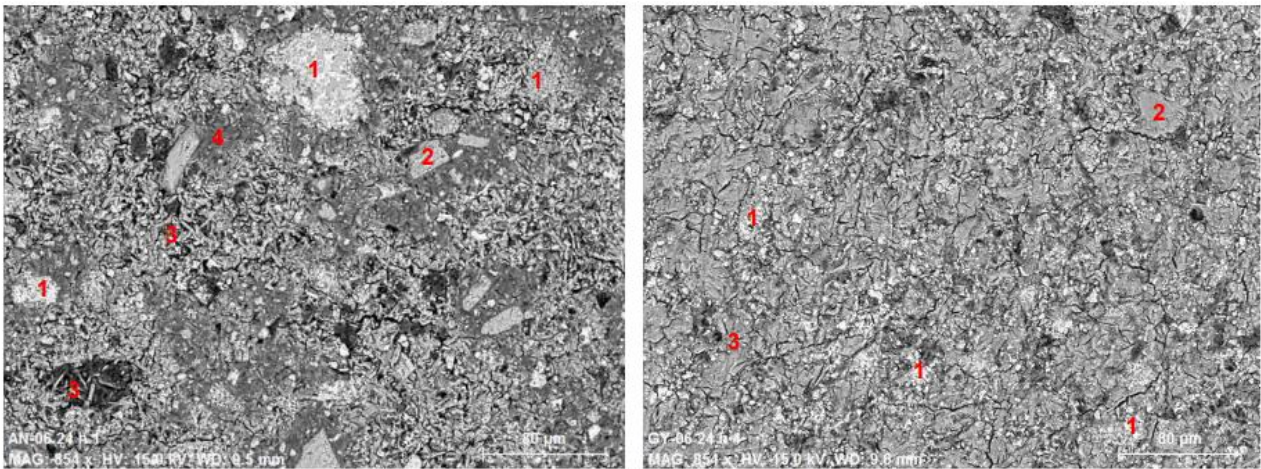
	Gypse	
	E/C = 0.6	E/C = 0.5
Clinker (g)	867.41	972.90
Anhydrite (g)	274.24	307.60
Eau déminéralisée (g)	593.15	543.68

Eau liée (g)	471,30	468,09
Eau libre (g)	171,67	132,03
Eau liée (%)	73,30	78,00
Eau libre (%)	26,70	22,00

Eau liée (g)	433,72	449,96
Eau libre (g)	216,83	158,10
Eau liée (%)	66,67	74,00
Eau libre (%)	33,33	26,00

Des sections polies de pâtes de ciment sulfo-alumineux, élaborées avec du gypse et de l'anhydrite âgées de 1 jour sont observées au MEB (Figure III. 29). Les microstructures des deux pâtes sont différentes. La pâte avec anhydrite contient de nombreuses zones microporeuses constituées de larges cristaux d'ettringite et des régions denses principalement composées d'hydroxyde d'aluminium. Dans le cas de la pâte avec gypse, l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium sont distribués de manière plus homogène dans la matrice qui semble moins poreuse. Allevi *et al.* [200] ont également observé une différence dans la morphologie des cristaux d'ettringite lorsque ceux-ci précipitent dans des pâtes élaborées à partir d'anhydrite ou de gypse : avec de l'anhydrite, les cristaux d'ettringite présentent une forme aciculaire, alors qu'avec du gypse, les cristaux obtenus sont plus petits et forment une structure plus dense.

Cette microstructure dense au jeune âge pourrait contribuer à ralentir le déroulement de l'hydratation. En effet celle-ci peut rendre l'accès aux phases anhydres ou à l'eau plus difficile, ou engendrer un manque d'espace pour la précipitation des hydrates.



**Figure III. 29 : Observation MEB de sections polies de pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium, E/C = 0.6) âgées de 1 j et préparés avec de l'anhydrite (gauche) ou du gypse (droite). (Anhydrite (1- clinker résiduel, 2-anhydrite résiduel, 3- zone microporeuse avec de l'ettringite, 4- zone dense contenant de l'hydroxyde d'aluminium). Gypse (1-clinker résiduel, 2- gypse résiduel, 3- hydrates). [209]**

Le liant élaboré avec de l'anhydrite et gâché avec un rapport E/C égal à 0.6 possède l'hydratation la plus avancée à 90 j (ye'elinite totalement consommée, quantité d'ettringite formée plus importante, formation de strätlingite). De plus, c'est le liant consommant le plus d'eau pendant son hydratation.

### **3.6. Variations dimensionnelles et pondérales des pâtes élaborées**

Le liant utilisé a un rapport molaire  $M_{CS/C_4A_3S}$  égal à 2.1. D'après la classification chinoise [207 ; 208], un tel ratio correspond à un liant expansif. Afin de vérifier ce caractère, les variations dimensionnelles et pondérales des pâtes de ciment sulfo-alumineux au cours du temps ont été investiguées.

Trois modes de conservation des éprouvettes sont étudiés. La conservation en sac scellé est représentative de l'évolution d'un matériau de conditionnement vieillissant dans un conteneur hermétiquement fermé. La conservation sous eau représente une situation accidentelle conduisant à l'intrusion massive d'eau dans le stockage. La cure à 38°C et 100% H.R. est préconisée pour accélérer le développement de phénomènes expansifs.

Les variations dimensionnelles et pondérales des différentes éprouvettes élaborées sont présentées sur la Figure III. 30.

Les éprouvettes conservées sous atmosphère humide (sous eau à température ambiante ou à 100 % H.R. et 38 °C) présentent une expansion, ainsi qu'un gain de masse. Celui-ci résulte d'une pénétration d'eau qui peut avoir plusieurs origines :

- la succion capillaire qui peut conduire à la resaturation du réseau poreux partiellement désaturé lors de l'hydratation,
- une consommation d'eau due à la reprise de l'hydratation,
- 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 de l'eau pénètre dans l'éprouvette [225].



L'expansion, qui n'induit aucune fissuration à 90 j, est plus importante pour les matériaux préparés avec du gypse. Différentes hypothèses peuvent justifier ce résultat.

- La reprise de l'hydratation pourrait être plus importante dans le cas des éprouvettes élaborées avec du gypse. Au moment de leur mise en cure, ces éprouvettes contiennent plus de ye'elimate résiduelle que les pâtes à base d'anhydrite. La reprise de la précipitation d'hydrates au sein de la matrice durcie pourrait s'accompagner d'une expansion.
- La réactivité du gypse, supérieure à celle de l'anhydrite, pourrait engendrer une sursaturation plus grande de la solution vis-à-vis des hydrates sulfatés (ettringite) et conduire à une pression de cristallisation plus grande de ces hydrates (cf §1.2.4.2) [211 ; 212].

L'expansion semble également plus marquée pour les pâtes de ciment gâchées avec un rapport E/C = 0.5 quelle que soit la source de sulfate de calcium utilisée. Cette expansion peut être expliquée par :

- une reprise de l'hydratation plus importante. Les éprouvettes élaborées avec un rapport E/C = 0.5 contiennent plus de ye'elimate résiduelle que celles avec un rapport E/C = 0.6.
- un plus faible volume poreux pour la précipitation des hydrates.

Il apparaît également que l'expansion est plus marquée pour les éprouvettes conditionnées sous eau que pour celles conservées à 100 % H.R. (condition provoquant un ruissellement à la surface des éprouvettes). Elle n'est cependant pas stabilisée à l'échéance de 90 jours de cure et nécessiterait d'être suivie à plus long terme.

Les éprouvettes conservées en sac scellé ne présentent pas d'expansion, mais un retrait qui a pour origine principale l'auto-dessiccation des matériaux suite au déroulement des réactions d'hydratation du ciment. Une faible dessiccation peut également avoir lieu du fait de l'étanchéité imparfaite des sacs. Le suivi pondéral effectué sur les éprouvettes montre en effet une perte de masse comprise entre 0.4% et 0.6% à 3 mois.

Dans le cas de la pâte AN-06, ce retrait est quasiment compensé par l'expansion associée à la cristallisation des hydrates. Il est plus marqué pour les pâtes élaborées à partir de gypse que pour celles constituées d'anhydrite, mais, dans tous les cas, il n'évolue quasiment plus après 28 jours.

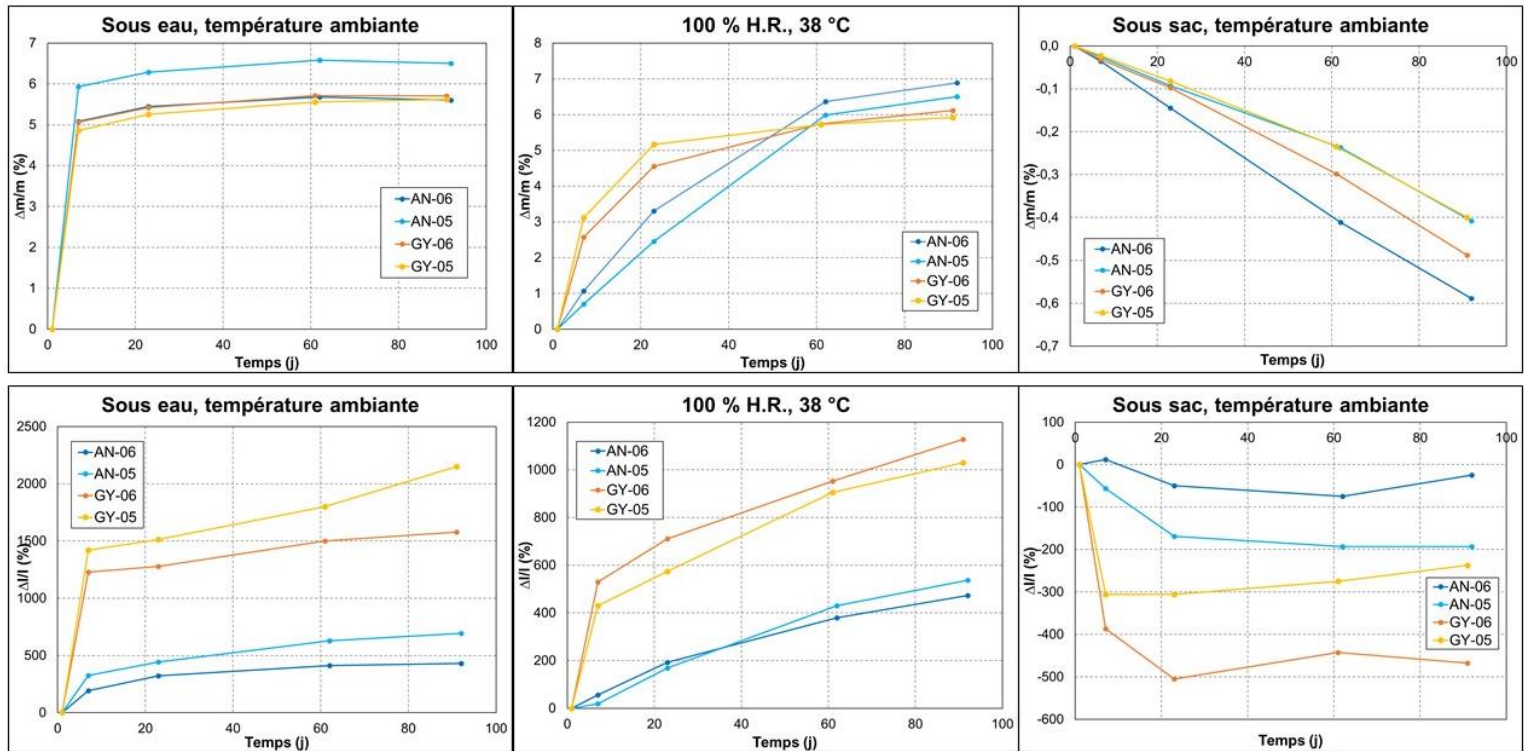


Figure III. 30 : Variations dimensionnelles et pondérales des éprouvettes conservées sous sac (température ambiante) ou en atmosphère humide (sous eau à température ambiante, ou à 100 % H.R. et 38 °C)

### 3.7. Récapitulatif, conclusion

Précédemment, une approche thermodynamique a permis de mettre en évidence que le liant composé de 80 % de clinker et de 20 % de sulfate de calcium possède la demande chimique en eau la plus élevée dans le domaine de compositions étudié. Cette partie a permis d'étudier l'hydratation d'un tel liant d'un point de vue cinétique.

Il est connu que la vitesse d'hydratation des ciments sulfo-alumineux est dépendante de la source de sulfate de calcium utilisée. De plus, un manque d'eau peut limiter l'avancement de l'hydratation. Dans cette partie, deux sources de sulfate de calcium ont été comparées : du gypse et de l'anhydrite (dont la dissolution est plus lente que celle du gypse). Les essais, menés sur pâtes avec un rapport E/C fixé à 0.5 ou 0.6, permettent de dégager les conclusions suivantes.

- L'utilisation d'anhydrite est à préférer à celle du gypse. Les ciments avec anhydrite atteignent en effet des taux d'hydratation plus avancés sur les 90 j de l'étude. De plus, les pâtes de ciment durcies présentent une meilleure stabilité dimensionnelle lors d'une cure en environnement humide (sous eau à température ambiante, ou à 100% H.R. et 38°C) ou en sac scellé.
- A 90 j, les pâtes de rapport E/C 0.5 présentent une hydratation moins avancée que celles de rapport E/C 0.6, mais une plus faible teneur en eau libre. La diminution du rapport E/C de 0.6 à 0.5 accroît par ailleurs les variations dimensionnelles des pâtes à l'état durci. Lors de la formulation de mortiers fluides à base de ciment sulfo-alumineux pour l'immobilisation de déchets, ce rapport E/C devra donc faire l'objet d'un compromis.

En pâte, plusieurs facteurs pourraient contribuer à limiter l'hydratation, tels qu'un accès difficile de l'eau aux anhydres lorsque ceux-ci sont recouverts de couches denses d'hydrates ou un manque de place pour la précipitation des hydrates. En conséquence, de 22% (liant

avec anhydrite - E/C = 0.5) à 32% (liant avec gypse – E/C = 0.6) de l'eau de gâchage reste non consommée à l'échéance de 90 j.

## 4. Influence du piègeur sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux

L'incorporation du piègeur dans la formulation du ciment sulfo-alumineux peut avoir une influence sur son hydratation. Deux questions principales se posent auxquelles nous essaierons de répondre dans cette partie.

- Le piègeur a-t-il une influence sur la vitesse d'hydratation ?
- A-t-il une influence sur l'assemblage minéralogique et la quantité d'eau liée ?

### 4.1. Démarche expérimentale

Dans l'objectif de déterminer l'influence du piègeur sur la cinétique d'hydratation du ciment sulfo-alumineux, ses produits d'hydratation et sa teneur en eau liée, des essais sont conduits sur pâte ou suspension dans les conditions suivantes :

- la composition du liant (80% clinker – 20 % anhydrite) reste identique à celle étudiée précédemment,
- le rapport E/C est fixé à 0.6 (pâtes) ou 10 (suspensions),
- le taux d'incorporation massique du piègeur varie de 0 à 20%.

#### 4.1.1. Préparation des pâtes et suspensions

Des volumes d'un litre de pâte de ciment (Tableau III. 19) sont préparés selon la séquence présentée dans le §3.2.1.

Tableau III. 19 : Masses à peser pour la préparation de 1 L de pâtes de ciment sulfo-alumineux avec et sans piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, Taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 5, 10 et 15%)

Constituant	AN-06	AN-06 + 5 % Piégeur	AN-06 + 10% Piégeur	AN-06 + 15% Piégeur
Clinker (g)	857.30			
Anhydrite (g)	214.32			
Eau démminéralisée (g)	642.97			
Piégeur (g)	0	90.9	190.5	302.8
	E/C = 0.6			

#### 4.1.2. Caractérisation des pâtes

La mesure des temps de début et de fin de prise Vicat des pâtes de ciment est effectuée avec un prismètre Vicat automatique conforme à la norme EN 196-9 (Cf § 2.1.3 chapitre 2).

L'hydratation des pâtes de ciment est suivie à l'aide d'un microcalorimètre isotherme TAM Air à 8 canaux (TA Instruments) dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 2.

Une fraction des pâtes de ciment est coulée dans des pots en polyéthylène de 30 mL qui sont ensuite fermés hermétiquement et conservés en enceinte climatique à  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . Dans le but



d'étudier la fraction solide des pâtes de ciment, des arrêts d'hydratation sont réalisés aux échéances comprises entre 15 min ou 30 min et 6 mois par la méthode du déplacement de solvant (cf §3.2). Les poudres sont broyées au mortier à une granulométrie inférieure à 100 µm. Leur teneur en eau liée est déterminée par analyse thermogravimétrique. Les phases cristallisées présentes dans les pâtes de ciment sont également caractérisées par diffraction des rayons X selon le protocole décrit en annexe B.2.

## 4.2. Influence du piégeur sur la cinétique d'hydratation

### 4.2.1. Prise Vicat

Les temps de début et de fin de prise Vicat des pâtes de ciment sans et avec 10% de piégeur sont récapitulés dans le Tableau III. 20. L'incorporation du piégeur engendre un retard d'environ 30 min sur l'hydratation du liant.

**Tableau III. 20 : Influence du piégeur sur le temps de début et de fin de prise du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, Taux d'incorporation massive du piégeur = 0 et 10%)**

Référence	Temps de début de prise Vicat	Temps de fin de prise Vicat
AN-06	1 h 00 min	1 h 30 min
AN-06 + Piégeur	2 h 20 min	3 h 00 min

### 4.2.2. Conductimétrie et microcalorimétrie

L'évolution des conductivités ioniques et des flux de chaleur des pâtes AN-06 et AN-06 + Piégeur est présentée sur la Figure III. 31. Plusieurs observations peuvent être faites.

- L'évolution de la conductivité de la pâte de ciment sans piégeur présente plusieurs étapes :
  - un plateau initial, correspondant à la période de faible inertie thermique,
  - une première chute de conductivité, se produisant de façon concomitante avec le premier pic de flux de chaleur. Selon la littérature, cette deuxième étape est attribuée à l'accélération de la dissolution de la ye'elinite (à l'origine du dégagement de chaleur) qui conduit à la précipitation massive d'ettringite (à l'origine de la chute de conductivité),
  - une seconde chute de conductivité après 3 h, se produisant simultanément avec le deuxième pic de flux de chaleur. Cette troisième phase correspondrait à la poursuite de la dissolution de la ye'elinite pour former du monosulfoaluminate suite à un déficit d'ions sulfate et calcium en solution.

Il est à noter qu'en pâte, un deuxième phénomène vient s'ajouter à la diminution des concentrations dans la solution porale pour expliquer la chute de conductivité : la mobilité des espèces ioniques en solution diminue suite à la structuration progressive du matériau.

- En présence de piégeur, le premier plateau de conductivité est remplacé par une étape de durée un peu supérieure dans laquelle la conductivité décroît régulièrement. Celle-ci diminue ensuite plus rapidement en deux temps, comme observé pour la référence. Les courbes de flux de chaleur confirment que la durée de la période d'inertie thermique augmente avec la teneur en piégeur dans la pâte de ciment. Il apparaît également que l'aire du premier pic, attribué à la précipitation massive d'ettringite, diminue lorsque la teneur en piégeur augmente. En revanche, le flux de chaleur dégagé à 30 min tend à augmenter avec cette teneur. L'incorporation de piégeur dans

la pâte de ciment sulfo-alumineux engendre donc un phénomène exothermique au début de l'hydratation du ciment.

Les courbes de chaleur cumulée, présentées sur la Figure III. 32, illustrent également l'existence d'un phénomène exothermique en début d'hydratation (jusqu'à 1 h 15 min) lorsque du piégeur est incorporé dans la matrice cimentaire. Néanmoins, le piégeur ne semble pas avoir d'influence sur le déroulement ultérieur de l'hydratation car des valeurs similaires de chaleurs cumulées sont obtenues à 60 h en sa présence comme en son absence.

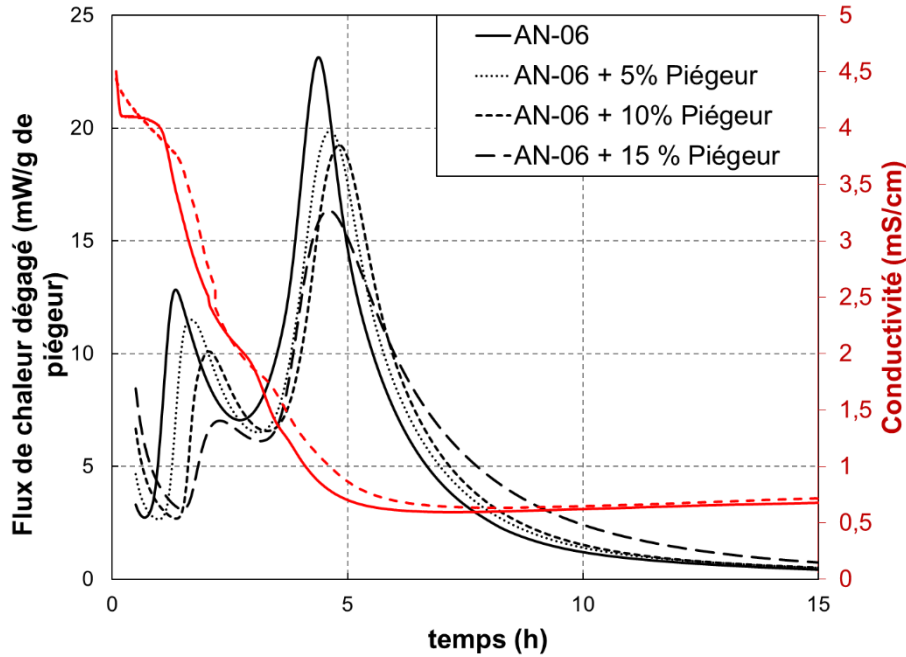


Figure III. 31 : Influence du piégeur sur l'évolution des conductivités ioniques et des flux de chaleur des pâtes du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0,6, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0, 5, 10 et 15%, T = 25°C)

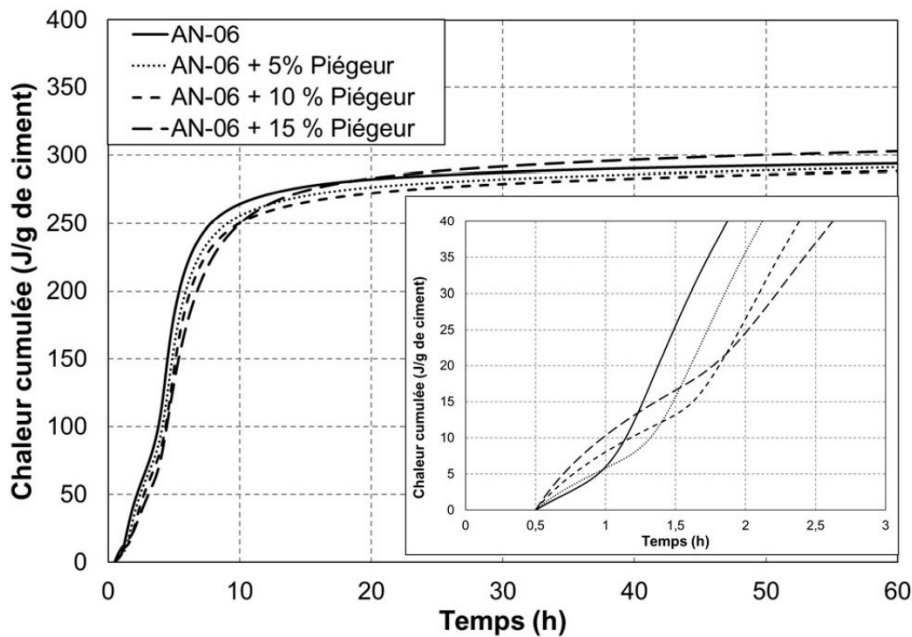


Figure III. 32 : Influence de la teneur en piégeur sur la chaleur cumulée dégagée lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0,6, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0, 5, 10 et 15%, T = 25°C)

Trois essais complémentaires ont été réalisés sur suspension ( $E/C = 10$ ). Les courbes de conductivité obtenues sont présentées sur la Figure III. 33. Le processus d'hydratation de la suspension de ciment sulfo-alumineux peut être divisé en quatre grandes étapes [226] (Figure III. 33) :

- **Etape I** : début de dissolution des anhydres. La conductivité augmente jusqu'à la saturation (voire la sursaturation) de la solution par rapport aux hydrates.
- **Etape II** : période d'induction. La conductivité diminue lentement. C'est principalement la période de germination des hydrates, qui restent peu abondants.
- **Etape III** : période d'accélération de l'hydratation. Elle démarre par une diminution de la conductivité résultant d'un épuisement des sulfates en solution. Une nouvelle augmentation de la conductivité est ensuite observée, témoignant d'une accélération de la dissolution des phases anhydres. La conductivité atteint un maximum avant de diminuer à nouveau, puis de réaugmenter.
- **Etape IV** : période de décélération. Les réactions de dissolution et de précipitation continuent, mais avec une vitesse plus lente. La conductivité diminue lentement au cours du temps.

Le piègeur a pour effet principal l'augmentation des durées des phases II et III.

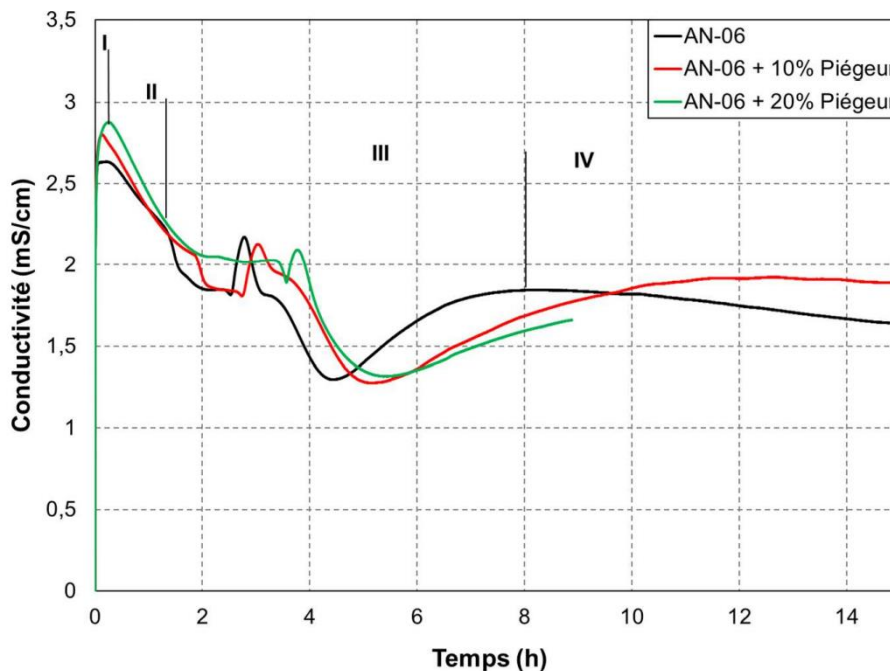


Figure III. 33 : Influence du piègeur sur la conductivité en suspension du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite,  $E/C = 10$ , Taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 10 et 20%,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

### 4.3. Influence du piégeur sur l'évolution de la minéralogie au cours de l'hydratation

Les assemblages minéralogiques des pâtes sans piégeur et avec 10 % de piégeur ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure III. 34, Figure III. 35, Figure III. 36). Les observations suivantes peuvent être faites pour les deux liants :

- la précipitation d'ettringite débute à partir de 15 minutes pour le liant sans piégeur, ou 30 minutes pour le liant avec 10 % de piégeur ;
- le gypse, provenant de l'anhydrite (cf. Figure III. 9, Figure III. 10), est totalement consommé à partir de 1h 30 min pour le liant avec 10% de piégeur, ou 2 h pour le liant sans piégeur ;
- la ye'elimite est totalement consommée au bout de 24 h ;
- de l'anhydrite résiduelle est présente sur toute la durée de l'étude,
- du monosulfoaluminate commence à précipiter à partir de 24 h,
- de la strätlingite est observée dès l'échéance de 7 j.

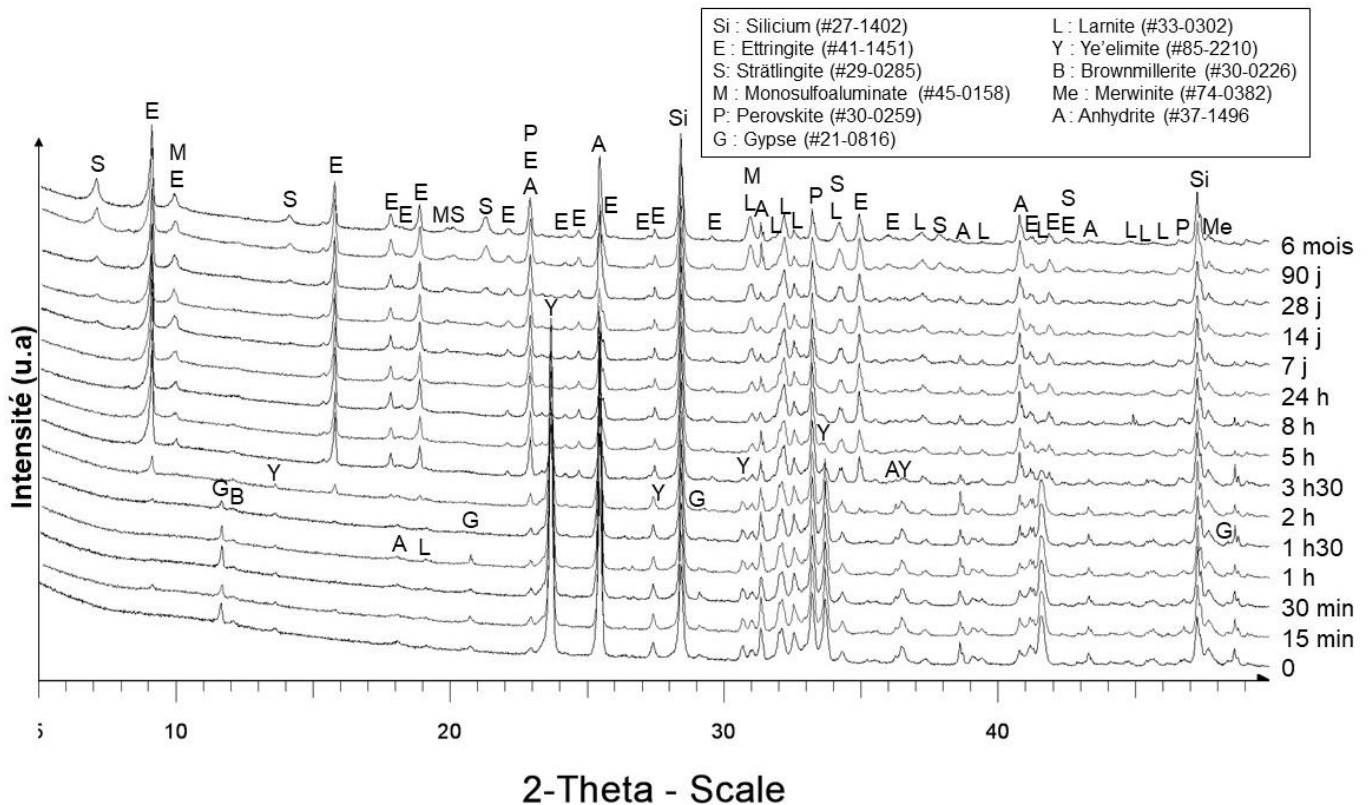


Figure III. 34 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la minéralogie de la pâte de ciment sulfo-alumineux sans piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6)

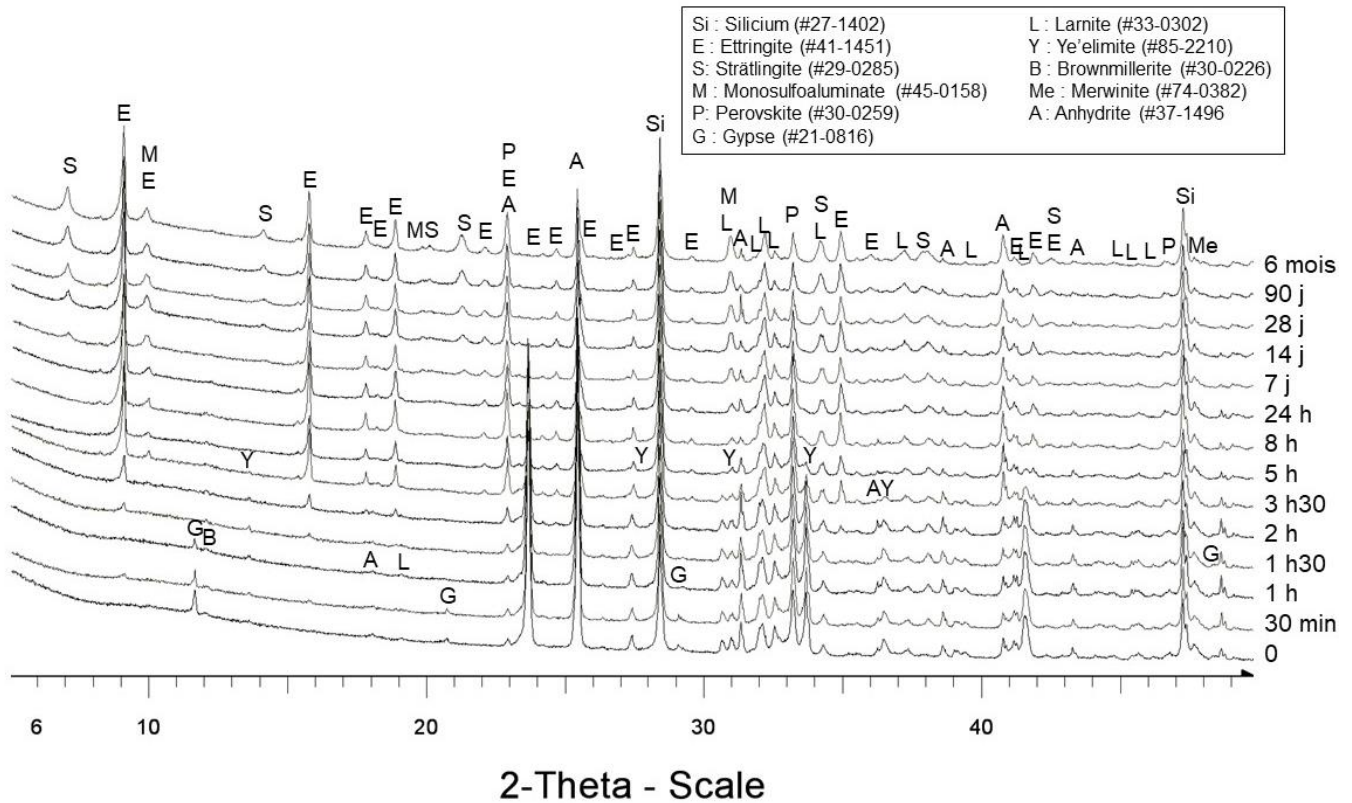


Figure III. 35 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la minéralogie de la pâte de ciment sulfo-alumineux avec 10% de piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0,6, Taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)

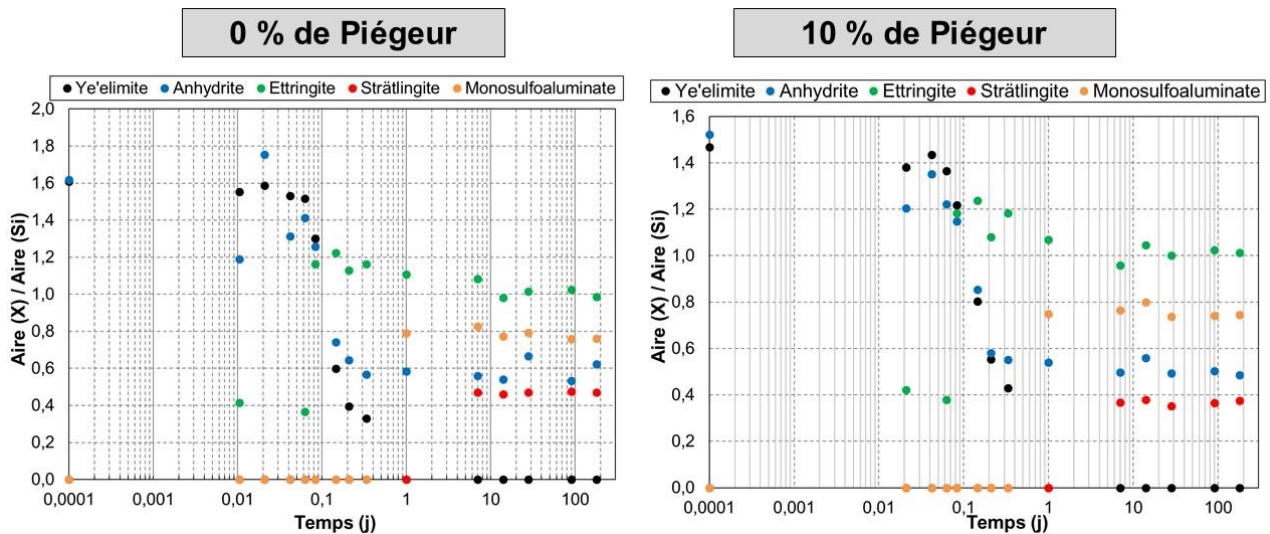


Figure III. 36 : Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la ye'elinite {131}, de l'anhydrite {020}, de l'ettringite {100}, du monosulfoaluminate {003} et de la strätlingite {006} normalisée par l'aire du pic {111} du silicium dans le cas des pâtes de ciment sulfo-alumineux sans et avec du piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0,6, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)

En plus des phases observées par diffractions des rayons X, des phases mal cristallisées ou amorphes peuvent également être présentes dans le liant. Les analyses thermogravimétriques des fractions solides des deux liants ont été réalisées après des durées d'hydratation allant de 15 min à 1 an (Figure III. 37, Figure III. 38). Les thermogrammes des pâtes de ciment sulfo-alumineux confirment la présence de strätlingite et d'ettringite précédemment observées par DRX. De l'hydroxyde d'aluminium, responsable de la perte de masse à environ 250 °C, est



également observé à partir de l'échéance 3 h 30 min. Cette phase n'est pas mise en évidence par DRX, ce qui témoigne de son caractère nanocristallisé ou amorphe.

La présence d'ettringite est visible par analyse thermogravimétrique dès l'échéance de 30 min pour les deux liants, confirmant les observations faites par diffraction des rayons X.

Le gypse, responsable de la perte de masse à 140°C, est visible jusqu'à l'échéance de 2 h pour les liants sans et avec 10% de piégeur.

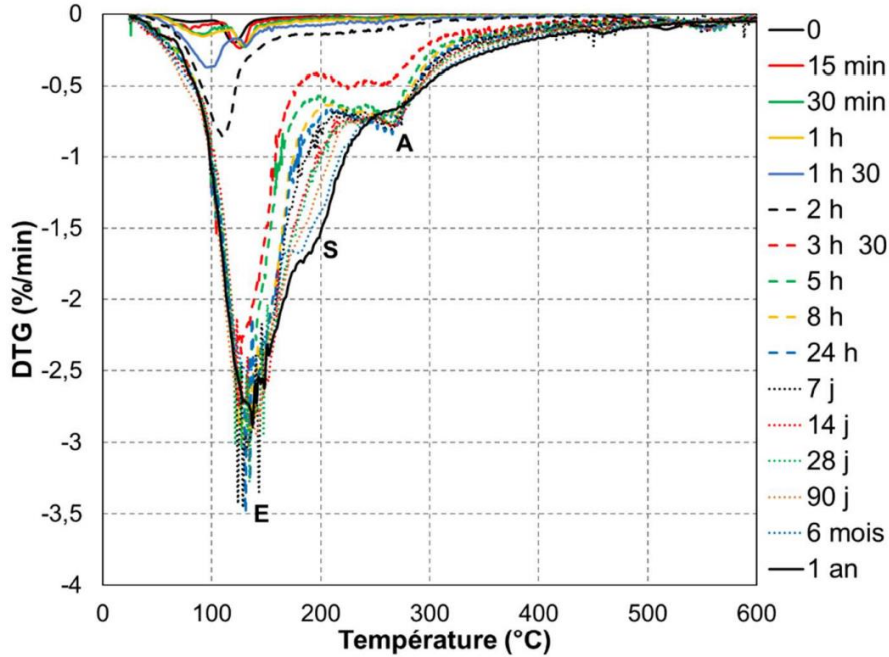


Figure III. 37 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux sans piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6)

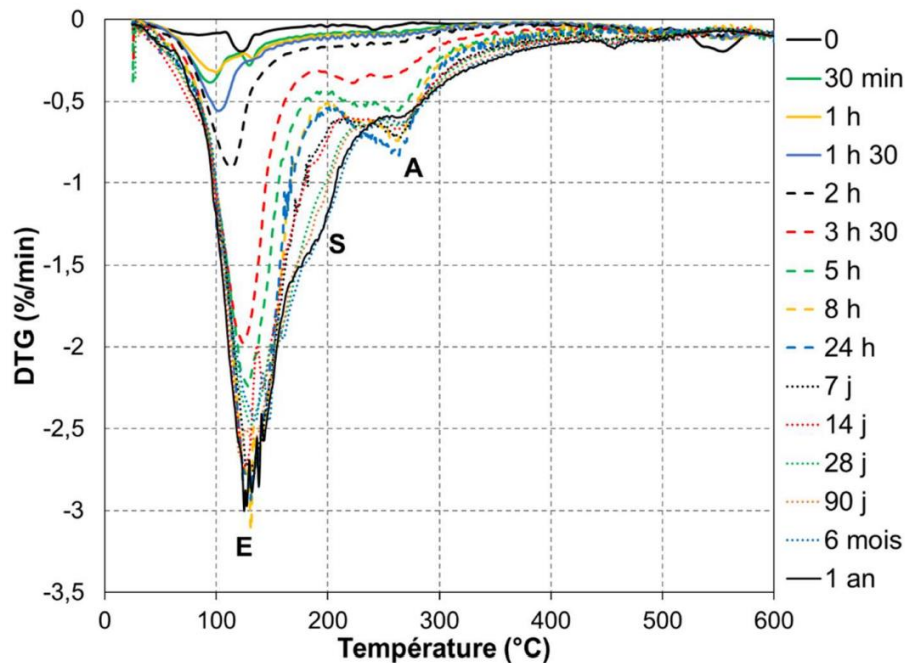


Figure III. 38 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux avec piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, Taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)

#### 4.4. Influence du piègeur sur la quantité d'eau liée fixée au cours de l'hydratation

L'analyse thermogravimétrique permet également d'évaluer la fraction d'eau liée par les pâtes de ciment en fonction du temps. Les thermogrammes sont présentés sur les Figures III. 39 et III. 40.

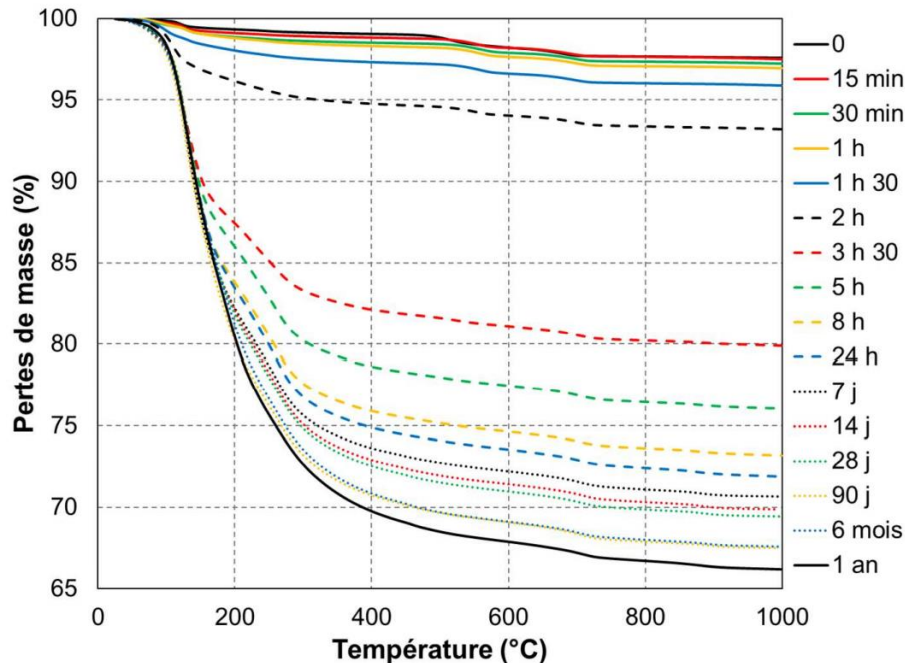


Figure III. 39 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6)

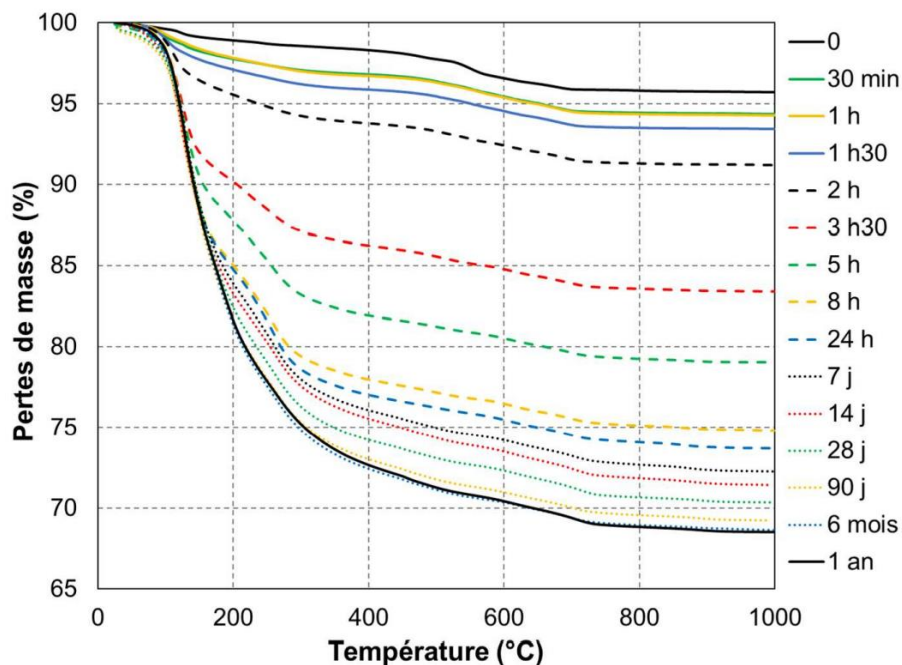


Figure III. 40 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux avec piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piègeur = 10%)

Les températures de déshydratation des phases d'intérêt pour nos systèmes ont été récapitulées Tableau III. 12. Il apparaît que la déshydratation des phases hydratées est achevée à 400°C. Pour des températures supérieures, les pertes de masse observées sont



dues à la décomposition du piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . La fraction d'eau liée dans les pâtes de ciment est donc évaluée à partir de la perte de masse entre 25°C et 400°C mesurée sur les thermogrammes des fractions solides récupérées après arrêt d'hydratation (procédure conduisant à l'élimination de l'eau libre). Il est à noter qu'initialement, la décarbonatation de l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  constitutif du piègeur contribue à cette perte de masse. Le thermogramme du mélange de poudres ciment + piègeur (Figure III. 40) indique, pour une masse initiale de liant de 100 g, une perte de masse de 1.7 g entre 25°C et 400°C, qui peut être décomposée de la façon suivante :

- 0.22 g sont liés à la déshydratation du gypse contenu dans l'anhydrite,
- 0.36 g proviennent de la décarbonatation de l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,
- les 1.12 g restants correspondent au départ de l'eau adsorbée sur le  $\gamma\text{-MnO}_2$  ou ayant réagi avec le clinker.

La perte de masse liée à la déshydratation est donc initialement de 1.34 g. Ultérieurement, après l'ajout d'eau au mélange de poudres, l'augmentation rapide du pH conduit à la déstabilisation de l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en  $\text{Ag}_2\text{O}$  qui est stable jusqu'à 430°C. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre 4. La perte de masse ( $m_{25^\circ\text{C}} - m_{400^\circ\text{C}}$ ) ne résulte plus alors que de la perte d'eau. Cette différence est rapportée à la masse de ciment initiale. Cette dernière est évaluée de la façon suivante.

- Le mélange initial de poudres comporte 100% de ciment pour la formulation sans piègeur, et 84.9% pour la formulation avec piègeur.
- Les thermogrammes réalisés sur le mélange de poudres (clinker + anhydrite + piègeur le cas échéant) montrent qu'une masse initiale de 100 g de poudre conduit à une masse à 400°C de 99.05 g pour la formulation sans piègeur, de 98.3 g pour la formulation avec piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , ou de 98.66 g pour la formulation avec piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ .

La masse de poudre initiale peut donc être déduite de la masse de poudre à 400°C en multipliant cette dernière par un coefficient correctif égal à 100/99.05 pour la formulation sans piègeur, 100/98.30 pour la formulation avec piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et 100/98.66 pour la formulation avec piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ .

La Figure III. 41 présente l'évolution de la teneur en eau liée dans les pâtes de ciment avec et sans piègeur. Il est à noter que celle-ci est initialement non nulle puisque :

- l'anhydrite contient un peu de gypse,
- dans la formulation avec piègeur, la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  est partiellement hydroxylée avec la présence de groupements MnO-OH.

La comparaison des deux courbes montre que la présence de piègeur conduit à une augmentation un peu plus rapide de la fraction d'eau liée jusqu'à l'échéance de 2 h, qui peut s'expliquer par une sorption de molécules d'eau à la surface du piègeur. Les teneurs en eau liée des deux pâtes sont ensuite comparables. Cette analyse confirme donc les résultats précédents et montre que le piègeur affecte les premiers stades de l'hydratation, mais a peu d'influence sur son déroulement ultérieur. La fraction d'eau liée après 1 an (Eau liée / C = 0.43 sans piègeur et 0.44 avec 10% de piègeur) reste inférieure à la demande chimique en eau du ciment (0.62).

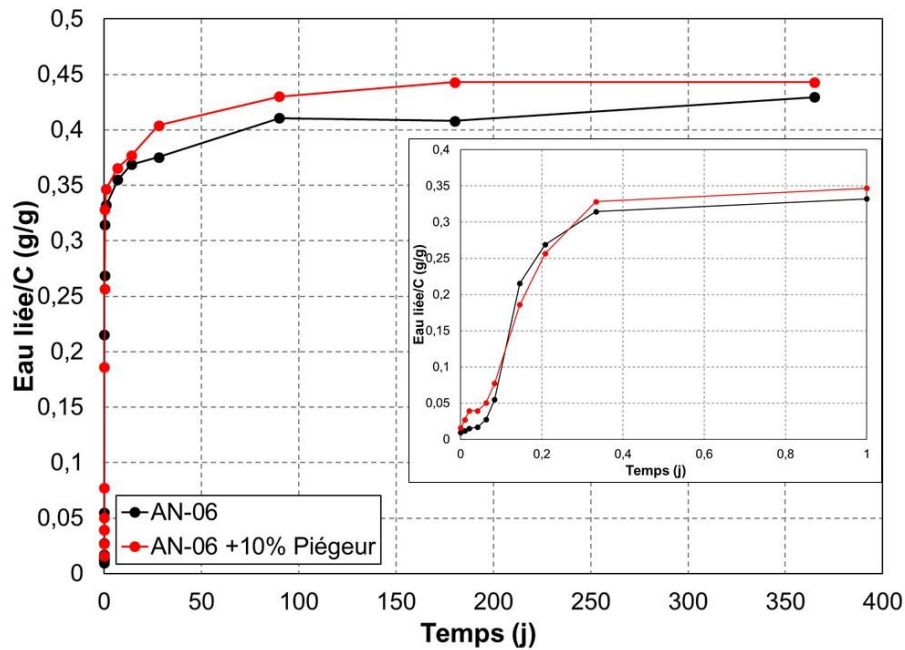


Figure III. 41 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/C (clinker + anhydrite) au cours de l'hydratation pour les pâtes de ciment sulfo-alumineux avec et sans piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piégeur = 0 et 10%)

La Figure III. 42 présente l'évolution du rapport entre les quantités d'eau liée et d'eau totale au sein des deux pâtes de ciment. L'eau totale désigne l'eau de gâchage, ainsi que l'eau apportée par le gypse présent dans l'anhydrite et le piégeur le cas échéant. Après 90 j de cure, environ 70% de l'eau des pâtes de ciment se trouve sous forme d'eau liée. Ce résultat est comparable à celui obtenu précédemment dans le paragraphe 3.5.

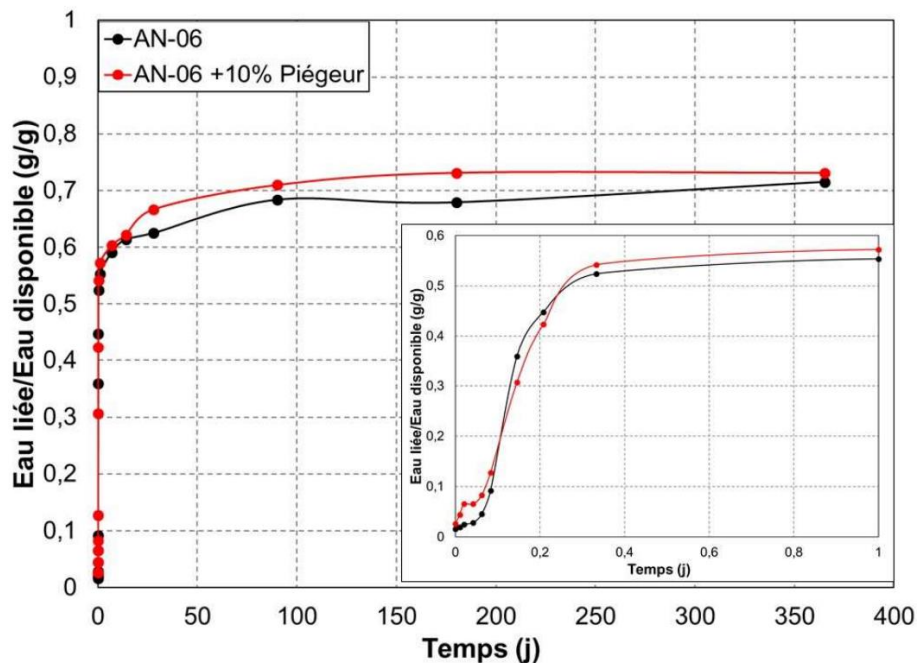


Figure III. 42 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/Eau totale au cours de l'hydratation pour les pâtes de ciment sulfo-alumineux avec et sans piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piégeur = 0 et 10%)

## 4.5. Discussion

La mesure du temps de prise Vicat et le suivi de l'hydratation par conductimétrie et microcalorimétrie isotherme conduisent à des résultats concordants : le piégeur, lorsqu'il est incorporé à hauteur de 10% de la masse de la pâte, retarde faiblement le début de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux. Les caractérisations minéralogiques effectuées par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique sur des pâtes âgées de 15 ou 30 min à 1 an montrent que le piégeur n'influe pas sur la nature des hydrates formés (ettringite, monosulfoaluminate, strätlingite, hydroxyde d'aluminium). L'influence du piégeur semble donc limitée aux premiers stades de l'hydratation.

La calorimétrie montre par ailleurs que le flux de chaleur dégagé en début de réaction est plus important en présence de piégeur,

Une hypothèse en accord avec cette observation serait celle d'une sorption des ions calcium libérés par la dissolution des réactifs (anhydrite, ye'elinite, gypse). Selon Liu *et al.* [227], ces ions peuvent en effet s'adsorber sur les groupements hydroxylés Mn-OH présents en surface du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en environnement aqueux, conduisant à une augmentation de son potentiel zeta. L'adsorption des ions calcium favoriserait la dissolution exothermique des phases anhydres, expliquant ainsi les flux de chaleur plus élevés enregistrés en début d'hydratation.

L'origine du retard ne peut être clairement explicitée à partir des résultats obtenus. Un suivi du pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment sulfo-alumineux pendant la première heure d'hydratation ne met pas en évidence de différence significative avec ou sans piégeur (Figure III. 43). Des essais complémentaires seraient nécessaires pour analyser l'évolution de la composition de la solution interstitielle des pâtes en absence et en présence de piégeur au cours des premières heures d'hydratation.

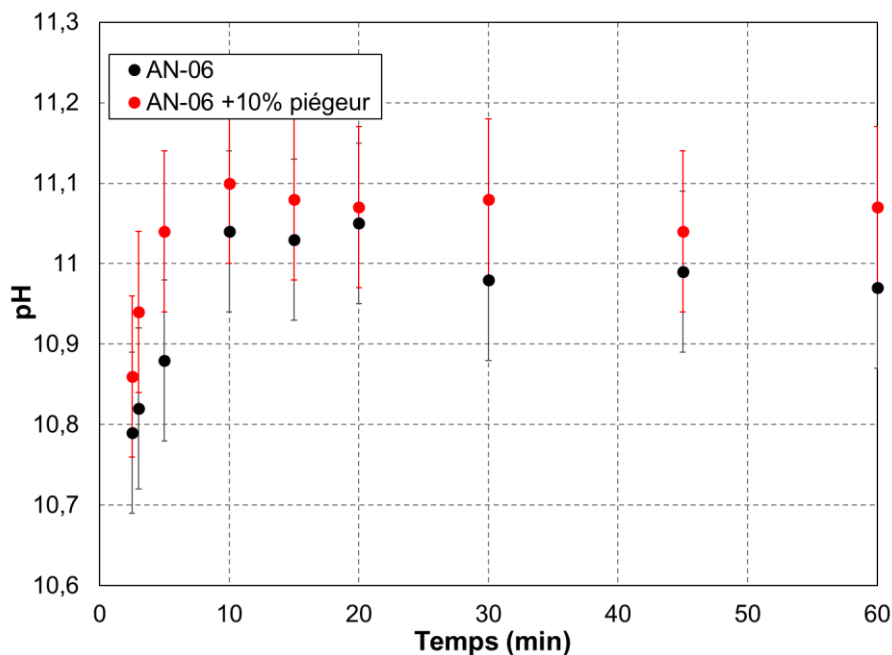


Figure III. 43 : Influence du piégeur sur le pH d'une pâte de ciment sulfo-alumineux lors de la première heure d'hydratation (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, Taux d'incorporation massique de piégeur = 0 et 10%)

A plus long terme, il est à noter que la fraction d'eau liée atteint une valeur proche de 70% à 90 j, en présence comme en absence de piégeur, et n'évolue plus de façon notable aux échéances ultérieures. L'hydratation semble donc stoppée, ou devient très lente, alors qu'il reste de l'eau libre dans le système. Ce résultat pourrait être lié à la désaturation du réseau poreux et à l'abaissement de l'hygrométrie interne au sein des matériaux. En effet, Powers

[228] a le premier indiqué que l'hydratation du ciment peut ralentir et même stopper suite à une autodessiccation importante, même si toute l'eau de gâchage n'a pas été consommée. Une hypothèse de nature physique a été proposée pour expliquer ce résultat : l'autodessiccation conduit à une désaturation de la porosité capillaire, de sorte que les phases anhydres qui ne sont plus en contact avec l'eau ne peuvent plus s'hydrater. Depuis, plusieurs études ont confirmé que l'hydratation d'un ciment Portland stoppe à une hygrométrie proche de 80% [229 – 231]. Plus précisément, il a été montré que l'hygrométrie limite varie selon la phase anhydre considérée : les valeurs de 85%, 90% et 60% ont respectivement été obtenues pour l'alite, la bélite et l'aluminate tricalcique [232 ; 233]. Récemment, Wyrzykowski *et al.* [234] ont montré que la cinétique d'hydratation de différents ciments (CEM I, CEM I + fumée de silice, CEM II, CEM III) est d'autant plus ralentie que l'hygrométrie interne est faible. Le coefficient  $\beta_{RH}$ , défini pour un même degré d'avancement de l'hydratation, comme le rapport entre les vitesses d'hydratation d'une pâte de ciment à une hygrométrie donnée et à 100% H.R., vérifie en première approche la relation empirique de la Figure III. 42. Le ralentissement est observé pour une hygrométrie inférieure à 95 % et, en accord avec les autres études, l'hydratation devient infiniment lente pour une hygrométrie inférieure à 80%.

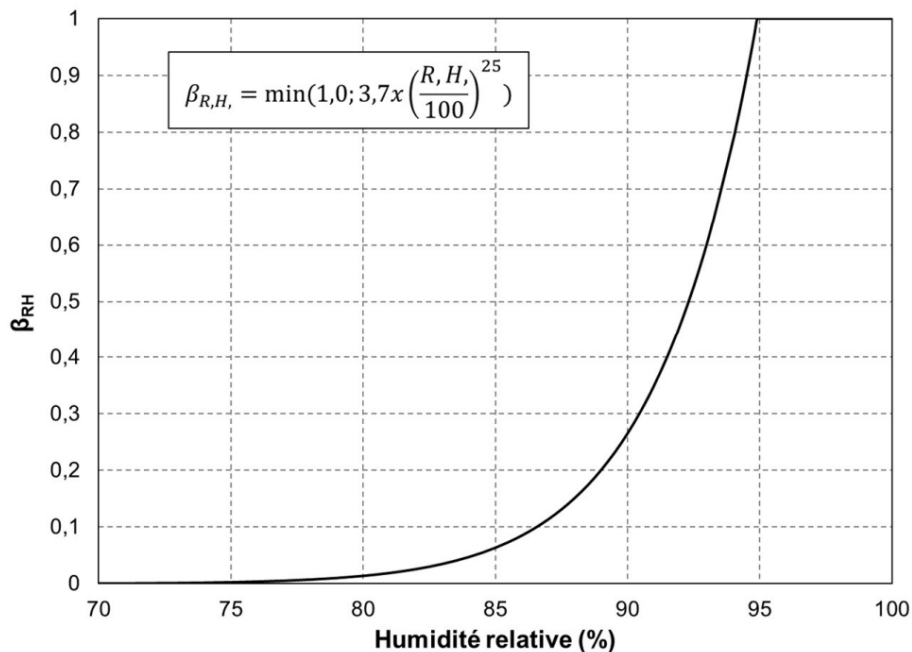


Figure III. 42 : Influence de l'hygrométrie relative sur le facteur de ralentissement de la cinétique d'hydratation de pâtes de ciment Portland ou composé (pour un même degré d'hydratation) [234]

Selon Flatt *et al.* [235], la raison de l'arrêt de l'hydratation à faible hygrométrie pourrait être thermodynamique plutôt que cinétique. Ces auteurs montrent en effet qu'à faible hygrométrie, l'activité de l'eau diminue principalement en raison des tensions capillaires (formation de ménisques) se développant aux interfaces solution interstitielle/air dans les pores partiellement désaturés (la contribution des solutés dissous dans la solution interstitielle en concentrations de l'ordre de quelques mmol/L reste comparativement négligeable). Cette diminution de l'activité de l'eau déplace la solubilité des phases cimentaires anhydres et l'hydratation stoppe lorsque celles-ci sont en équilibre avec la solution interstitielle. Un calcul réalisé dans le cas de l'alite conduit à l'atteinte de l'équilibre pour une hygrométrie de 80%, en bon accord avec les observations expérimentales.

Pour prolonger notre travail, il pourrait donc être intéressant de mesurer l'évolution de l'hygrométrie interne dans les pâtes de ciment sulfo-alumineux avec ou sans piègeur en fonction du rapport E/C initial.

## 5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de formuler un ciment sulfo-alumineux dont l'hydratation conduise à une désaturation importante de sa porosité capillaire, de façon à garantir un bon fonctionnement du piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

L'enjeu a d'abord été de maximiser la formation d'ettringite, l'hydrate cimentaire le plus riche en eau, tout en limitant l'expansion du matériau à l'état durci. L'étude de la bibliographie nous a conduit à sélectionner un clinker sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elinite (> 50% massique). Une approche thermodynamique associant des essais en suspension (qui permettent l'atteinte de taux d'hydratation élevés du ciment en un temps court) et des calculs à l'aide d'un code de spéciation géochimique a montré l'intérêt, pour augmenter la demande chimique en eau du liant, d'utiliser un clinker riche en ye'elinite et un fort dosage en sulfate de calcium. En revanche, aucun bénéfice n'est retiré de l'ajout d'oxyde de calcium. Des essais menés en pâte avec un ciment comportant 80% de clinker et 20% de sulfate de calcium indiquent par ailleurs que la cinétique de dissolution du sulfate de calcium est un paramètre important qui influence le déroulement de l'hydratation, la fraction d'eau liée au sein des hydrates ainsi que la stabilité du matériau durci. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'anhydrite : la fraction d'eau liée à 90 j est alors proche de 70% (pour un rapport E/C initial de 0.5 ou 0.6), l'expansion est inférieure à 700  $\mu\text{m/m}$  en environnement humide (sous eau à température ambiante, ou à 38°C et 100% H.R) et le retrait en sac inférieur à 200  $\mu\text{m/m}$ . Le gypse, qui présente une cinétique de dissolution plus rapide que celle de l'anhydrite, conduit à la précipitation massive d'ettringite dans les premiers stades de l'hydratation, ce qui a tendance à limiter son avancement ultérieur. Par ailleurs, les éprouvettes conservées en environnement humide présentent une expansion 2 à 3 fois supérieure à celle observée avec l'anhydrite.

L'introduction du piègeur à hauteur de 10% massique dans la pâte de ciment sulfo-alumineux a pour principal effet de retarder faiblement les premiers stades de l'hydratation du ciment. En revanche, le déroulement ultérieur de l'hydratation et l'assemblage minéralogique formé semblent peu affectés par la présence du piègeur.

Dans les chapitres 2 et 3, nous nous sommes intéressés à l'influence du piègeur sur l'hydratation des ciments phospho-magnésiens et sulfo-alumineux. De façon réciproque, il est maintenant nécessaire d'examiner l'influence de l'environnement cimentaire sur le piègeur, tant du point de vue de sa composition (chapitre 4) que de ses performances de piégeage (chapitre 5).

# Chapitre IV

---

Réactivité du piègeur en milieu cimentaire  
simplifié

## Sommaire Chapitre 4

<b>1. Description du comportement de la nsutite en solution aqueuse .....</b>	<b>134</b>
<b>1.1. Etude de la chimie de surface de la nsutite .....</b>	<b>136</b>
1.1.1. <i>Mise en évidence de la réactivité de surface de la nsutite .....</i>	136
1.1.2. <i>Description de la spéciation de la surface de la nsutite par un modèle à un site amphotère .....</i>	137
1.1.3. <i>Description de la spéciation de la surface de la nsutite par un modèle à deux sites amphotères .....</i>	139
1.1.4. <i>Description de la spéciation de surface de la nsutite et de la charge résultante en fonction du pH .....</i>	141
<b>1.2. Description des interactions entre la nsutite et certains des ions présents dans les solutions interstitielles des pâtes de ciment étudiées.....</b>	<b>143</b>
1.2.1. <i>Mise en évidence de la sorption de cations à la surface de la nsutite.....</i>	144
1.2.2. <i>Mise en évidence de la sorption d'anions à la surface de la nsutite .....</i>	150
1.2.3. <i>Discussion sur l'origine de la sorption des anions et sur l'enrichissement d'un modèle de description du comportement de la nsutite.....</i>	152
<b>1.3. Récapitulatif.....</b>	<b>153</b>
<b>2. Description du comportement du carbonate d'argent en milieu cimentaire.....</b>	<b>153</b>
2.1. <b>Description du comportement du carbonate d'argent en fonction du pH du milieu .....</b>	<b>154</b>
2.2. <b>Influence des ions calcium sur la stabilité du carbonate d'argent.....</b>	<b>156</b>
2.3. <b>Influence des ions phosphate sur la stabilité du carbonate d'argent.....</b>	<b>158</b>
2.4. <b>Récapitulatif.....</b>	<b>160</b>
<b>3. Description du comportement du piègeur en matrice cimentaire .....</b>	<b>160</b>
3.1. <b>Comportement du piègeur dans une solution de nitrate de magnésium .....</b>	<b>160</b>
3.2. <b>Comportement du piègeur dans une solution de dihydrogénophosphate de potassium.....</b>	<b>163</b>
3.3. <b>Comportement du piègeur dans une solution de sulfate de calcium.....</b>	<b>165</b>
3.4. <b>Récapitulatif.....</b>	<b>168</b>
<b>4. Conclusion et discussion .....</b>	<b>168</b>



L'influence du piégeur sur l'hydratation des ciments phospho-magnésiens et sulfo-alumineux retenus pour l'étude a été détaillée dans les deux chapitres précédents. Il a été montré que l'incorporation du piégeur n'a pas d'influence significative sur les assemblages minéralogiques résultant de l'hydratation de ces deux liants. Toutefois, il a été mis en évidence que l'ajout de piégeur accélère l'hydratation au jeune âge du ciment phospho-magnésien et ralentit celle du ciment sulfo-alumineux.

Pour expliquer cette influence sur les vitesses d'hydratation, l'hypothèse selon laquelle des interactions physico-chimiques existeraient entre les constituants du piégeur et les espèces ioniques des solutions interstitielles des pâtes de ciment a été formulée. Au sein d'une pâte de ciment, la solution interstitielle est en équilibre avec l'assemblage minéralogique issu de l'hydratation des ciments considérés. La composition de la solution interstitielle dépend du ciment mais aussi de l'âge de l'échantillon. Des compositions moyennes de solutions interstitielles de pâtes de ciment phospho-magnésien et de ciment sulfo-alumineux sont reportées dans le Tableau IV. 1 et le Tableau IV. 2.

**Tableau IV. 1 : Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle au cours de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par de l'eau pure (ye'elimité 54%, bélite 19%, anhydrite 21%) [196]**

Echéances	Na (mmol/L)	K (mmol/L)	Ca (mmol/L)	Al (mmol/L)	Si (mmol/L)	S (mmol/L)	OH (mmol/L)	pH
t = 1 h	11	52	11	20	<0.01	36	0.73	10.9
t = 2 j	41	140	0.41	101	0.09	32	16	12.2

**Tableau IV. 2 : Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle au cours de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien (E/C = 1, Mg/P = 1)[146]**

Echéances	P (mmol/L)	K (mmol/L)	Mg (mmol/L)	pH
t = 0	1394	1402	0	4.4
t = 24 h	860	1381	9	8.5

Ces solutions interstitielles contiennent majoritairement des ions phosphate, potassium et magnésium pour le ciment phospho-magnésien, et des ions sodium, potassium, calcium, sulfate et aluminium pour le ciment sulfo-alumineux. Les teneurs en ions hydroxyde et oxonium diffèrent aussi grandement d'une solution à l'autre, le pH pouvant varier de 4.4 à 12.2 selon le degré d'hydratation et le type de ciment considéré.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'influence du pH sur les constituants du piégeur et aux interactions qu'ils peuvent développer avec les différentes espèces ioniques présentes dans les solutions interstitielles des matériaux cimentaires. Cette étude est dans un premier temps effectuée sur les deux constituants du piégeur pris séparément, la nsutite et le carbonate d'argent, puis sur le piégeur élaboré industriellement. Pour ce faire, la nsutite, le carbonate d'argent puis le piégeur sont mis en contact avec des solutions représentatives de solutions interstitielles des ciments phospho-magnésien et sulfo-alumineux retenus dans le cadre de cette étude. Les phases solides et liquides sont caractérisées à l'équilibre. Les résultats ainsi acquis permettront de clarifier le comportement du piégeur en milieu cimentaire.

**OBJECTIFS DU CHAPITRE 4 :**

- Décrire le comportement de la nsutite sur la gamme de pH d'intérêt et dans des solutions représentatives de solutions interstitielles simplifiées.
- Décrire le comportement du carbonate d'argent dans les différentes solutions étudiées.
- Etudier les interactions entre le piégeur et des solutions interstitielles simplifiées de pâtes de ciment sulfo-alumineux et phospho-magnésien.

## 1. Description du comportement de la nsutite en solution aqueuse

Les différentes variétés allotropiques du dioxyde de manganèse sont extrêmement peu solubles dans l'eau pure (Tableau IV. 3).

**Tableau IV. 3 : Formules chimiques et produits de solubilité des principaux minéraux impliqués dans l'érosion des roches avec du manganèse ([236] et références associées)**

Mineral name and chemical formula	Solubility products at 25 °C (for $a_{H_2O} = 1$ )	References
Pyrolusite $Mn^{IV}O_2$	$\log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + 0.5 \log f_{O_2} = 0.02$	Bricker (1965)
Lithiophorite $Al_2Mn_3^{IV}O_9 \cdot 3H_2O$	$3 \log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + 2 \log[Al^{3+}]/[H^+]^3 + \frac{3}{2} \log f_{O_2} = 15.5$	This paper
Nsutite $Mn^{IV}_x Mn^{III}_y O_{2-x-y} (OH)_y$	$\log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + [(2-y)/4] \log f_{O_2} = 0.02 + 0.17y^*$ $= 0.02 + 4.55y^\dagger$	This paper
Cryptomelane $K_x Mn_{4-x}^{IV} Mn^{III}_x O_{16}$	$8 \log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + x \log[K^+]/[H^+] + (4-x/4) \log f_{O_2} = 0.16 + 3.17x^*$ $= 0.16 + 7.55x^\dagger$	This paper
Birnessite $Mn^{IV}_5 Mn^{III}_3 O_{13} \cdot 5H_2O$	$7 \log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + 3 \log f_{O_2} = 0.48^*$ $= 9.24^\dagger$	This paper
Manganite $Mn^{IV}OOH$	$\log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + 0.25 \log f_{O_2} = 4.57$	Bricker (1965)
Rhodochrosite $Mn^{II}CO_3$	$\log[Mn^{2+}]/[H^+]^2 + \log f_{CO_2} = 7.62$	Helgeson et al. (1978)
Gibbsite $Al(OH)_3$	$\log[Al^{3+}]/[H^+]^3 = 8.205$	Fritz and Tardy (1973)
Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$2 \log[Al^{3+}]/[H^+]^3 + 2 \log[H_4SiO_4] = 7.41$	Fritz and Tardy (1973)

\* and † Values of log K determined for the largest and the smallest stability fields in Fig. 5, respectively.

L'étude bibliographique qui a été menée a toutefois permis de mettre en évidence que ces faibles valeurs de solubilité dans l'eau pure ne peuvent pas permettre de considérer ces composés comme inertes en solution aqueuse. En effet, de nombreux travaux décrivent une forte augmentation des valeurs de solubilité lorsque le pH de la phase aqueuse suspendante diminue [237] mais aussi la sorption d'espèces cationiques ([237 – 241]) et anioniques ([166 – 168]).

La sorption de différentes espèces ioniques traduit une réactivité de surface du dioxyde de manganèse. En effet, plusieurs articles montrent le caractère amphotère des groupements Mn-OH issus de l'hydroxylation de la surface du  $MnO_2$  (R. IV. 1). Leur réactivité peut être décrite par les réactions R. IV. 2 et R. IV. 3.



Il résulte de cette réactivité acido-basique des groupements hydroxylés de la surface du dioxyde de manganèse une charge de surface, dépendante du pH, qui rend possible la sorption d'un certain nombre d'espèces ioniques. La figure suivante (Figure IV. 1) illustre cette réactivité de surface et la sorption d'espèces ioniques qui en résulte lorsque du  $\beta\text{-MnO}_2$  est mis en contact avec des solutions de phosphate.

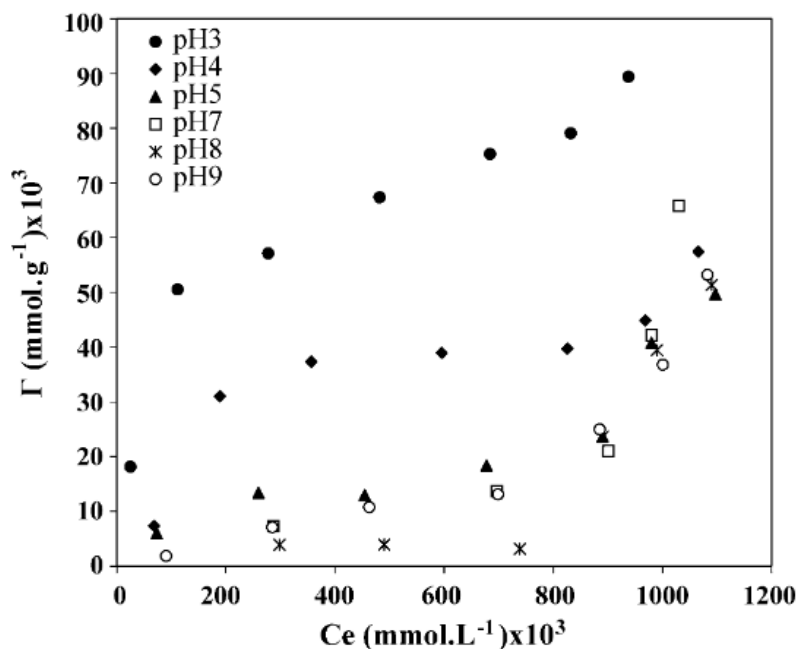


Figure IV. 1 : Isothermes de sorption des ions phosphate à la surface du  $\beta\text{-MnO}_2$  à 25°C ( $\Gamma$  désigne la concentration d'ions phosphate dans le solide) [166]

La Figure IV. 2 montre l'évolution de la charge de surface d'un échantillon de  $\delta\text{-MnO}_2$  en fonction du pH de la solution. La charge de surface est nulle lorsque le pH correspond au point de charge nulle (PZC, PZC  $\sim 2.3$  pour le  $\delta\text{-MnO}_2$  (Figure IV. 2)). Pour des pH supérieurs, la charge de surface du  $\delta\text{-MnO}_2$  devient alors négative.

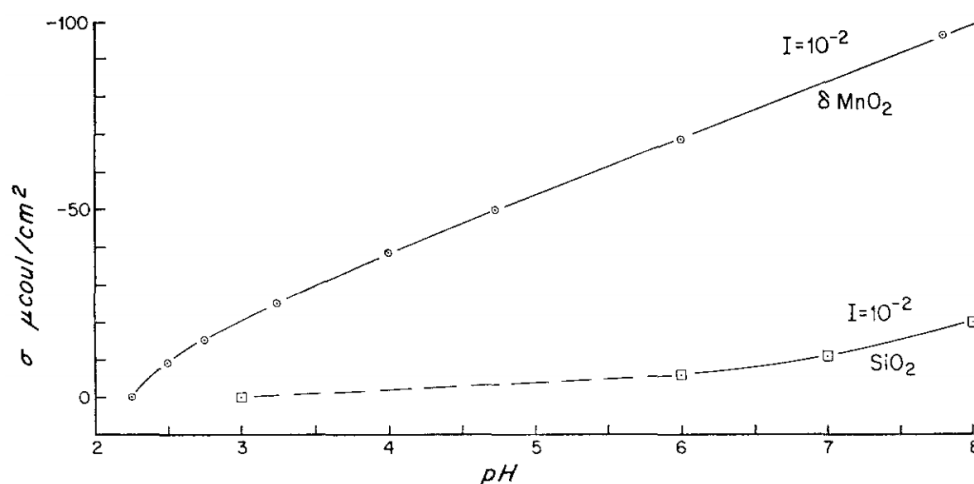


Figure IV. 2 : Evolution de la charge de surface du  $\delta\text{-MnO}_2$  et du  $\text{SiO}_2$  en fonction du pH de la solution [237]

Les données concernant la réactivité de surface de la nsutite sont bien moins abondantes dans la littérature. Dans cette première partie, nous nous focaliserons donc sur le comportement de la nsutite et tenterons de décrire sa chimie de surface. Les interactions en résultant avec les différentes espèces ioniques présentes dans des solutions interstitielles

simplifiées de pâtes de ciment sulfo-alumineux et phospho-magnésien seront ensuite présentées.

## 1.1. Etude de la chimie de surface de la nsutite

### 1.1.1. Mise en évidence de la réactivité de surface de la nsutite

La réactivité de la surface de la nsutite peut être facilement mise en évidence lors du dosage d'une suspension de nsutite dans de l'eau ultra-pure par une solution de soude (annexe D.1). Il est à noter que la nsutite utilisée ( $\text{Mn(IV)O}_2$  precipitated active for synthesis – Merck 8.05958.1000) est le réactif utilisé pour la fabrication du piègeur. Les distributions granulaires de la nsutite ( $d_{10} = 8.6 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 20.9 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 46.3 \mu\text{m}$ ) et du piègeur ( $d_{10} = 6.3 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 20.4 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 43.7 \mu\text{m}$ ) sont donc très proches.

Sur la Figure IV. 3, la courbe noire représente l'augmentation de pH attendue lors d'un ajout d'hydroxyde de sodium à la suspension de nsutite si celle-ci est inerte. Les points rouges représentent l'évolution de pH mesurée expérimentalement.

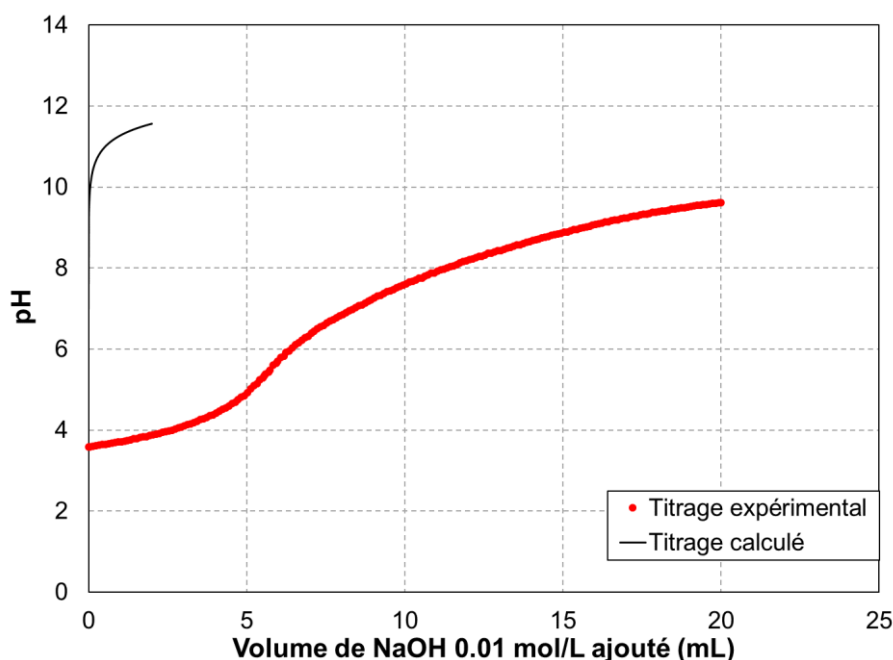


Figure IV. 3 : Dosage d'une suspension de nsutite/eau ultra-pure par de la soude à 10 mmol/L ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ , masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400 \text{ mg}$ )

Plusieurs processus pourraient être à l'origine de cet écart :

- une solubilisation de la nsutite ;
- la précipitation de phases secondaires ;
- une hydroxylation de la surface de la nsutite.

Dans le cas de la nsutite, la solubilité est constante sur la gamme de pH étudiée et la précipitation de phases secondaires n'est pas observée et difficilement envisageable. Cet écart traduit donc l'hydroxylation de la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , tel que décrit dans la littérature par l'équation de réaction R. IV. 1 pour d'autres variétés allotropiques.

Afin de parvenir à la description de la spéciation de la surface de la nsutite, le dosage présenté sur la Figure IV. 3 a été simulé, en considérant l'existence d'un type de sites amphotères à la surface de la nsutite.

### 1.1.2. Description de la spéciation de la surface de la nsutite par un modèle à un site amphotère

L'objectif du travail de simulation est de parvenir à une description de la spéciation de la surface de la nsutite permettant d'évaluer les potentielles interactions avec les espèces ioniques de la phase suspendante.

D'une façon générale, un modèle d'adsorption se compose d'un modèle de site et d'un modèle électrostatique. En effet, du fait de la différence de potentiel régnant entre le cœur de la solution et la surface, l'enthalpie libre d'adsorption d'un ion sur une surface chargée ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) peut être décomposée en un terme d'adsorption intrinsèque et un terme coulombien [242].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{int} + \Delta G^{\circ}_{coul} \quad \text{Eq. IV. 1}$$

A l'énergie intrinsèque d'adsorption mise en jeu lors d'une sorption sur une surface non chargée s'ajoute une composante électrostatique lorsque la surface est chargée. Cette composante représente alors le travail nécessaire pour amener un ion du cœur de la solution jusqu'à la surface, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour surmonter le gradient de potentiel qui règne au voisinage de la surface [243].

L'enthalpie libre intrinsèque ( $\Delta G^{\circ}_{int}$ ) est obtenue à partir de la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre correspondant à la sorption :

$$\Delta G^{\circ}_{int} = -R.T.ln K_{int} \quad \text{Eq. IV. 2}$$

L'enthalpie libre coulombienne ( $\Delta G^{\circ}_{coul}$ ) dépend quant à elle du potentiel de surface  $\Psi$  :

$$\Delta G^{\circ}_{coul} = -R.T.ln K_{coul} = \Delta z.F.\Psi \quad \text{Eq. IV. 3}$$

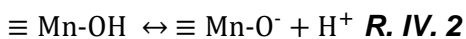
Où  $\Delta z$  est la variation de charge à l'interface par rapport à la réaction d'adsorption,  $F$  la constante de Faraday (96 480 C.mol<sup>-1</sup>) et  $\Psi$  le potentiel du plan situé à l'interface solide-liquide où se produit la réaction.

Ainsi, pour l'équilibre  $\equiv S - OH \leftrightarrow \equiv S - O^- + H^+$  traduisant la déprotonation de groupements hydroxyle en surface d'un substrat  $S$ , il est possible de définir une constante apparente :

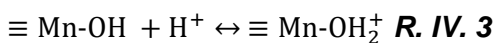
$$K_{app} = \frac{[\equiv S - O^-](H^+)}{[\equiv S - OH]} \cdot \exp\left(\frac{\Delta z.F.\Psi}{RT}\right) \quad \text{Eq. IV. 4}$$

Le terme  $\frac{[\equiv S - O^-](H^+)}{[\equiv S - OH]}$  représente la constante intrinsèque  $K_{int}$ , tandis que le terme  $\exp\left(\frac{\Delta z.F.\Psi}{RT}\right)$  rend compte de la contribution électrostatique.

La simulation du dosage présenté dans la Figure IV. 3 a été effectuée à l'aide du logiciel de simulation thermodynamique CHESS et de la base de données en annexe C. Pour parvenir à une simulation de la réactivité de la surface de la nsutite, cette base de données a dû être complétée par la réaction d'un site de surface. Comme mentionné précédemment, le groupement hydroxylé à la surface de la nsutite est supposé amphotère. La prise en compte de cette réactivité de surface dans la simulation se traduit donc par l'introduction de deux équations de réaction dans la base de données thermodynamiques, R. IV. 2 et R. IV. 3, exprimées dans le formalisme du code de calcul CHESS, et des deux constantes de formation intrinsèques associées  $K^0_1$  et  $K^0_2$  (Eq. IV. 5, Eq. IV. 6).



$$K^0_{f1} = \frac{[\equiv Mn-O^-](H^+)}{[\equiv Mn-OH]} \quad \text{Eq. IV. 5}$$



$$K^0_{f2} = \frac{[\equiv Mn-OH](H^+)}{[\equiv Mn-OH_2^+]} \quad \text{Eq. IV. 6}$$

Où [ ] représente la concentration des espèces adsorbées sur le solide ou en solution et ( ) l'activité des espèces en solution

$$\text{Ainsi, } \frac{K_{f1}^0}{K_{f2}^0} = \frac{[\equiv\text{Mn}-\text{O}^-] \cdot (\text{H}^+)^2}{[\equiv\text{Mn}-\text{OH}_2^+]}$$
**Eq. IV. 7**

L'introduction d'une réactivité d'un site amphotère conduit alors à quatre nouveaux paramètres :

- la surface spécifique de la nsutite ;
- les valeurs des constantes intrinsèques de formation  $K_{f1}^0$  et  $K_{f2}^0$
- la densité de sites  $M_{\text{tot}}$ .

La contribution électrostatique a quant à elle été décrite à l'aide du modèle de la couche diffuse [244](annexe D.2) qui présente l'avantage de la simplicité pour cette première approche de modélisation.

La surface spécifique de la nsutite a été déterminée expérimentalement, par adsorption d'azote et application de la méthode BET, elle est de 77 m<sup>2</sup>/g.

Les trois autres paramètres ont été ajustés. Pour ce faire, les trois suspensions de nsutite suivantes ont été élaborées à 25°C :

- T1 : 400 ± 2 mg de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en suspension dans 80 mL d'eau ([MnO<sub>2</sub>] = 5 g/L, T = 25°C)
- T2 : 400 ± 2 mg de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en suspension dans 160 mL d'eau ([MnO<sub>2</sub>] = 2.5 g/L, T = 25°C)
- T3 : 800 ± 2 mg de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en suspension dans 160 mL d'eau ([MnO<sub>2</sub>] = 5 g/L, T = 25°C)

Ces trois suspensions ont été dosées par une solution d'hydroxyde de sodium à 10 mmol/L, à 25°C.

Les courbes obtenues expérimentalement ont été modélisées par simulation thermodynamique et les trois paramètres ajustables  $K_{f1}^0$ ,  $K_{f2}^0$  et  $M_{\text{tot}}$ , ont été affinés à l'aide du logiciel Protofit [245]. Les courbes obtenues sont comparées aux résultats expérimentaux sur la Figure IV. 4. Les valeurs des paramètres affinés sont reportées dans le Tableau IV. 4.

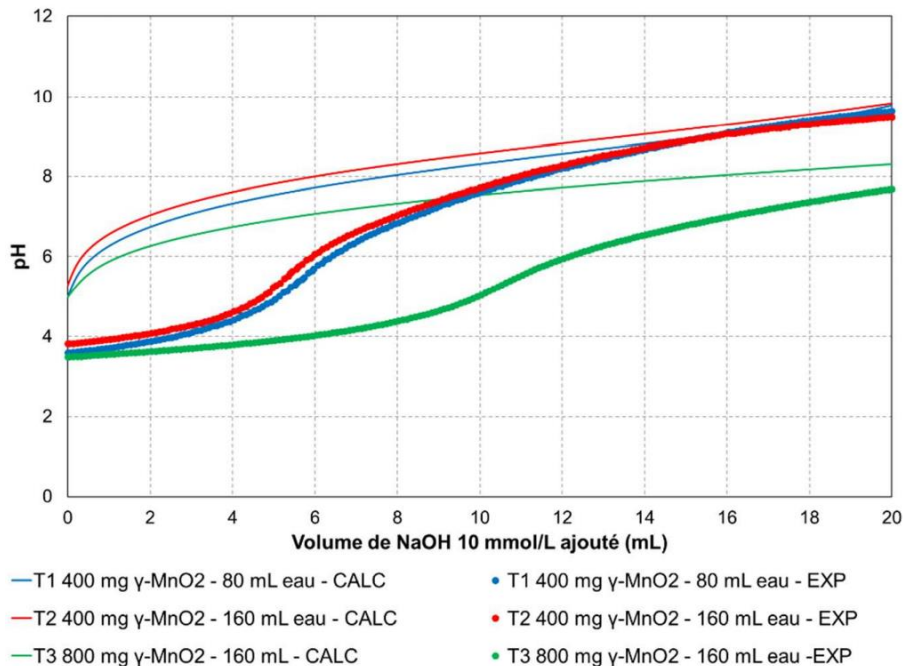


Figure IV. 4 : Simulation des courbes de titrage du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en utilisant le modèle à un site de surface avec 2 pKa et en affinant les constantes  $K_{f1}^0$ ,  $K_{f2}^0$  et  $M_{\text{tot}}$  à l'aide du logiciel Protofit [245]

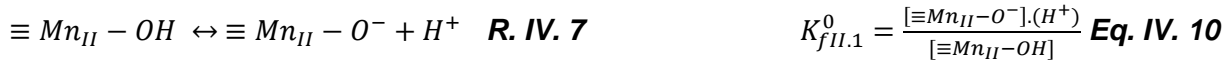
Tableau IV. 4 : Valeurs optimisées de  $K_{f1}^0$ ,  $K_{f2}^0$  et  $M_{tot}$  obtenues à l'aide du logiciel Protofit dans le cas de la simulation des courbes de titrages du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> par une solution de NaOH 10 mmol/L

Variable	Valeurs obtenues à l'aide du logiciel Protofit
$\log K_{f1}^0$	- 3.55 ± 0.18
$\log K_{f2}^0$	- 0.01 ± 0.00
$M_{tot}$	4.5 ± 0.23 $\mu\text{mol/m}^2$

Les courbes obtenues avec les valeurs optimisées décrivent très mal le titrage du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> comme le montre la Figure IV. 4. Dans le cadre de leurs travaux, Pretorius *et al.* [246] sont parvenus à la même incapacité à simuler leurs courbes de titrage en ne considérant qu'un seul site réactif à la surface du  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> utilisé dans leur étude. Pour parvenir à une description plus fidèle, ces auteurs ont dans un second temps introduit deux sites amphotères Mn-OH distincts et de réactivité différente à la surface du  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Une approche similaire a été mise en place pour décrire la spéciation et la réactivité de la surface de la nsutite.

### 1.1.3. Description de la spéciation de la surface de la nsutite par un modèle à deux sites amphotères

Cette description diffère de celle présentée ci-dessus par la prise en compte de deux sites hydroxylés Mn-OH distincts, nommés dans la suite Mn<sub>I</sub>-OH et Mn<sub>II</sub>-OH.



La réaction R. IV. 8 n'est pas observée dans la gamme de pH étudiée au cours de cette étude (pH compris entre 3 et 11). Ainsi l'introduction d'une réactivité de deux sites amphotères conduit dans notre gamme de pH à cinq nouveaux paramètres :

- la surface spécifique de la nsutite,
- les valeurs des constantes de formation  $K_{fI.1}^0$ ,  $K_{fI.2}^0$  et  $K_{fII.1}^0$ ,
- la densité de sites.

Le modèle de la double couche diffuse reste utilisé pour décrire la contribution électrostatique.

Les courbes de dosage des suspensions de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> par une solution de NaOH à 10 mmol/L ont été simulées à l'aide de la base de données thermodynamique ainsi établie. Les constantes caractéristiques de ce modèle ont été affinées à l'aide du logiciel Protofit [245]. Ces valeurs ont ensuite été introduites dans la base de données Chess (Tableau IV. 5). Les courbes obtenues sont comparées aux résultats expérimentaux sur la Figure IV. 5.



Tableau IV. 5 : Espèces ajoutées à la base de données dans le cadre de la simulation avec deux sites de surface pour le  $\gamma$ - $MnO_2$

Catégorie	Espèces	Constantes associées
Espèces minérales	Nsutite ( $\gamma$ - $MnO_2$ )	$pK_f = -4.00 \pm 0.08$ (25)
		Site $Mn_{II}$ -OH : Densité de site : $1.97 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ Site $Mn_{III}$ -OH : Densité de site : $3.92 \mu\text{mol}/\text{m}^2$
Sites de surface	$Mn_{II}-O^-$	$\log K_{fl,1}^0 = -4.19 \pm 0.08$ (25)
Sites de surface	$Mn_{II}-OH_2^+$	$\log K_{fl,2}^0 = +2.49 \pm 0.05$ (25)
Sites de surface	$Mn_{III}-O^-$	$\log K_{fl,1}^0 = +0.92 \pm 0.05$ (25)

Les courbes calculées sont en assez bon accord avec les courbes obtenues expérimentalement pour des pH compris entre 3 et 8. Lorsque le pH est supérieur à 8, une déviation plus marquée entre les courbes calculées et les courbes expérimentales est observée pour les titrages 1 et 2. Ainsi, le modèle ne semble plus être adéquat lorsque le pH est supérieur à 8. Une hypothèse pour expliquer cette déviation est l'adsorption des ions sodium ou une carbonatation de la solution.

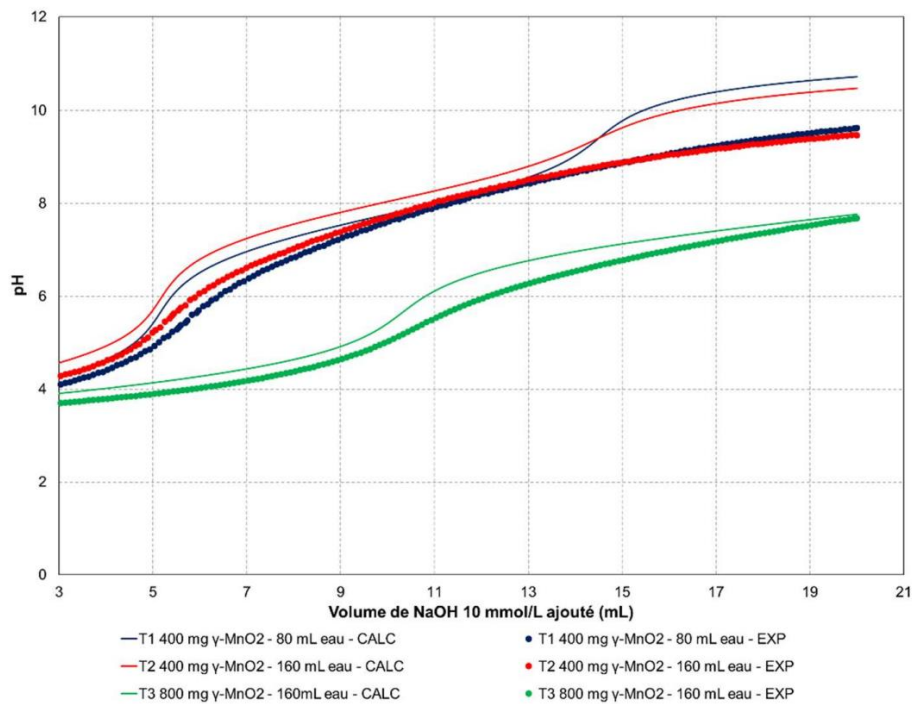


Figure IV. 5 : Simulation des courbes de titrages du  $\gamma$ - $MnO_2$  en utilisant le modèle à deux sites de surfaces

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'origine des deux types de sites de surface pour la nsutite. D'un point de vue structural, la nsutite est constituée d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite, entraînant la présence de tunnels  $1 \times 1$  et  $2 \times 1$  (Figure IV. 6). Galliez [7] a quantifié les taux de tunnels  $1 \times 1$  (pyrolusite) et  $2 \times 1$  (ramsdellite) dans un échantillon de nsutite provenant du même fournisseur que dans cette étude. Ces taux sont respectivement de 66% et 34%, soit un rapport  $\{\text{tunnels } 1 \times 1\} / \{\text{tunnels } 2 \times 1\}$  de 1.94, ce qui correspond approximativement au rapport (1.99) des densités de sites  $Mn_{III}$ -OH/ $Mn_{II}$ -OH déterminées par affinement des courbes de titrage. Les deux types de sites  $Mn_{II}$ -OH et  $Mn_{III}$ -OH pourraient ainsi être associés aux deux types de canaux. Une autre hypothèse, qui pourrait

être testée grâce à une analyse XPS de l'échantillon de nsutite, serait l'existence de manganèse aux degrés d'oxydation IV et III, qui pourrait générer des sites avec des pKa significativement différents.

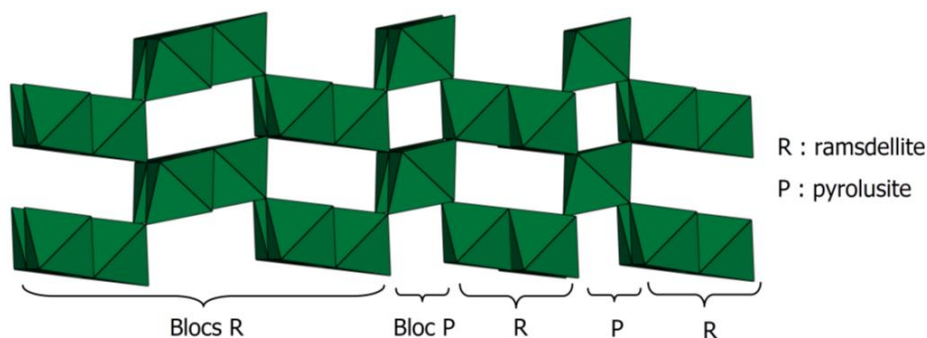


Figure IV. 6 : Structure non relaxée de la nsutite avec un assemblage arbitraire RRPRP [7]

#### 1.1.4. Description de la spéciation de surface de la nsutite et de la charge résultante en fonction du pH

A partir de la base de données thermodynamiques incluant le modèle de réactivité de surface à 2 sites précédemment défini, il est possible de calculer la répartition des différents sites de surface de la nsutite en fonction du pH de la phase suspendante (Figure IV. 7).

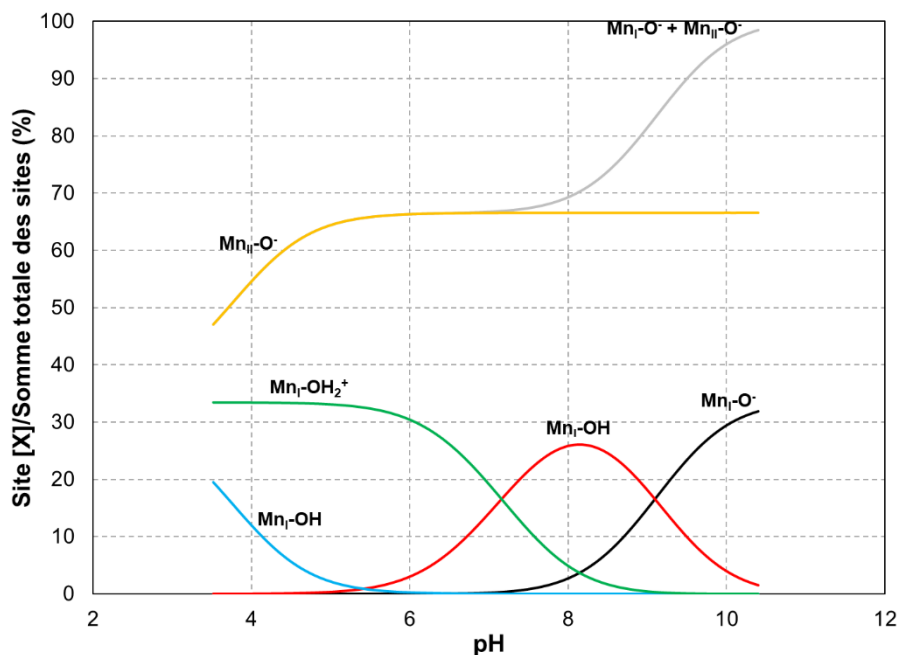


Figure IV. 7 : Evolution de la nature des sites de surface du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en fonction du pH

Cette spéciation est cohérente avec la spéciation du  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> proposée par Pretorius *et al.* [246] (Figure IV. 8) et met en évidence la coexistence de différents groupements chargés positivement ou négativement en fonction du pH.

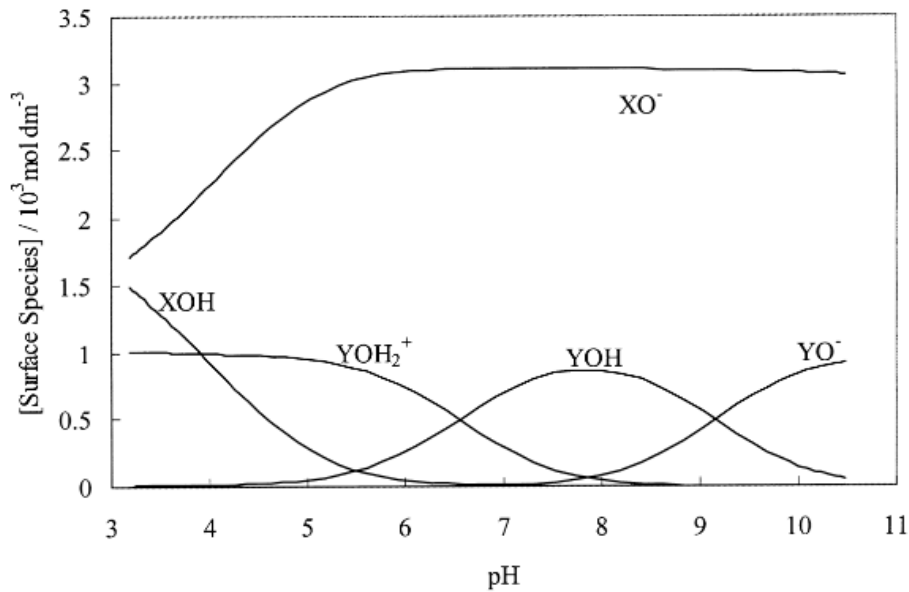


Figure IV. 8 : Spéciation de surface en fonction du pH, prédit par le modèle de protonation à deux sites de surface, pour le  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> [246]

A partir de la Figure IV. 7, il est possible de déterminer la nature des sites de surface de la nsutite à un pH donné. Celle-ci a été déterminée pour des pH de 4, 8 et 11, les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 6.

Tableau IV. 6 : Nature des sites de surface de la nsutite à des pH de 4, 8 et 11

pH de la phase aqueuse suspendante		
pH = 4	pH = 8	pH = 11
Mn <sub>II</sub> -O <sup>-</sup> = 55 %	70 % de groupements Mn-O <sup>-</sup> répartis de la façon suivante : Mn <sub>II</sub> -O <sup>-</sup> = 67 % Mn <sub>I</sub> -O <sup>-</sup> = 3 %	99 % de groupements Mn-O <sup>-</sup> répartis de la façon suivante : Mn <sub>II</sub> -O <sup>-</sup> = 67 % Mn <sub>I</sub> -O <sup>-</sup> = 32 %
Mn <sub>I</sub> -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> = 35 %	Mn <sub>I</sub> -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> = 5 %	Mn <sub>I</sub> -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> = 0 %
Mn <sub>II</sub> -OH = 10 %	Mn <sub>I</sub> -OH = 25 %	Mn <sub>I</sub> -OH = 1 %

Sur la base de cette spéciation, une densité de charge de surface peut être évaluée.

La densité de charge protonique nette sans sorption spécifique  $Q_H$  résulte des seuls équilibres acido-basiques. Elle est dépendante du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le solide est mis en contact. Elle peut être positive, nulle ou négative. Elle s'exprime selon l'équation suivante :

$$Q_H = F \cdot (\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = \frac{F}{A} \cdot ([\equiv Mn_I - OH_2^+] - ([\equiv Mn_I - O^-] + [\equiv Mn_{II} - O^-])) \quad \text{Eq. IV. 12}$$

Où F correspond à la constante de Faraday (96 490 C.mol<sup>-1</sup>), A à la surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), Q à la densité de charge (C.m<sup>-2</sup>),  $\Gamma$  à la densité de l'espèce sorbée (mol.m<sup>-2</sup>) et [ ] à la concentration en espèce de surface (mol.g<sup>-1</sup>).

Pour des pH compris entre 3 et 11, la charge de surface de la nsutite est d'autant plus négative que le pH de la suspension est élevé (Figure IV. 9). Elle varie ainsi entre -50  $\mu$ mol/g à pH 3 et -350  $\mu$ mol/g à pH 11, ce qui s'explique par la déprotonation progressive des sites Mn<sub>I</sub>-OH et Mn<sub>II</sub>-OH.

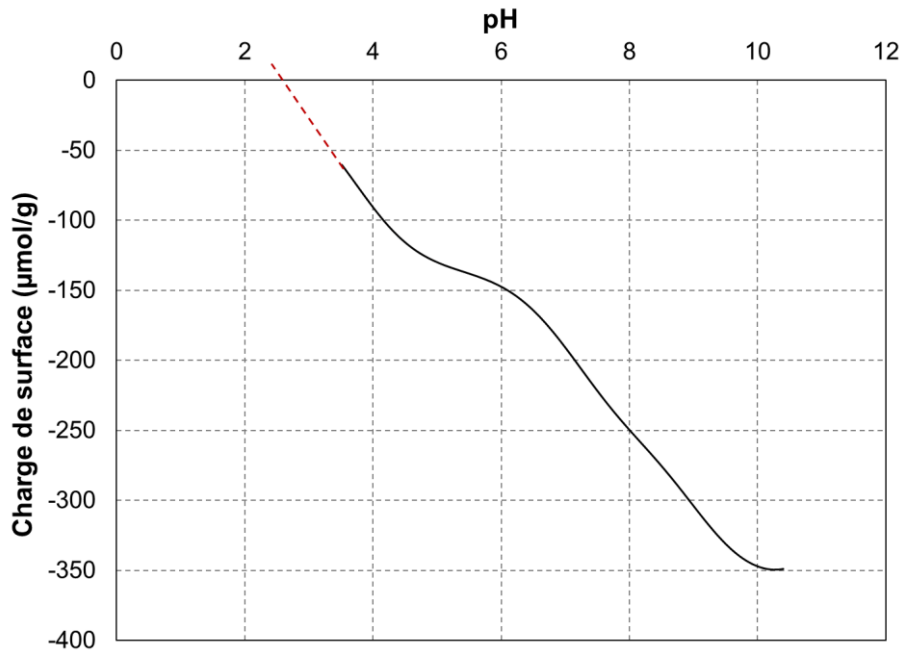


Figure IV. 9 : Evolution de la densité de charge protonique de surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  en fonction du pH

Au point de charge nulle, la charge de surface  $Q$  est nulle. L'extrapolation de la courbe de la charge de surface en fonction du pH (Figure IV. 9) conduit à un point de charge nulle de 2,6. Cette valeur est en bon accord avec les déterminations expérimentales directes du point de charge nulle présentées dans l'annexe D.3, ce qui conforte la pertinence du modèle à 2 sites établi dans ce travail.

L'existence d'une densité de charge de surface dépendante du pH rend possible la sorption d'espèces ioniques de la phase suspendante. Cet aspect est donc étudié et discuté dans la partie suivante de ce chapitre.

En résumé, le  $\gamma\text{-MnO}_2$  présente une réactivité de surface. La modélisation des courbes de titrages du  $\gamma\text{-MnO}_2$  par une solution de NaOH à 0.01 mol/L requiert la prise en compte de deux sites de surface de réactivité différente. Dans la gamme de pH étudiée (3 - 11), le premier type de sites de surface présente un caractère amphotère et peut s'ioniser selon les deux formes  $\text{Mn}_{\text{I}}\text{-OH}_2^+$  et  $\text{Mn}_{\text{I}}\text{-O}^-$ , tandis que le second type de sites s'ionise uniquement selon la forme  $\text{Mn}_{\text{II}}\text{-O}^-$ .

## 1.2. Description des interactions entre la nsutite et certains des ions présents dans les solutions interstitielles des pâtes de ciment étudiées

L'étude de la spéciation des sites de surface de la nsutite en fonction du pH, présentée ci-dessus, permet d'envisager les interactions possibles avec les ions présents dans les solutions interstitielles des pâtes de ciment étudiées.

En premier lieu, il a été montré que la charge protonique nette est négative sur la gamme de pH étudiée. Des interactions par sorption de cations sont donc facilement envisageables. Malgré cette densité de charge protonique négative, des groupements fonctionnels chargés positivement ( $\text{Mn}_{\text{I}}\text{-OH}_2^+$ ), neutres ( $\text{Mn}_{\text{I}}\text{-OH}$ ,  $\text{Mn}_{\text{II}}\text{-OH}$ ) ou chargés négativement ( $\text{Mn}_{\text{I}}\text{-O}^-$ ,  $\text{Mn}_{\text{II}}\text{-O}^-$ ) coexistent, leur répartition dépendant du pH de la phase suspendante. Il est donc possible d'envisager également des interactions entre cette surface et des anions.

Les interactions entre la surface et les principaux ions en solution sont étudiées dans la suite. Pour ce faire, de la nsutite est mise en contact avec des solutions contenant différents solutés à différentes valeurs de pH. Le tableau suivant (Tableau IV. 7) regroupe l'ensemble des conditions expérimentales étudiées. Le protocole expérimental mis en œuvre est détaillé dans l'annexe E.2.

**Tableau IV. 7 : Conditions expérimentales pour l'étude de la réactivité de la nsutite dans des milieux cimentaires simplifiés (V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)**

	Milieux étudiés	Concentrations étudiées	pH étudiés	Objectif des essais
1	solution de sulfate de calcium	0-15 mmol/L	8 et 11	Etudier l'interaction entre le $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> et les ions Ca <sup>2+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> lorsque la phase aqueuse suspendante a un pH de 8 (début de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux) ou 11 (hydratation plus avancée d'un ciment sulfo-alumineux).
2	solution de dihydrogénophosphate de potassium	0-25 mmol/L	4 et 8	Etudier l'interaction entre le $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> et les ions K <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> lorsque la phase aqueuse suspendante a un pH de 4 (début d'hydratation d'un ciment phospho-magnésien) ou 8 (hydratation plus avancée d'un ciment phospho-magnésien).
3	solution de nitrate de magnésium	0-25 mmol/L	4 et 8	Etudier l'interaction entre le $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> et les ions Mg <sup>2+</sup> et NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> lorsque la phase aqueuse suspendante a un pH de 4 (début d'hydratation d'un ciment phospho-magnésien) ou 8 (hydratation plus avancée d'un ciment phospho-magnésien).

### 1.2.1. Mise en évidence de la sorption de cations à la surface de la nsutite

Afin d'étudier la sorption de cations à la surface de la nsutite, 20 g de nsutite sont mis en contact à 25°C avec des volumes de 1 L de solution :

- de nitrate de magnésium,
- de dihydrogénophosphate de potassium,
- de sulfate de calcium.

Les suspensions, dont le pH est ajusté à une valeur de 8 par ajout d'hydroxyde de sodium, sont maintenues sous agitation jusqu'à l'équilibre. Les temps de mise en contact des différents systèmes étudiés (nsutite/CaSO<sub>4</sub>, nsutite/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et nsutite/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) ont été définis au cours d'une étude préliminaire permettant de définir le temps nécessaire au système pour atteindre l'équilibre (cf. annexe E.1). Après cette phase de maintien en suspension, la fraction solide est séparée de la fraction liquide par filtration sur Büchner. La composition de la solution ainsi récoltée est déterminée par pH-métrie, ICP-AES et chromatographie ionique selon des méthodes présentées en annexe B.1.

Sur la Figure IV. 10, la concentration finale en cations considérés est tracée en fonction de la concentration initialement introduite.

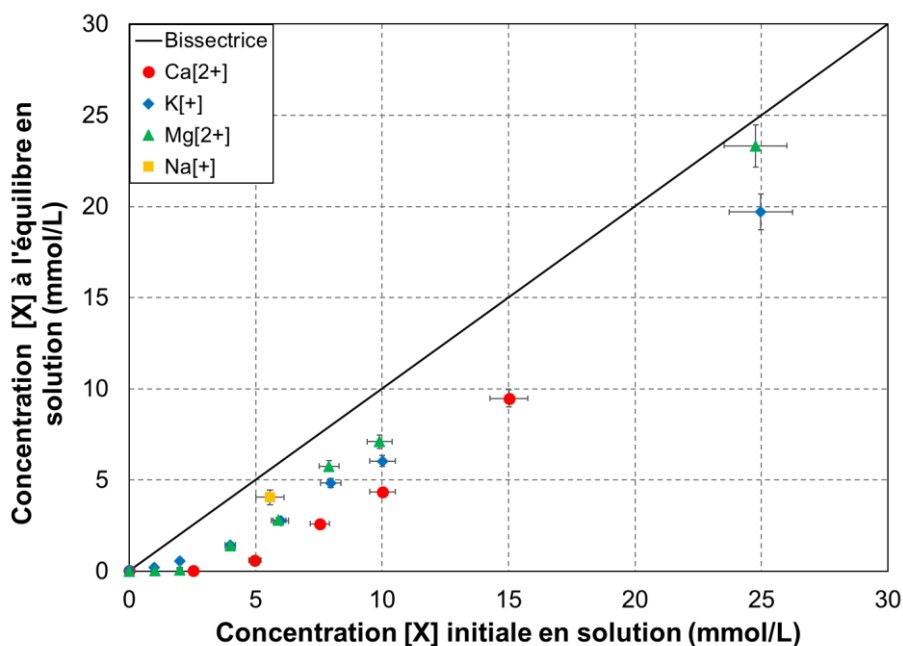


Figure IV. 10 : Réactivité du  $\gamma\text{-MnO}_2$  vis-à-vis de différents cations lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 8 ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400$  mg,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

L'intégralité des espèces cationiques initialement introduite dans le système n'est pas retrouvée dans la phase aqueuse après le maintien sous agitation. Ces espèces cationiques sont par conséquent retenues par le solide. Aucune précipitation de phase secondaire n'a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Un processus de sorption de ces espèces à la surface de la nsutite peut donc être envisagé.

Les ions calcium et magnésium présentent une forte affinité pour la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ . En effet, lorsque la concentration initiale en solution des ions magnésium ou calcium est inférieure à 5 mmol/L, la concentration finale de ces ions en solution est inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse, signifiant qu'ils se retrouvent en quasi-totalité dans le solide à l'équilibre.

La Figure IV. 11 présente les isothermes de sorption des différents cations. Dans cette représentation, la concentration d'espèces cationiques contenues dans la fraction solide à l'équilibre (calculée par bilan de matière à partir des concentrations initiale et finale en solution) est tracée en fonction de la concentration d'espèces cationiques présentes dans la fraction liquide à l'équilibre.

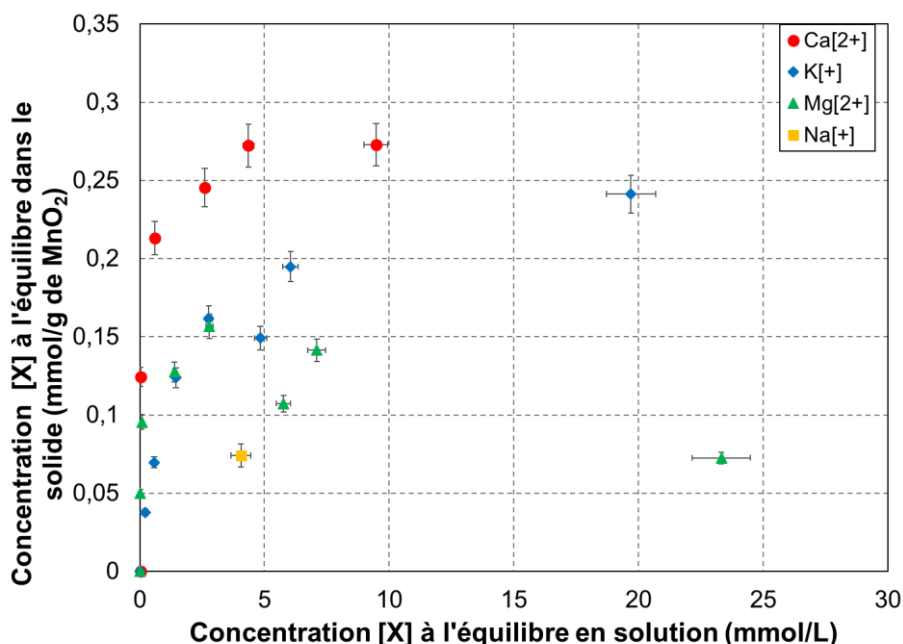


Figure IV. 11 : Isothermes de sorption des ions calcium, potassium, magnésium, sodium à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  à un pH d'équilibre de 8 ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400$  mg,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

L'isotherme de sorption des ions calcium présente un plateau à 0,27 mmol d'ions calcium sorbés par gramme de nsutite. Ce plateau laisse supposer que la surface de la nsutite est saturée en ions calcium pour cette valeur de pH.

Dans la partie précédente, il a été mis en évidence que la valeur de pH de la phase suspendante gouverne la densité de charge protonique de la nsutite. Dans tous les essais présentés ci-dessus, cette valeur de pH a été ajustée à 8. L'hypothèse d'une charge protonique équivalente dans tous ces systèmes peut donc être émise. De ce fait, les différents cations peuvent être classés en fonction de leur affinité pour la surface. C'est le calcium qui possède l'affinité la plus forte. A faible concentration, l'affinité du magnésium semble supérieure à celle du potassium, ce résultat s'inversant pour les fortes concentrations. L'allure « en cloche » de l'isotherme de sorption du magnésium est toutefois surprenante et il conviendrait de confirmer les données relatives à ce cation.

L'influence du pH sur la sorption des cations est investiguée dans un second temps. Pour cela, la nsutite est mise en contact dans des solutions de sulfate de calcium, de nitrate de magnésium et de dihydrogénophosphate de potassium. Le pH des suspensions ainsi obtenues est alors d'environ 2,5. Le pH de la phase suspendante est par la suite ajusté à 4 et 11 par ajout d'un faible volume d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Sur la Figure IV. 12, la concentration finale en cations considérés est tracée en fonction de la concentration initialement introduite à un pH de solution suspendante égal à 4.



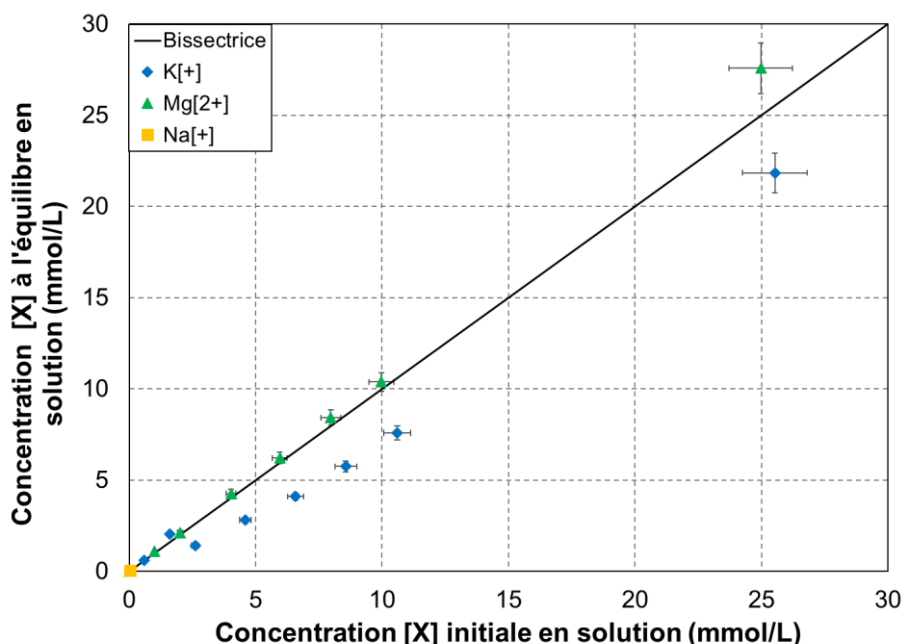


Figure IV. 12 : Réactivité du  $\gamma\text{-MnO}_2$  vis-à-vis de différents ions lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 4 ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ , masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

L'intégralité des ions magnésium introduite dans le système est retrouvée en solution à l'équilibre. Ce n'est pas le cas pour les ions potassium. Aucune précipitation de phase secondaire n'étant détectée par diffraction des rayons X, un processus de sorption des ions potassium à la surface de la nsutite peut être envisagé.

La Figure IV. 13 compare les isothermes de sorption des ions potassium à des pH d'équilibre de 4 et 8. Les ions potassium présente une affinité plus grande pour la nsutite à pH 8 qu'à pH 4, ce qui peut s'expliquer par le fait que lorsque le pH augmente de 4 à 8, la proportion de sites ionisés sous forme  $\text{Mn-O}^-$  augmente de 55% à 70%.

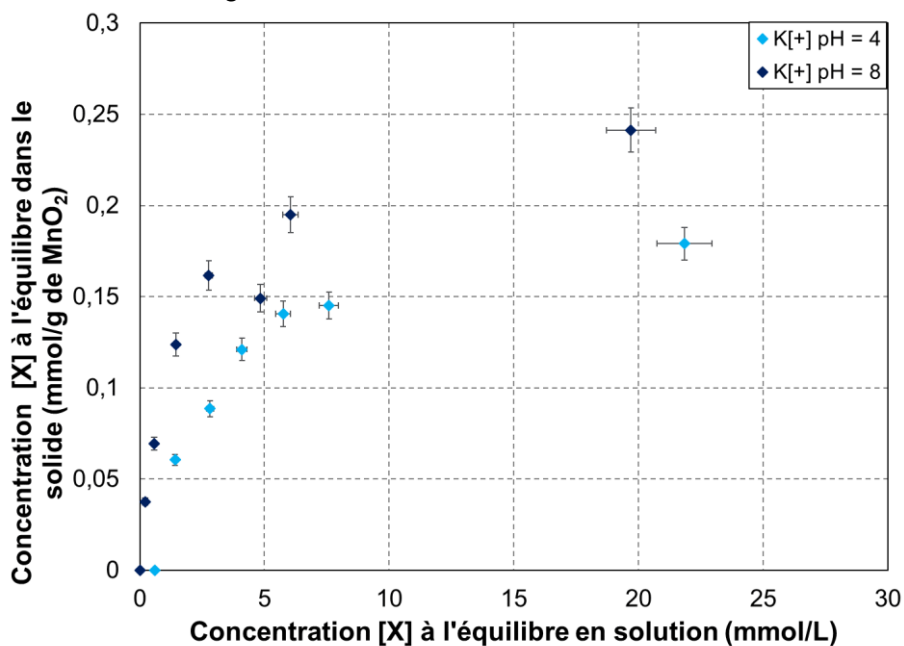


Figure IV. 13 : Isothermes de sorption des ions potassium à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  à des pH d'équilibre de 4 et 8 ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ , masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

La réactivité de la nsutite vis-à-vis des ions calcium a été étudiée à un pH de solution suspendante de 11. L'intégralité des ions calcium introduite dans le système n'est pas retrouvée en solution à l'équilibre (Figure IV. 14). Aucune phase ne précipitant, les ions calcium sont donc adsorbés à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Les isothermes de sorption des ions calcium à des pH d'équilibre de 8 et 11 sont représentés sur la Figure IV. 15. La forte affinité des ions calcium pour la surface de la nsutite, déjà observée à pH 8, est confirmée à pH 11. Par ailleurs, la quantité de calcium fixée à saturation de la surface est plus élevée à pH 11 qu'à pH 8. Ce résultat est cohérent avec l'évolution de la charge protonique de surface qui devient plus négative lorsque le pH augmente (charge de surface de  $-250 \mu\text{mol/g}$  à pH 8 et  $-350 \mu\text{mol/g}$  à pH 11) et permet donc l'adsorption de plus de cations.

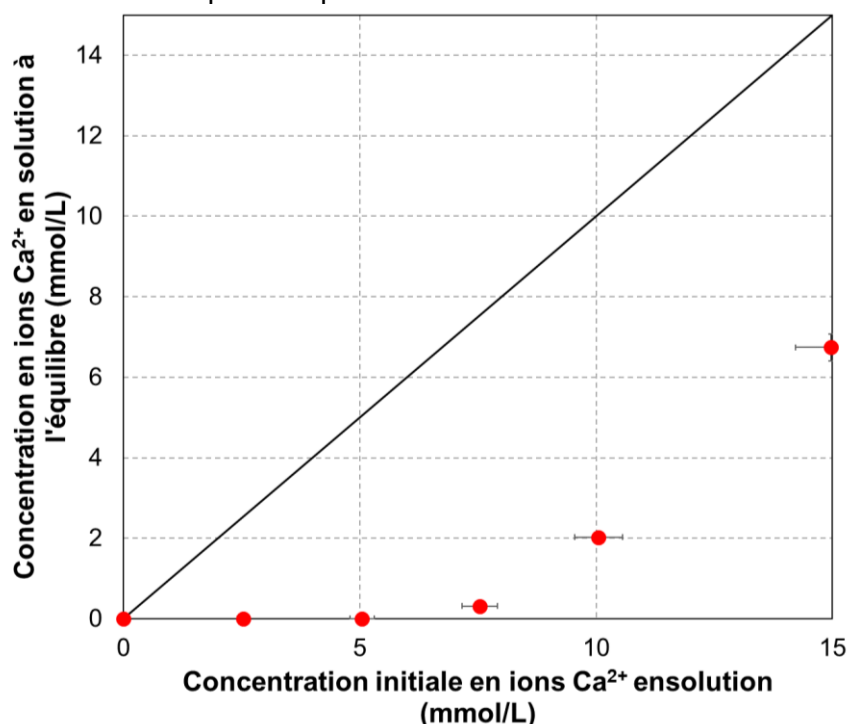


Figure IV. 14 : Réactivité du  $\gamma\text{-MnO}_2$  vis-à-vis du calcium lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 11 ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ ,  $V = 20\text{mL}$ , masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

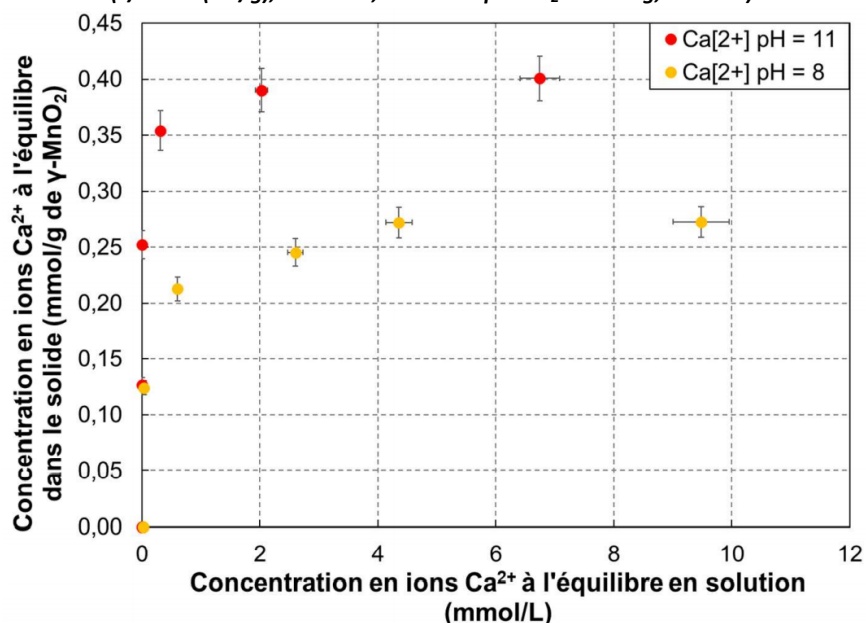


Figure IV. 15 : Isothermes de sorption des ions calcium à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  à des pH d'équilibre de 8 et 11 ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ , masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Ce phénomène de sorption d'espèces cationiques a une influence directe sur la densité de charge nette à la surface de la nsutite. La densité de charge protonique nette avec adsorption spécifique  $Q_P$  peut être définie suivant l'Eq. IV. 13.

$$Q_P = Q_0 + Q_H + Q_{os} + Q_{is} \quad \text{Eq. IV. 13}$$

Où  $Q_0$  est la charge de structure permanente,  $Q_H$  la charge protonique nette sans sorption spécifique (cf. §1.1.4),  $Q_{is}$  la charge apportée par les complexes de sphère interne et  $Q_{os}$  la charge apportée par les complexes de sphères externe.

La charge de structure permanente est négligeable dans le cas des oxydes comme la nsutite. L'équation Eq. IV. 13 peut donc s'écrire :

$$Q_P = Q_H + Q_{os} + Q_{is} = F \cdot (\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \Sigma(z_C \cdot \Gamma_{cations}) + \Sigma(z_A \cdot \Gamma_{anions})) \quad \text{Eq. IV. 14}$$

où  $F$  représente la constante de Faraday ( $96\,490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Gamma_H$ ,  $\Gamma_{OH}$ ,  $\Gamma_{cations}$ ,  $\Gamma_{anions}$  les densités des ions oxonium, hydroxyde, des cations et des anions sorbés respectivement et  $z_C$ ,  $z_A$  les charges des espèces cationiques et anioniques sorbées respectivement.

La densité protonique de charge nette sans adsorption spécifique étant négative pour la nsutite sur la gamme de pH étudiée (3-11), l'adsorption d'anions à la surface de la nsutite est supposée dans un premier temps négligeable et la densité protonique de charge nette avec adsorption spécifique est calculée en ne considérant que l'adsorption de cations.

Dans le cas de la sorption des ions calcium à un pH d'équilibre de 8, un plateau est observé lors de la sorption de  $270 \mu\text{mol}$  d'ions calcium par gramme de nsutite (cf. Figure IV. 15). Cette sorption correspond à l'apport d'une charge de  $+540 \mu\text{mol/g}$  à la surface de la nsutite. A un tel pH, la charge protonique nette sans sorption spécifique de surface de la nsutite est de  $-250 \mu\text{mol/g}$ . La densité protonique de charge nette avec adsorption spécifique du calcium devient donc positive ( $+290 \mu\text{mol/g}$ ).

Des calculs similaires ont été réalisés pour les différents systèmes étudiés (Tableau IV. 8). Il apparaît que suite à la sorption de cations, la densité protonique de charge nette avec adsorption spécifique de la nsutite est nulle ou positive, ce qui permet l'adsorption d'anions à sa surface.

Tableau IV. 8 : Détermination de la densité protonique de charge nette avec adsorption spécifique de cations à la surface de la nsutite en fonction du pH et du milieu dans laquelle elle est introduite

		pH = 4	pH = 8	pH = 11
<b>Charge protonique nette sans sorption spécifique de la surface de la nsutite</b>		<b>-90 <math>\mu\text{mol/g}</math></b>	<b>-250 <math>\mu\text{mol/g}</math></b>	<b>-350 <math>\mu\text{mol/g}</math></b>
<b>Nsutite/CaSO<sub>4</sub></b>	Sorption d'ions Ca <sup>2+</sup>	/	270 $\mu\text{mol/g}$	400 $\mu\text{mol/g}$
	Densité de charge nette avec adsorption spécifique du calcium	/	+ 290 $\mu\text{mol/g}$	+ 550 $\mu\text{mol/g}$
<b>Nsutite/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	Sorption d'ions K <sup>+</sup>	180 $\mu\text{mol/g}$ (pour [KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] = 25 mM)	250 $\mu\text{mol/g}$ (pour [KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] = 25 mM)	/
	Densité de charge nette avec adsorption spécifique du potassium	+ 90 $\mu\text{mol/g}$	0	/
<b>Nsutite/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Sorption d'ions Mg <sup>2+</sup>	/	150 $\mu\text{mol/g}$ (pour [Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] = 6 mM)	/
	Densité de charge nette avec adsorption spécifique du magnésium	/	+ 50 $\mu\text{mol/g}$	/

En résumé, les ions calcium, magnésium et potassium s'adsorbent à la surface de la nsutite lorsque celle-ci est mise en contact dans une solution contenant ces ions. A pH 8, c'est le calcium qui possède l'affinité la plus forte pour la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ . L'augmentation du pH du milieu, en augmentant la charge négative de la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , tend à augmenter sa capacité de sorption des cations.

La sorption de cations engendre une modification de la densité de charge nette de surface de la nsutite, qui peut devenir nulle ou positive et permettre la sorption d'anions.

### 1.2.2. Mise en évidence de la sorption d'anions à la surface de la nsutite

Lors des expériences décrites dans le paragraphe précédent, la concentration des anions en solution (sulfates, nitrates, hydrogénophosphates) a été déterminée en complément de celle des cations avant et après équilibrage avec la nsutite. La Figure IV. 16 présente les résultats obtenus à pH 8.

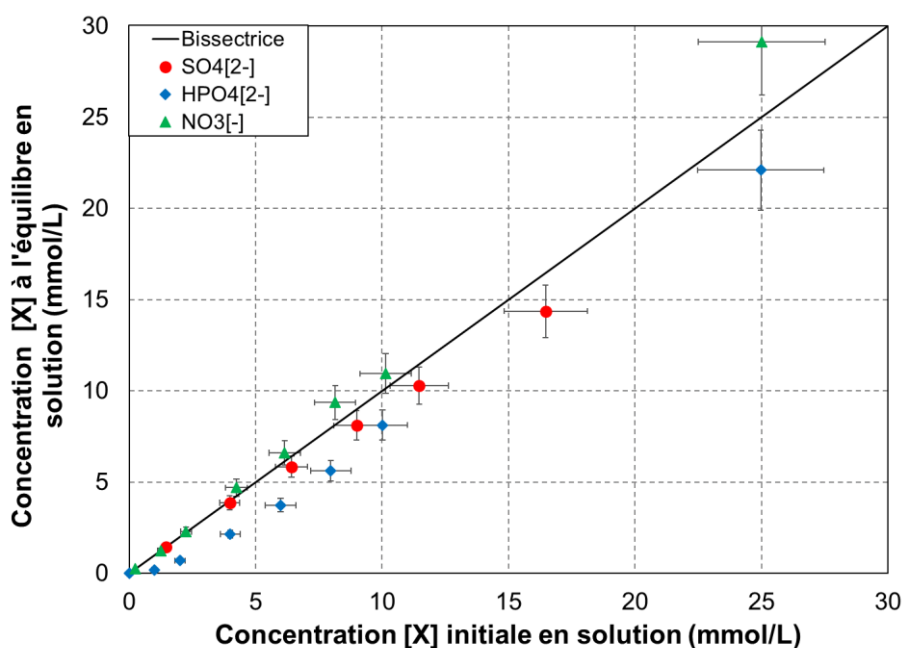


Figure IV. 16 : Réactivité du  $\gamma\text{-MnO}_2$  vis-à-vis de différents anions lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 8 ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400$  mg,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Sur la Figure IV. 16, il est mis en évidence que les ions nitrate initialement introduits par dissolution de nitrate de magnésium sont intégralement retrouvés dans la solution après la phase de mise en contact. En revanche, une rétention par la phase solide semble avoir lieu pour les ions hydrogénophosphate et, dans une moindre mesure, pour les ions sulfate.

Les isothermes de sorption correspondantes sont tracées sur la Figure IV. 17 et sur la Figure IV. 18, puis comparées à celles obtenues pour des systèmes similaires, mais dont le pH a été ajusté à 4 ou 11.

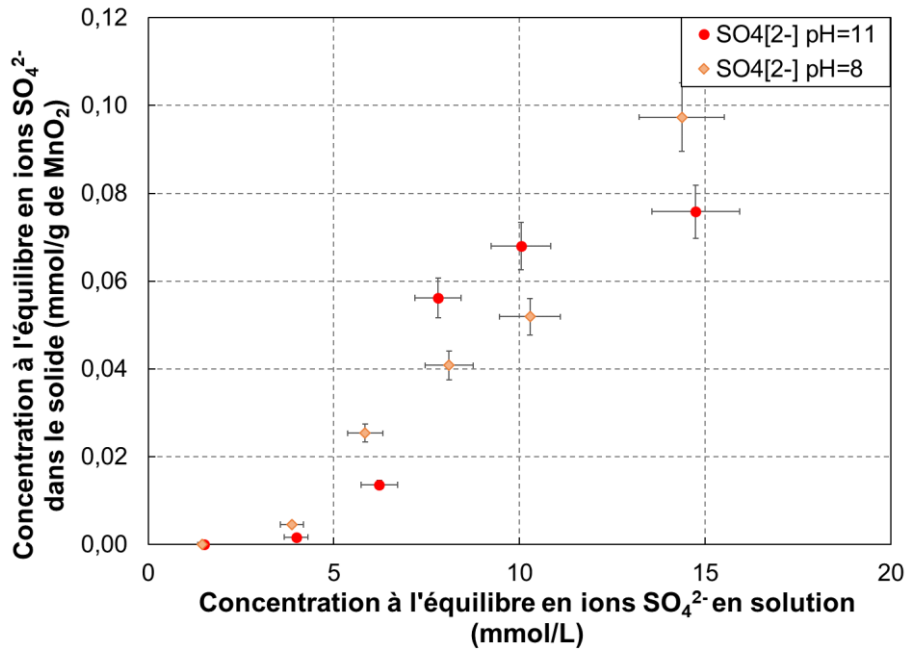


Figure IV. 17 : Isothermes de sorption des ions sulfate à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  à des pH d'équilibre de 8 et 11 ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400$  mg,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

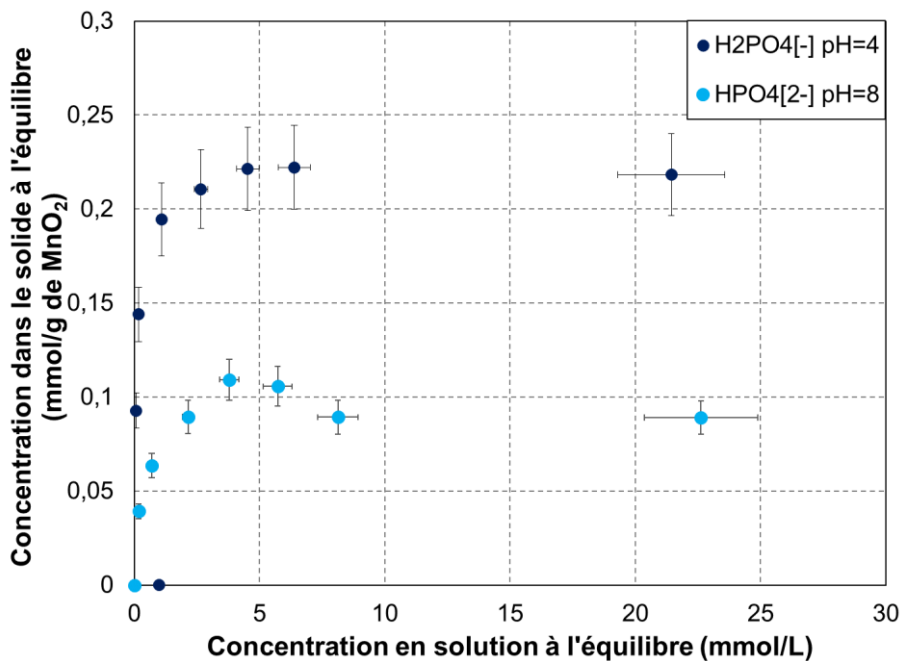


Figure IV. 18 : Isothermes de sorption des ions dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  à des pH d'équilibre de 4 et 8 respectivement ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de  $\gamma\text{-MnO}_2 = 400$  mg,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Dans le cas du système contenant des ions sulfate, introduits sous forme de sulfate de calcium, une faible sorption des ions sulfate est observée dans les systèmes dont le pH a été ajusté à 8 et à 11. Il est à noter que le profil de l'isotherme est complètement différent de celui des isothermes de sorption des ions dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate.

La spéciation du phosphore en fonction du pH est rappelée sur la Figure IV. 19. Le phosphore est principalement sous forme de dihydrogénophosphate à pH 4 et de monohydrogénophosphate à pH 8. Ces ions présentent une sorption à pH 4 et pH 8 respectivement. Un plateau sur la quantité d'ions retenus par le solide est clairement identifié dans les deux cas. Les valeurs au plateau, qui représentent la capacité de sorption de la nsutite, sont égales à 0.10 et 0.22 mmol/g de  $\gamma\text{-MnO}_2$  pour des pH de 8 et 4 respectivement.

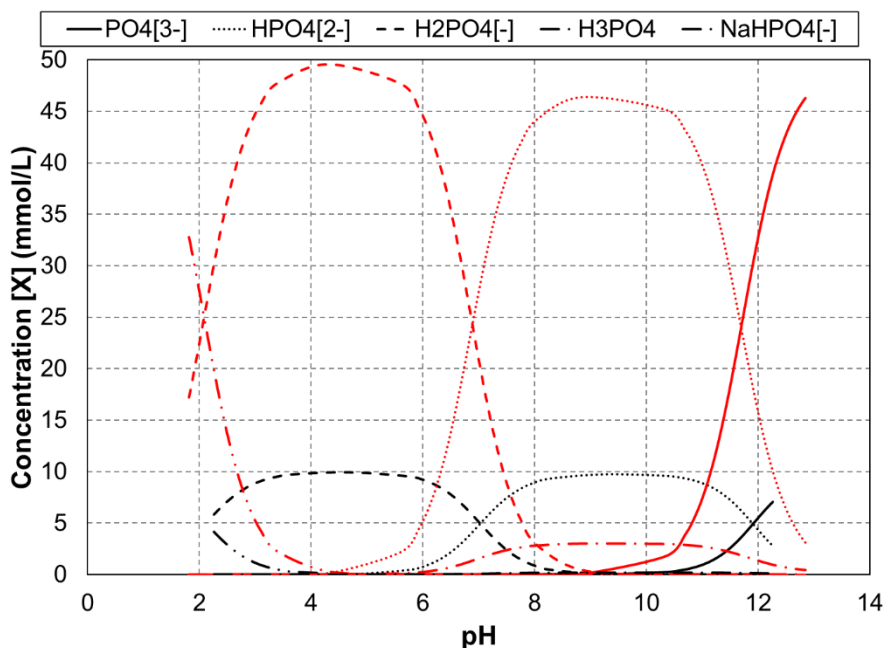


Figure IV. 19 : Spéciation du phosphore en solution (en noir, simulation pour  $[H_3PO_4] = 10$  mmol/L et en rouge, simulation pour  $[H_3PO_4] = 50$  mmol/L, ajout de NaOH pour faire varier le pH)

### 1.2.3. Discussion sur l'origine de la sorption des anions et sur l'enrichissement d'un modèle de description du comportement de la nsutite

Dans la partie 1.1.4 de ce chapitre, la description faite sur la base des différentes simulations met en évidence l'existence d'une charge protonique sans sorption spécifique négative à la surface de la nsutite. Cette densité de charge négative rend possible la sorption d'espèces cationiques (cf. §1.2.1), conduisant à une densité de charge spécifique avec sorption proche de la neutralité lorsque le piègeur est mis en contact dans une solution de dihydrogénophosphate de potassium à un pH de 8, voire positive lorsque le piègeur est mis au contact de solutions de sulfate de calcium à des pH de 8 (+290  $\mu\text{mol/g}$ ) et 11 (+550  $\mu\text{mol/g}$ ) et une solution de dihydrogénophosphate de potassium à un pH de 4 (+90  $\mu\text{mol/g}$ ).

La sorption d'espèces anioniques est envisageable et observée pour les ions hydrogénophosphate, dihydrogénophosphate et sulfate. Différents processus de sorption peuvent être envisagés :

- une sorption spécifique sur les sites  $\text{Mn-OH}_2^+$ , qui peut être envisagée malgré une charge totale  $Q$  négative. Une importante barrière coulombienne serait à franchir pour que les anions s'adsorbent sur ces sites, cependant si l'affinité pour ces sites est très forte la sorption pourrait avoir lieu.
- une sorption en double couche, consécutive de la présence d'un excès de charges positives résultante de la sorption des espèces cationiques.

Les résultats présentés précédemment mettent en évidence deux allures d'isothermes de sorption très différentes pour les ions hydrogénophosphate, dihydrogénophosphate et sulfate, suggérant des mécanismes de sorption différents (sorption spécifique pour les ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate, sorption en double couche pour les ions sulfate). Des essais complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse et permettre, à terme, une description fine de la réactivité de surface de la nsutite (et donc du piègeur) autorisant la modélisation de son comportement en milieu cimentaire.

### 1.3. Récapitulatif

Dans cette partie, le comportement de la nsutite en solution aqueuse a été étudié.

Dans un premier temps, la réactivité de surface de la nsutite en solution aqueuse a été mise en évidence. Celle-ci a été décrite et modélisée en considérant deux types de sites Mn-OH distincts. Dans la gamme de pH étudiée au cours ce travail (pH = 3-11), le premier type de sites est amphotère et peut s'ioniser sous forme  $Mn_{II}-OH_2^+$  ou  $Mn_{II}-O^-$  tandis que le second possède seulement un caractère acide conduisant à sa déprotonation sous la forme  $Mn_{II}-O^-$ . Il a également été observé que la charge protonique de surface de la nsutite est d'autant plus négative que le pH augmente sur la gamme de pH étudiée. La sorption de cations a été mise en évidence, de même que celle d'anions malgré une charge protonique de surface négative. Lorsque la nsutite est en contact avec des solutions simplifiées simulant la solution interstitielle d'un ciment phospho-magnésien, des ions potassium, dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate peuvent s'adsorber à sa surface. Dans le cas de solutions simulant la solution interstitielle d'un ciment sulfo-alumineux, la sorption d'ions calcium et dans une moindre mesure sulfate a été observée. L'adsorption de ces ions dépend de l'ionisation des sites de surface de la nsutite et donc du pH de la solution suspendante.

## 2. Description du comportement du carbonate d'argent en milieu cimentaire

Dans la partie précédente, la réactivité de la nsutite en solution aqueuse a été étudiée ainsi que ses interactions avec les principaux ions rencontrés dans les solutions interstitielles des ciments phospho-magnésiens et sulfo-alumineux. La nsutite représente environ 85% en masse du piègeur élaboré industriellement, les 15% restants étant du carbonate d'argent. Cette partie a pour objectif d'évaluer la réactivité du carbonate d'argent dans les conditions cimentaires précédemment décrites (Tableau IV. 7).

Le carbonate d'argent  $Ag_2CO_3$  ( $\log K_f = 11.07$  à  $25^\circ C$ ,  $2 Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3$  [247]) est un composé ionique simple, qui peut se dissoudre dans l'eau pure. Une réactivité de surface peut être exclue de prime abord. En revanche, des réactions de précipitation de phases secondaires peuvent être envisagées en présence des ions constitutifs des solutions interstitielles des pâtes de ciment étudiées dans ce travail. La chimie en solution des ions argent et carbonate est aujourd'hui bien documentée et les bases de données thermodynamique décrivent correctement les composés incorporant ces ions ([248]).

L'étude de la réactivité du carbonate d'argent en milieu cimentaire a donc été effectuée par simulation thermodynamique avec le logiciel Chess et la base de données thermodynamique placée en annexe (annexe C). La stabilité du carbonate d'argent a d'abord été évaluée en fonction du pH, puis en présence d'ions calcium ou phosphate, deux espèces pouvant être présentes dans les solutions interstitielles des pâtes de ciment étudiées.



## 2.1. Description du comportement du carbonate d'argent en fonction du pH du milieu

La stabilité du carbonate d'argent est intimement liée à la spéciation du carbone en solution et à la solubilité des espèces minérales à base d'argent. Les Figures IV. 20 et IV. 21 présentent des diagrammes de prédominance obtenus par simulation. Les calculs ont été effectués pour trois systèmes contenant 5, 10 et 50 mmol/L de carbonate d'argent. Des ajouts d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique ont permis de faire varier le pH entre 2 et 12.

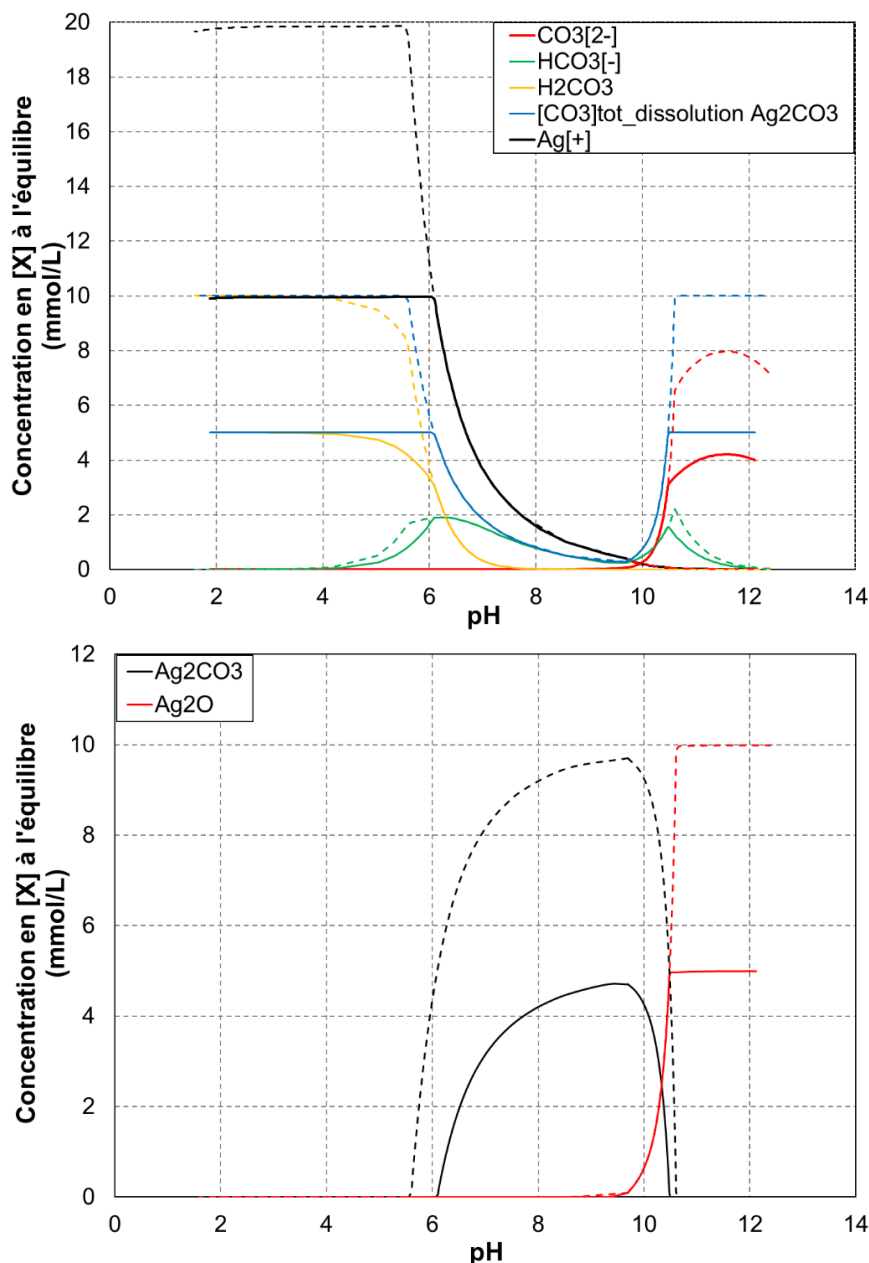


Figure IV. 20 : Diagrammes de prédominance des espèces du système  $\{Ag^+, CO_3^{2-}, H_2O\}$  en fonction du pH (simulations pour des concentrations totales d' $Ag_2CO_3$  de 5 et 10 mmol/L respectivement représentées par des lignes continues et des pointillés). Haut : espèces dissoutes ; bas : espèces solides.

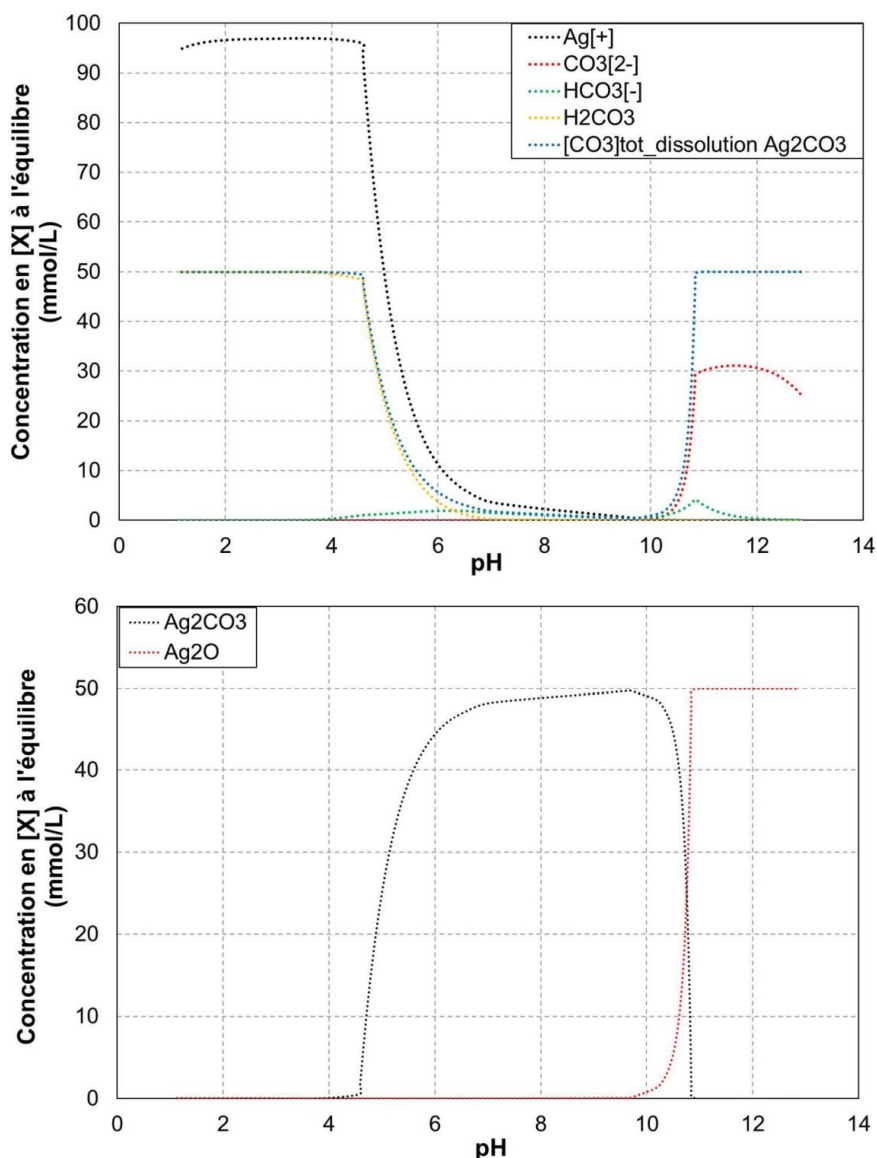


Figure IV. 21 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système  $\{Ag^+, CO_3^{2-}, H_2O\}$  en fonction du pH (simulation pour une concentration totale d' $Ag_2CO_3$  de 50 mmol/L). Haut : espèces dissoutes ; bas : espèces solides.

Dans un premier temps, il est important de noter que l'augmentation de la concentration en carbonate d'argent initiale dans le milieu ne change pas l'allure du diagramme de prédominance des différentes espèces, exception faite de la déstabilisation du carbonate d'argent en ions argent et hydrogénocarbonate ainsi qu'en acide carbonique. En effet, celle-ci se produit à des pH plus bas lorsque la concentration initiale en  $Ag_2CO_3$  augmente (pH = 6 pour  $[Ag_2CO_3]_{init} = 10$  mmol/L et pH = 4 pour  $[Ag_2CO_3]_{init} = 50$  mmol/L).

L'équation de dissolution du carbonate d'argent dans l'eau pure est la suivante :



Lors de la diminution du pH de la solution suite à l'ajout d'acide nitrique, le carbonate d'argent se dissout pour former des ions argent, hydrogénocarbonate et de l'acide carbonique suivant les équations de réactions suivantes :



Du dioxyde de carbone est également produit lors de la déstabilisation du carbonate d'argent mais sa quantité reste très faible.

A l'inverse, lors d'une augmentation du pH de la solution consécutive à un ajout d'hydroxyde de sodium, l'oxyde d'argent devient plus stable que le carbonate d'argent et précipite pour un pH supérieur à 9 (équation R. IV.11).



Lorsque le pH est supérieur à 10,5, la somme des concentrations d'ions carbonate et hydrogénocarbonate n'est pas égale à la concentration totale de carbone en solution  $[C_{tot}]$ . Cette différence s'explique par la réaction des ions carbonate avec les ions sodium, introduits lors d'ajout de soude pour ajuster le pH, qui forme le complexe  $NaCO_3^-$ .

Dans les milieux cimentaires retenus pour l'étude, des ions calcium, dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate sont présents (cf. introduction de ce chapitre). Plusieurs espèces peuvent être envisagées dans les systèmes  $Ag_2O-CO_2-CaO-H_2O$  et  $Ag_2O-CO_2-P_2O_5-H_2O$ . La stabilité du carbonate d'argent dans ces deux systèmes à 25°C est étudiée dans la suite.

## **2.2. Influence des ions calcium sur la stabilité du carbonate d'argent**

L'influence des ions calcium sur la stabilité du carbonate d'argent est étudiée dans un premier temps. La Figure IV. 22 présente les diagrammes de prédominance obtenus par simulation pour trois systèmes contenant 10 mmol/L de carbonate d'argent et des concentrations en ions calcium et sulfate de 0, 2,5 et 10 mmol/L. Des ajouts d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique permettent de faire varier le pH entre 2 et 12.

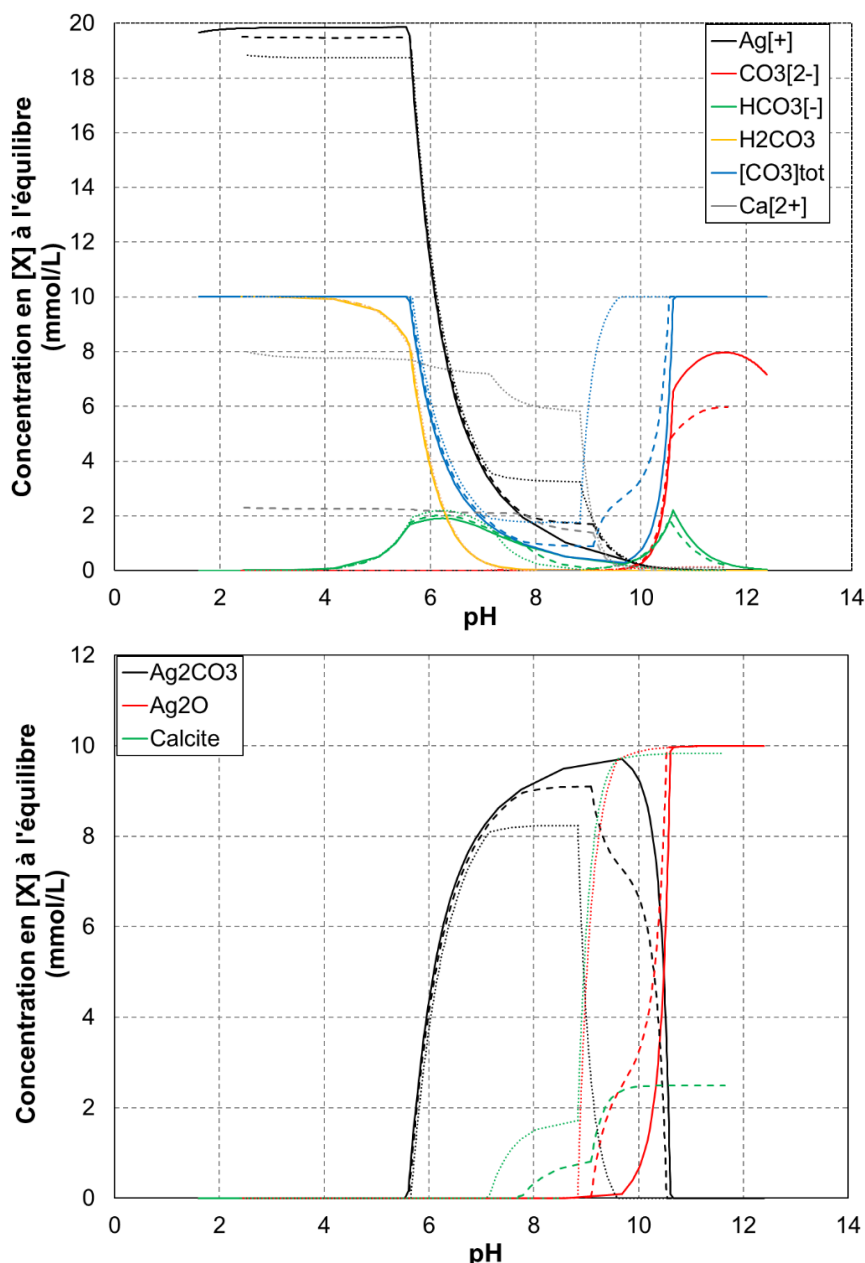
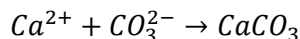


Figure IV. 22 : Diagrammes de prédominances des différences espèces du système  $\{Ag^+, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, H_2O\}$  ( $[Ag_2CO_3]_{init} = 10 \text{ mmol/L}$ ,  $[Ca^{2+}]_{init} = 0 \text{ mmol/L}$  (ligne continue),  $5 \text{ mmol/L}$  (tirets) ou  $10 \text{ mmol/L}$  (points)). Haut : espèces dissoutes en solution, bas : espèces solides.

Lorsque le pH du milieu est inférieur à 7, l'ajout d'ions calcium n'a aucune influence sur la stabilité de l' $Ag_2CO_3$ . Celui-ci se déstabilise en ions argent et hydrogénocarbonate, ainsi qu'en acide carbonique tel que décrit précédemment.

En revanche, en milieu basique, de la calcite peut précipiter en présence d'ions calcium et carbonate (R. IV. 12). Lorsque la concentration d'ions calcium dans le milieu augmente, la déstabilisation de l' $Ag_2CO_3$  au profit de l' $Ag_2O$  et de la calcite se produit à des valeurs de pH de plus en plus faibles (pH 9.8 pour  $[Ca^{2+}]_{init} = 0 \text{ mmol/L}$ , pH 9.1 pour  $[Ca^{2+}]_{init} = 2.5 \text{ mmol/L}$  et pH 8.8 pour  $[Ca^{2+}]_{init} = 10 \text{ mmol/L}$ ).



**R. IV. 12**

Ainsi, lorsque la concentration d'ions calcium ajoutés au milieu augmente, la concentration des ions carbonate en solution diminue du fait de la réaction R. IV. 12, jusqu'à devenir

négligeable pour un ajout d'ions calcium supérieur à 10 mmol/L (concentration de carbonate d'argent initialement présente dans le milieu). Le réactif limitant de la réaction R. IV. 12 devient alors les ions carbonate.

### 2.3. Influence des ions phosphate sur la stabilité du carbonate d'argent

L'influence des ions phosphate sur la stabilité du carbonate d'argent est ensuite investiguée. Des diagrammes de prédominance ont été calculés pour quatre systèmes contenant 10 mmol/L de carbonate d'argent et des concentrations variables en ions phosphate et potassium (0, 2.5, 5 et 20 mmol/L) (Figure IV. 23 et Figure IV. 24). Des ajouts d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique ont permis de faire varier le pH entre 2 et 12.

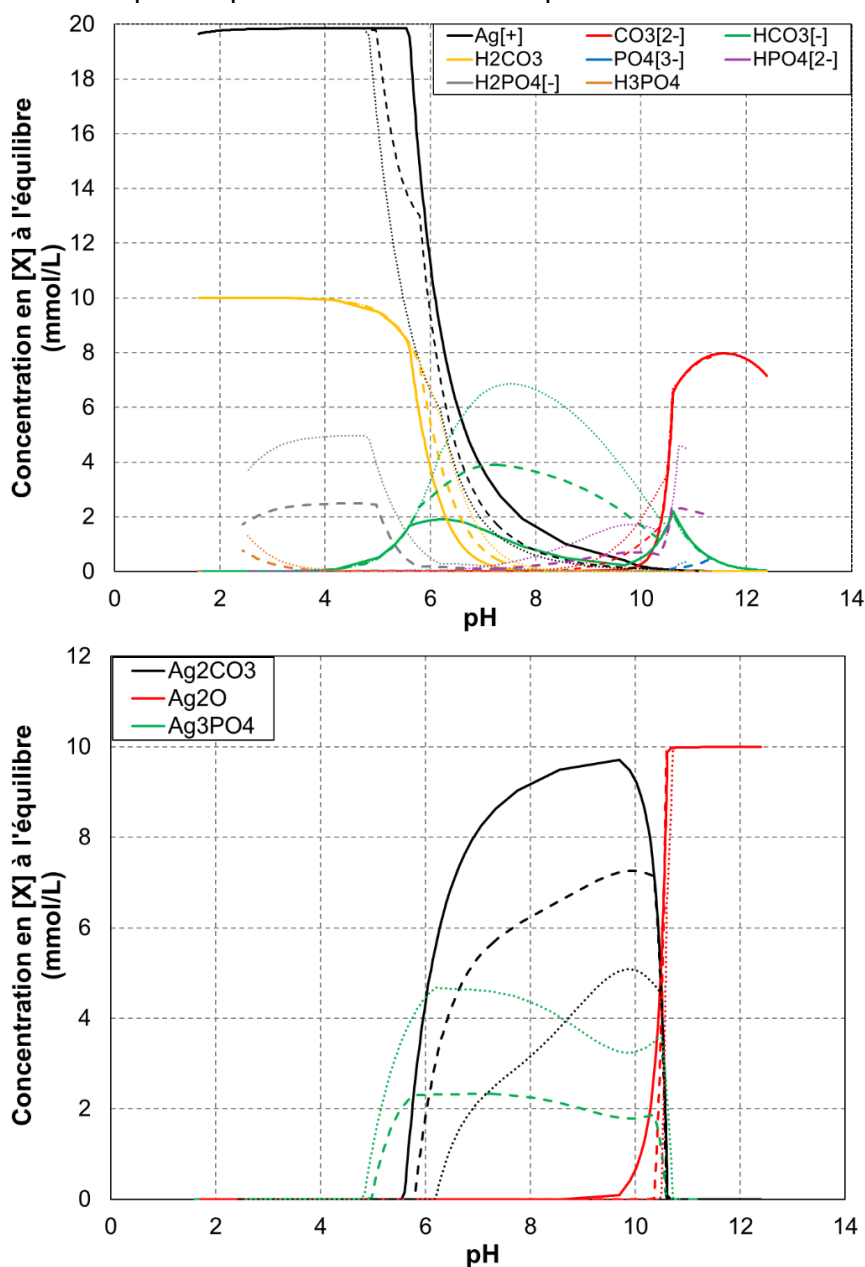


Figure IV. 23 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système  $\{Ag^+, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, H_2O\}$  en fonction du pH ( $[Ag_2CO_3]_{init} = 10 \text{ mmol/L}$ ,  $[PO_4^{3-}] = 0 \text{ mmol/L}$  (ligne continue), 2.5 mmol/L (tirets), 5 mmol/L (points)). Haut : espèces dissoutes, bas : espèces solides

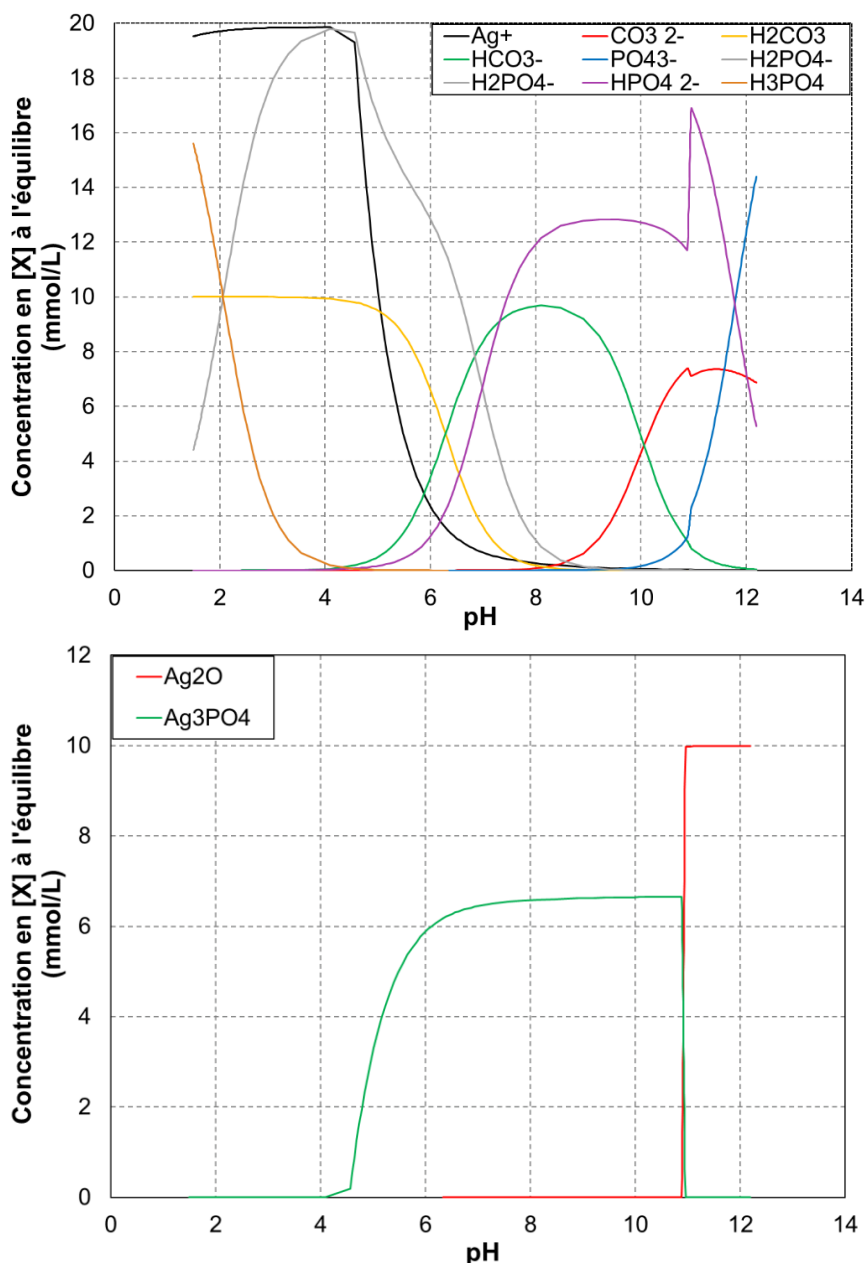


Figure IV. 24 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système  $\{Ag^+, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, H_2O\}$  en fonction du pH ( $[Ag_2CO_3]_{init} = 10 \text{ mmol/L}$ ,  $[PO_4^{3-}] = 20 \text{ mmol/L}$ ). Haut : espèces dissoutes, bas : espèces solides

La solubilité du phosphate d'argent étant inférieure à celle du carbonate d'argent dans les conditions étudiées, les simulations thermodynamiques mettent en évidence la déstabilisation du carbonate d'argent au profit du phosphate d'argent suivant la réaction :



Lorsque la quantité d'ions phosphate introduite en solution est supérieure à celle du carbonate d'argent (10 mmol/L), celui-ci se dissout en totalité. Les carbonates restent dissous en solution tandis que l'argent reprécipite sous forme de phosphate d'argent (pour un pH compris entre 4.5 et 11) ou d'oxyde d'argent (pH supérieur à 11) (Figure IV. 24).

## 2.4. Récapitulatif

Cette courte étude de stabilité, effectuée par simulation thermodynamique, a permis de parvenir aux conclusions suivantes :

- Lorsque le pH du milieu est inférieur à 9, le carbonate d'argent se dissout avec libération d'ions argent et hydrogénocarbonate ainsi que d'acide carbonique. Lorsque la concentration initiale en carbonate d'argent est de 10 mmol/L, la dissolution est totale si le pH est inférieur à 5.8.
- En milieu basique, lorsque le pH augmente, le carbonate d'argent se déstabilise au profit de l'oxyde d'argent. Les simulations thermodynamiques réalisées avec des concentrations initiales en carbonate d'argent de 5 et 10 mmol/L prévoient la précipitation d'oxyde d'argent pour un pH supérieur à 9.
- Dans les conditions étudiées ( $[Ag_2CO_3]_{init} = 10$  mmol/L), lorsque le pH est supérieur à 6.5 et que des ions calcium sont présents dans le milieu ( $[Ca^{2+}]_{init} = 5$  ou 10 mmol/L), les ions carbonate issus de la déstabilisation du carbonate d'argent réagissent avec les ions calcium pour former de la calcite.
- En présence d'ions phosphate dans le milieu, à un pH supérieur à 4, le carbonate d'argent se déstabilise au profit du phosphate d'argent. A un pH supérieur à 11, le carbonate d'argent se dissout et de l'oxyde d'argent précipite.

## 3. Description du comportement du piègeur en matrice cimentaire

Dans les deux parties précédentes, le comportement en milieu cimentaire de la nsutite et du carbonate d'argent pris séparément ont été précisés à partir d'essais expérimentaux et de simulations thermodynamiques. Il convient à présent de s'intéresser au cas du piègeur élaboré industriellement et constitué de 85% massique de nsutite et de 15% de carbonate d'argent.

La méthodologie d'étude reste la même que précédemment. Le piègeur est mis en contact avec des solutions élaborées à partir de dihydrogénophosphate de potassium, de nitrate de magnésium et de sulfate de calcium. Le pH des suspensions résultantes est ajusté à une valeur de 4, 8 ou 11, puis ces suspensions sont maintenues sous agitation à 25°C jusqu'à l'atteinte d'un équilibre avant d'être analysées (cf. annexe E.2).

### 3.1. Comportement du piègeur dans une solution de nitrate de magnésium

Les résultats de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium dont le pH a été ajusté à 4 et 8 sont représentés sur la Figure IV. 25. L'introduction du piègeur dans les différentes solutions faisant augmenter le pH des suspensions à environ 8.5, le pH de la phase suspendante est réajusté à 4 ou 8 par ajout d'un faible volume d'une solution concentrée d'acide nitrique.



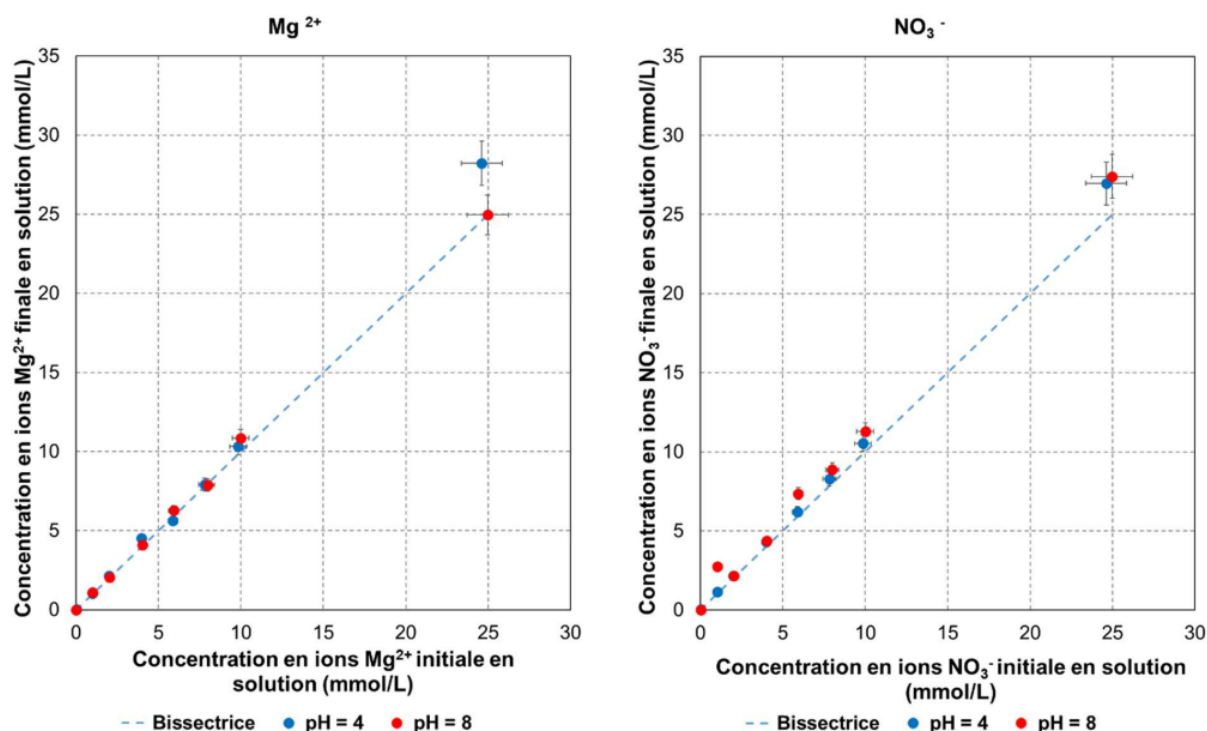


Figure IV. 25 : Influence du piègeur sur la concentration finale en solution des ions magnésium et nitrate ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL,  $[Ag_2CO_3] = 10.8$  mmol/L,  $[MnO_2] = 17$  g/L,  $T = 25^\circ C$ )

L'intégralité des ions magnésium et nitrate est retrouvée en solution après la période de mise en contact, ce qui témoigne de l'absence de rétention de ces ions sur le solide aux deux pH étudiés. Ce résultat est inattendu dans la mesure où il a été montré précédemment (cf §1.2.1) qu'il y a sorption des ions magnésium sur la nsutite à pH 8. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat.

① La diminution de la concentration en ions magnésium résultant de la sorption est trop faible pour être détectée avec la méthode d'analyse utilisée. Selon les résultats de la Figure IV. 11, la capacité maximale de sorption du magnésium est de 0.15 mmol/g de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Lors des expériences réalisées avec le piègeur, la concentration de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en solution est de 17 g/L. Si l'on suppose des surfaces spécifiques identiques pour le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> du piègeur et le composé pur étudié en §1, la concentration maximale d'ions Mg<sup>2+</sup> sorbable sur le piègeur serait de 2.5 mmol/L. La diminution maximale de concentration du magnésium en solution attendue en cas de sorption serait effectivement proche de l'incertitude analytique.

② Le magnésium est stabilisé en solution par suite de la formation de complexes avec les ions carbonate provenant de la dissolution partielle de l'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La spéciation à l'équilibre d'un système comportant initialement 11 mmol/L d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (concentration identique à celle des expériences avec piègeur) et 25 mmol/L de nitrate de magnésium (concentration maximale investiguée dans ces expériences) a été calculée à l'aide du logiciel Chess et de la base de données en annexe C. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV. 9. Les concentrations des complexes MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> et MgCO<sub>3</sub> sont trop faibles pour que ces espèces puissent jouer un rôle significatif, ce qui tend à infirmer l'hypothèse 2. Il est à noter que le calcul thermodynamique prévoit la précipitation d'une faible concentration (1.5 mmol/L) de magnésite MgCO<sub>3</sub>. Il serait intéressant de caractériser le solide en fin d'expérience pour déterminer si cette espèce se forme effectivement dans nos systèmes. La diminution de la concentration des ions magnésium en solution qui en résulterait serait à nouveau proche de l'incertitude analytique.

**Tableau IV. 9 : Etude de la spéciation d'un système comprenant initialement 11 mmol/L de carbonate d'argent, 25 mmol/L de nitrate de magnésium et de pH fixé à 8**

Etat initial	Etat d'équilibre
	pH 8
	<u>Espèces en solution (mmol/L) :</u>
	NO <sub>3</sub> [-] 5.02E+01
	Mg[2+] 2.34E+01
	Ag[+] 3.64E+00
	HCO <sub>3</sub> [-] 2.64E-01
	AgNO <sub>3</sub> (aq) 6.11E-02
	MgHCO <sub>3</sub> [+] 2.98E-02
	MgCO <sub>3</sub> (aq) 8.73E-03
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) 4.94E-03
	CO <sub>3</sub> [2-] 2.32E-03
	MgOH[+] 1.87E-03
	OH[-] 1.18E-03
	AgOH(aq) 2.78E-04
	H[+] 1.28E-05
	AgCO <sub>3</sub> [-] 3.51E-06
	Ag(OH) <sub>2</sub> [-] 3.33E-08
	Ag(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [3-] 2.06E-11
	<u>Espèces précipitées (mmol/L) :</u>
	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9.15E+00
	Magnésite MgCO <sub>3</sub> 1.54E+00
[Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 11 mmol/L [Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] = 25 mmol/L [HNO <sub>3</sub> ] = 0.3 mmol/L	

③ Il existe une compétition entre les ions Mg<sup>2+</sup> et les ions Ag<sup>+</sup> pour la sorption sur le γ-MnO<sub>2</sub>. Les ions Ag<sup>+</sup>, résultant de la dissolution partielle du carbonate d'argent, pourraient présenter une affinité plus forte pour la surface du γ-MnO<sub>2</sub> que les ions magnésium et se sorber préférentiellement. Une étude de la sorption des ions Ag<sup>+</sup> sur le γ-MnO<sub>2</sub> serait nécessaire pour valider ce point.

### 3.2. Comportement du piègeur dans une solution de dihydrogénophosphate de potassium

Les résultats de mise en contact du piègeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium dont le pH a été ajusté à 4 et à 8 par ajout d'acide nitrique sont récapitulés sur la Figure IV. 26.

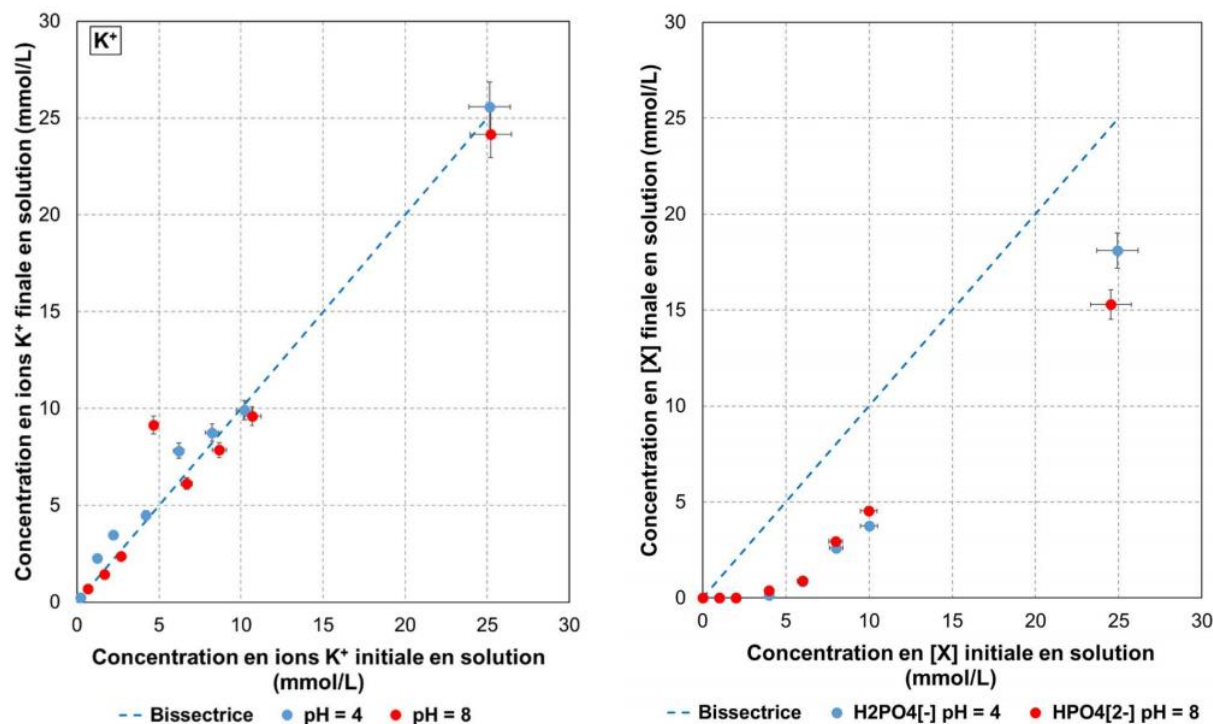


Figure IV. 26 : Influence du piègeur sur la concentration finale en solution des ions potassium, hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL,  $[Ag_2CO_3] = 10.8$  mmol/L,  $[MnO_2] = 17$  g/L,  $T = 25^\circ C$ )

Les ions potassium ne présentent pas de rétention significative en phase solide, au contraire des expériences menées avec le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Ce résultat ne semble pas pouvoir être simplement expliqué par le fait que la sorption induirait une diminution de la concentration des ions potassium en solution trop faible pour être détectée. Sur la base de la capacité maximale de sorption déterminée pour le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> en § 1.2.1 (0.18 mmol/g à pH 4, 0.24 mmol/g à pH 8), et en supposant des surfaces spécifiques identiques du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> pour le composé pur et pour le piègeur, la diminution de concentration en solution attendue avec le piègeur serait en effet de 3 à 4 mmol/L, valeurs supérieures à l'incertitude analytique. L'hypothèse déjà évoquée précédemment d'une compétition avec les ions Ag<sup>+</sup> résultant de la dissolution partielle (à pH 8) ou totale (à pH 4) de l'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mériterait d'être investiguée.

Une rétention importante des ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate en phase solide est en revanche mise en évidence. Les isothermes de sorption de ces ions sont tracées sur la Figure IV. 27, puis comparées à celles obtenues avec la nsutite. Une correction est apportée pour tenir compte du fait que le piègeur ne comporte que 85% de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Il est à nouveau supposé que la surface spécifique du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est identique pour le composé pur (utilisé comme réactif pour la préparation du piègeur) et le piègeur.

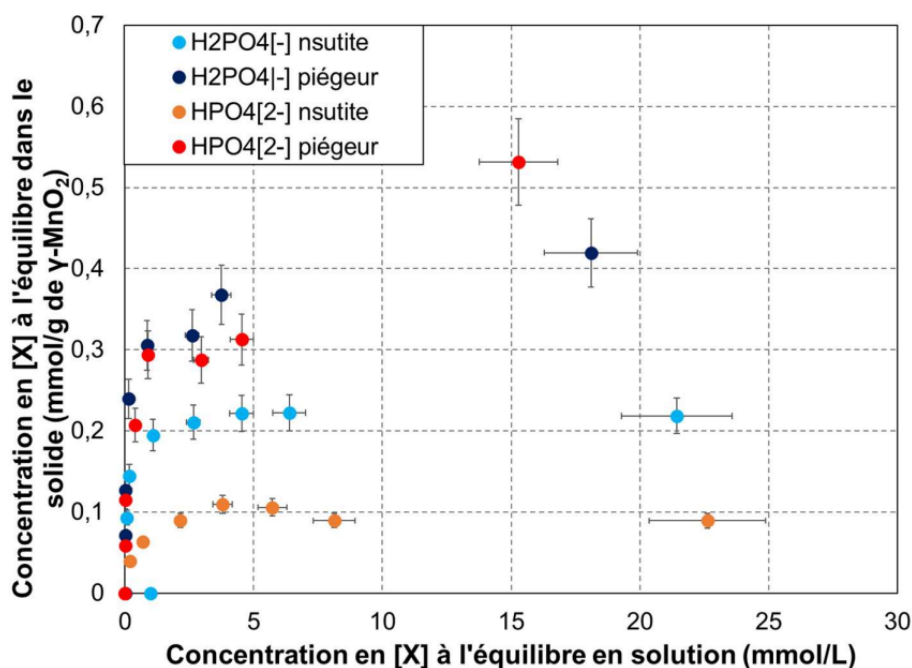


Figure IV. 27 : Isothermes de sorption des ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate à la surface du piègeur et de la nsutite à des pH d'équilibre de 4 et 8 ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de piègeur/ $\gamma$ - $MnO_2 = 400$  mg,  $T = 25^\circ C$ )

La rétention des ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate par le piègeur est significativement plus importante que celle attendue en supposant la seule contribution de la nsutite. De plus, aucun palier n'est atteint pour les concentrations les plus élevées en phosphate. Ces résultats indiquent qu'un autre processus intervient dans la rétention des ions  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ .

Les simulations thermodynamiques réalisées dans le paragraphe 2.3 ont mis en évidence la déstabilisation du carbonate d'argent au profit du phosphate d'argent à pH 8. Une analyse par diffraction des rayons X de la phase solide récupérée à la fin des essais conduits avec le piègeur a donc été réalisée dans l'objectif de vérifier si ce composé se forme. Les diffractogrammes obtenus (Figure IV. 28) confirment la précipitation de phosphate d'argent à pH 8, mais également à pH 4. Ce dernier résultat est plus inattendu car la simulation prévoyait la stabilité du carbonate d'argent à pH 4. Trois hypothèses peuvent expliquer cet écart.

- Le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. L'introduction du piègeur dans la solution de  $KH_2PO_4$  tend à faire remonter le pH initialement fixé à 4. Celui-ci doit donc être réajusté par ajout d'acide nitrique. Il n'est pas exclu que l'excursion de pH à des valeurs supérieures à 4 conduise à la précipitation d' $Ag_3PO_4$  dont la dissolution serait ensuite très lente lorsque le pH est ramené à 4.
- Il existe un faible biais sur la mesure de pH, le phosphate d'argent devenant stable selon les calculs à partir d'un pH égal à 4.5.
- La simulation est biaisée par une mauvaise valeur de la constante de formation du phosphate d'argent dans la base de données thermodynamique. La valeur utilisée ( $\log K_f = 17.55$  à  $25^\circ C$ ) correspond à celle la plus communément décrite dans la littérature [249 – 251]. Cependant, Zharowskii [252] rapporte une valeur plus élevée ( $\log K_f = 19.89$ ) qui, dans nos conditions, conduirait effectivement à la précipitation d' $Ag_3PO_4$  à pH 4.

De l'argent métallique est aussi observé à pH 8. Sa présence pourrait être la conséquence d'une réaction d'oxydo-réduction entre le carbonate d'argent et l'isopropanol utilisé pour rincer et sécher la fraction solide après mise en contact [253].

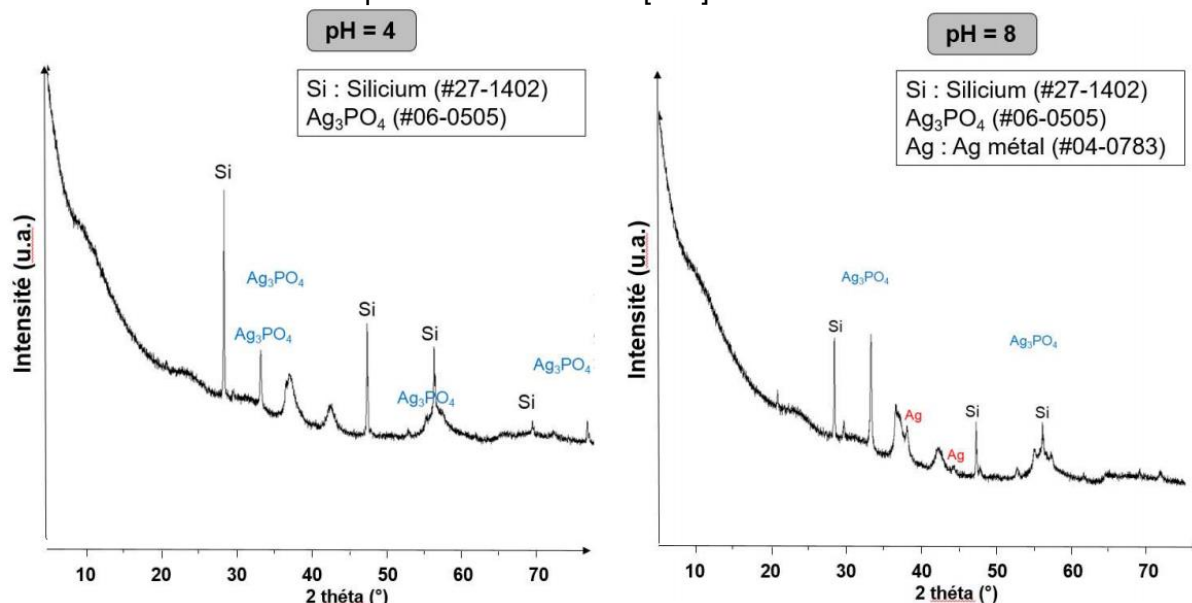


Figure IV. 28 : Diffractogrammes des piègeurs après mise en contact avec une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  à 25 mmol/L à pH = 4 (gauche) et à pH = 8 (droite)

### 3.3. Comportement du piègeur dans une solution de sulfate de calcium

Les résultats de mise en contact du piègeur avec des solutions de sulfate de calcium dont le pH a été ajusté à 8 ou à 11 par ajout d'acide nitrique et d'hydroxyde de sodium respectivement, sont représentés sur la Figure IV. 29.

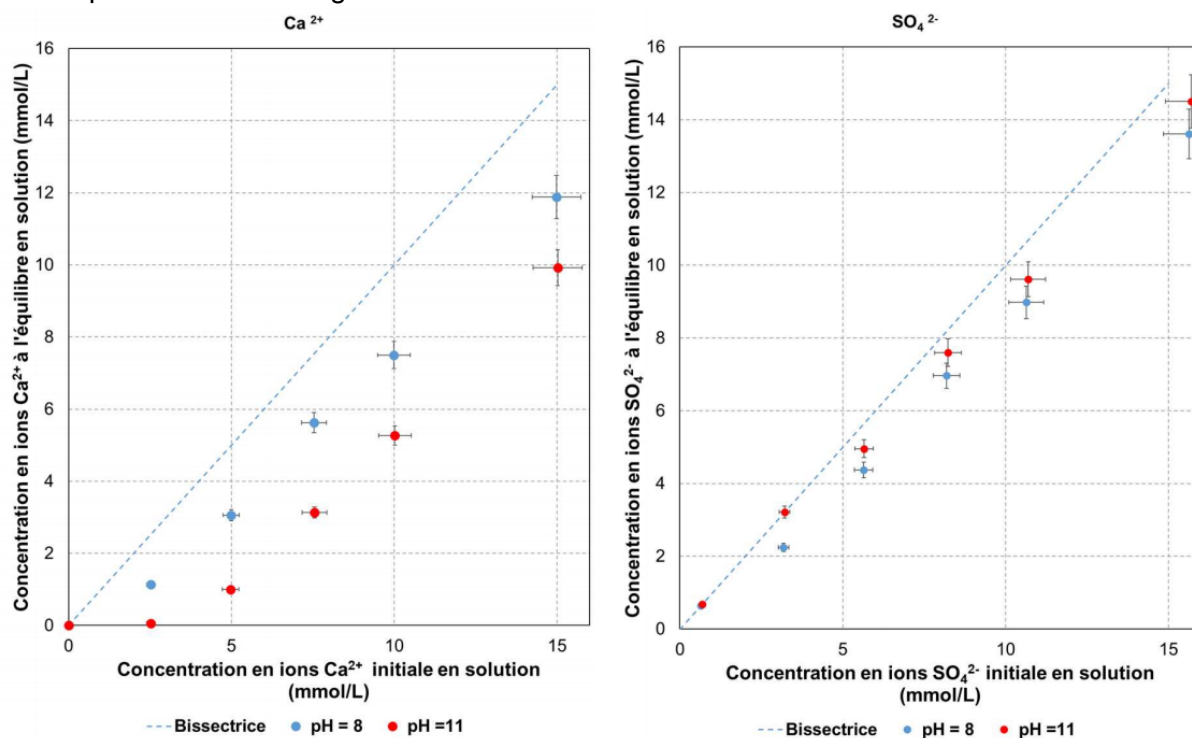


Figure IV. 29 : Influence du piègeur sur la concentration finale en solution des ions calcium et sulfate ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL,  $[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = 10.8$  mmol/L,  $[\text{MnO}_2] = 17$  g/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

La Figure IV. 29 met en évidence :

- une rétention importante des ions calcium, plus marquée à pH 11 qu'à pH 8,
- une faible rétention des ions sulfate.

Les isothermes de sorption des ions calcium et sulfate sur le piègeur sont présentées sur la Figure IV. 30. Elles confirment :

- la forte affinité des ions calcium pour le piègeur,
- la rétention plus importante des ions calcium que des ions sulfate,
- l'augmentation de la capacité de rétention des cations lorsque le pH augmente, et l'effet opposé dans le cas des anions.

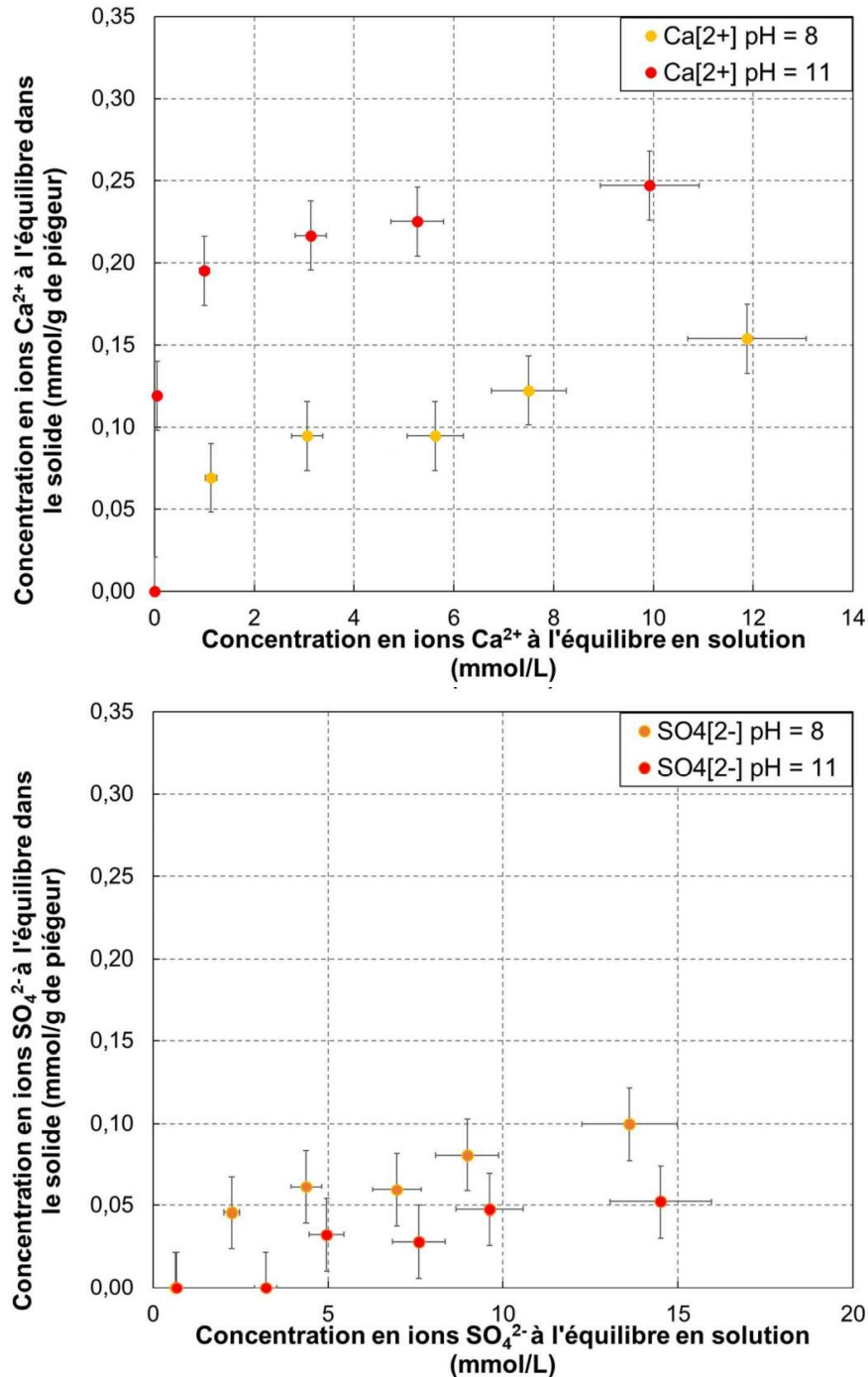


Figure IV. 30 : Isothermes de sorption des ions calcium et sulfate à la surface du piègeur à des pH d'équilibre de 8 et 11 ( $L/S = 50 \text{ mL/g}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ,  $[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = 10.8 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{MnO}_2] = 17 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Les isothermes de sorption du calcium ont été retracées en rapportant la quantité de calcium en phase solide non pas à la masse de piègeur, mais à celle du  $\gamma\text{-MnO}_2$  présent dans le piègeur. La Figure IV. 31 compare les résultats obtenus aux isothermes établies précédemment lors des expériences avec le  $\gamma\text{-MnO}_2$  pur (§1.2.1). La rétention du calcium par le  $\gamma\text{-MnO}_2$  du piègeur demeure un peu inférieure à celle obtenue avec le composé pur. Cet écart pourrait résulter d'une différence de surface spécifique entre les deux produits. Le piègeur possède effectivement une surface spécifique ( $62 \text{ m}^2/\text{g}$ ) inférieure à celle du  $\gamma\text{-MnO}_2$  pur ( $77 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mais cette valeur plus faible pourrait simplement résulter de la présence de particules d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  de faible surface spécifique dans le piègeur.

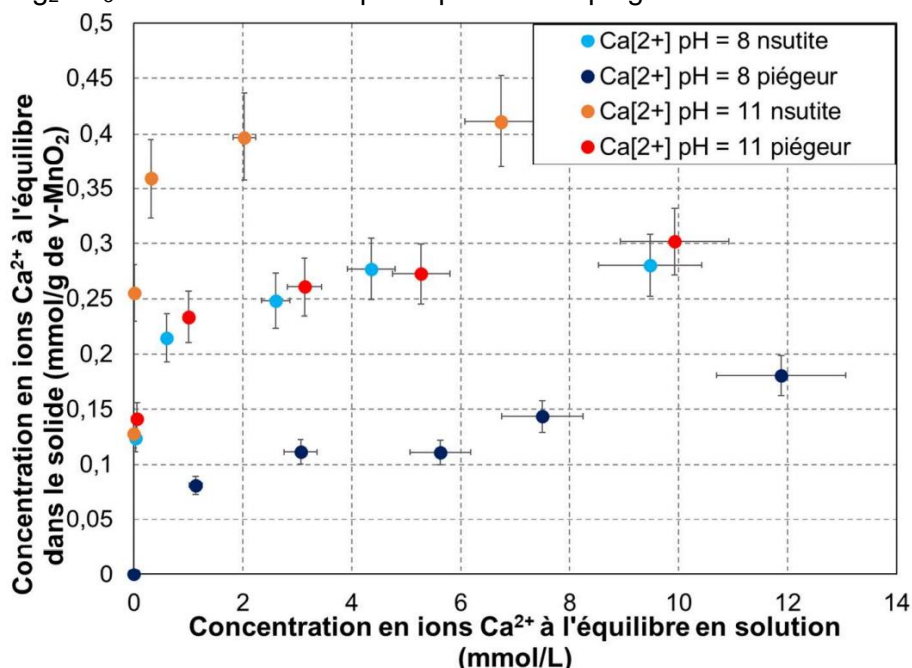


Figure IV. 31 : Isothermes de sorption des ions calcium à la surface du piègeur et de la nsutite à des pH d'équilibre de 8 et 11 ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ , masse de piègeur/ $\gamma\text{-MnO}_2 = 400 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Une analyse par diffraction des rayons X (Figure IV. 32) des piègeurs mis en suspension dans ces solutions confirme la précipitation d'oxyde d'argent à pH 11, conformément aux simulations thermodynamiques (cf. §2.2). En revanche, la précipitation de calcite, prédite par le modèle n'est pas observée. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- la calcite est nanocristallisée et/ou présente en faible quantité, et ne peut donc être détectée par DRX,
- la calcite ne précipite pas en raison de la sorption des ions calcium sur la nsutite (phénomène non pris en compte dans les simulations réalisées pour étudier la stabilité du carbonate d'argent en présence de calcium),
- la précipitation de la calcite est cinétiquement limitée.



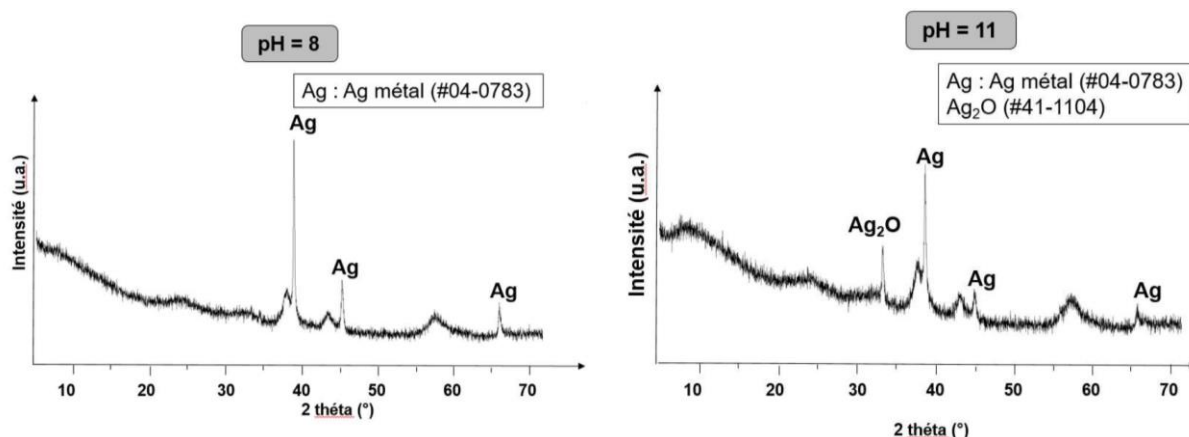


Figure IV. 32 : Diffractogrammes des piègeurs après mise en contact avec une solution de sulfate de calcium à 15 mmol/L à pH = 8 (gauche) et à pH = 11 (droite)

### 3.4. Récapitulatif

Les essais de mise en suspension du piègeur dans des solutions de nitrate de magnésium, de dihydrogénophosphate de potassium et de sulfate de calcium conduisent aux conclusions suivantes.

- Aucune sorption d'ions magnésium, nitrate et potassium n'est observée sur le piègeur dans nos conditions d'étude.
- Les ions calcium présentent une bonne affinité pour la surface du piègeur. La capacité de piégeage du piègeur augmente avec le pH. Elle est de l'ordre de 0.14 mmol/g à pH 8 et 0.24 mmol/g à pH 11.
- Le carbonate d'argent du piègeur se déstabilise au profit de l'oxyde d'argent à pH 11, ce qui est en accord avec les simulations thermodynamiques. En revanche, la précipitation de calcite, également prévue par les simulations, n'est pas mise en évidence expérimentalement.
- La rétention des ions phosphate dans le solide résulte de deux processus : la sorption sur le  $\gamma\text{-MnO}_2$  et la précipitation de phosphate d'argent.

## 4. Conclusion et discussion

La réactivité en milieu cimentaire simplifié des constituants du piègeur, puis du piègeur élaboré industriellement, a été étudiée dans ce chapitre. Il apparaît que le piègeur interagit avec le milieu cimentaire dans lequel il est placé. Deux types de processus ont été mis en évidence :

- une réactivité de surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , conduisant à la sorption de cations et d'anions,
- la déstabilisation partielle ou totale du carbonate d'argent en fonction de l'environnement chimique dans lequel il est placé.

Un premier modèle de complexation de surface à deux sites a été proposé pour décrire l'ionisation de la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  en fonction du pH.

L'influence du piègeur sur l'hydratation des ciments sulfo-alumineux et phospho-magnésiens présentée précédemment peut être réexaminée à la lumière des résultats obtenus dans ce chapitre.

Dans le cas du ciment sulfo-alumineux, un léger retard est observé sur le début de la phase de dissolution massive des phases anhydres du ciment (cf. chapitre 3).

Une première hypothèse à considérer pour expliquer ce retard est celle d'un effet de pH. En effet, des réactions acido-basiques entre les groupements hydroxylés de la surface de la nsutite et la solution de mise en contact ont lieu. Ces réactions pourraient conduire à une consommation des ions hydroxyde ou oxonium de la solution interstitielle. Cependant, lors de la mesure du pH de la pâte de ciment sulfo-alumineux avec et sans piègeur durant la première heure d'hydratation, aucune différence notable de pH n'est observée (cf. chapitre 3), ce qui tend à invalider l'hypothèse.

Une seconde hypothèse est la modification des concentrations en solution, et notamment du rapport calcium/sulfate en présence de piègeur. La sorption d'ions calcium, et dans une moindre mesure sulfate, sur le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> a clairement été mise en évidence dans ce chapitre. Lorsque le pH de la solution interstitielle est de 11 (pH obtenu très rapidement lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (>5 minutes, cf. chapitre 3), 0.24 mmol d'ions calcium et 0.05 mmol d'ions sulfate sont sorbés par gramme de piègeur. Ainsi, dans le cas d'un litre d'une pâte de ciment sulfo-alumineux incorporant 10% massique de piègeur (Tableau IV. 10), la quantité d'ions sorbés à la surface du piègeur serait de 45.7 mmol d'ions calcium et 9.5 mmol d'ions sulfate. Cette consommation d'ions calcium et sulfate en solution pourrait conduire à une accélération de la dissolution des phases anhydres du ciment sulfo-alumineux au très jeune âge, ce qui doit se traduire par une augmentation du flux de chaleur au très jeune âge. Ce phénomène est bien observé lorsque la teneur en piègeur augmente dans la formulation. En effet, sur la Figure IV. 33, le flux de chaleur enregistré en microcalorimétrie isotherme augmente de 3.30 à 8.46 mW/g de ciment 30 minutes après le début de l'hydratation lorsque la teneur en piègeur croît de 0 à 15%.

La vitesse d'hydratation d'un ciment dépend de deux paramètres : la vitesse de dissolution des phases anhydres et la vitesse de précipitation des hydrates. L'incorporation de piègeur tend à retarder l'hydratation du ciment sulfo-alumineux alors que la dissolution des phases anhydres semble accélérée. Ce résultat suggère donc que le retard d'hydratation engendré par le piègeur résulterait d'un retard de la précipitation des hydrates. Des essais complémentaires doivent être menés pour évaluer la pertinence de cette hypothèse, avec notamment un suivi de la composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation afin d'étudier l'évolution des rapports calcium/sulfate et calcium/aluminium ainsi que des indices de saturation vis-à-vis des différents hydrates. En complément, il serait intéressant de déterminer si les ions aluminate peuvent se sorber sur le piègeur. Il est effet bien établi que la vitesse de formation de l'ettringite dépend du rapport molaire Ca/Al [254].

**Tableau IV. 10 : Masses à peser pour la préparation de 1 L de pâte de ciment sulfo-alumineux avec piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 10%)**

Constituant	AN-06 + 10% Piégeur
Clinker (g)	857.30
Anhydrite (g)	214.32
Eau déminéralisée (g)	642.97
Piégeur (g)	190.5

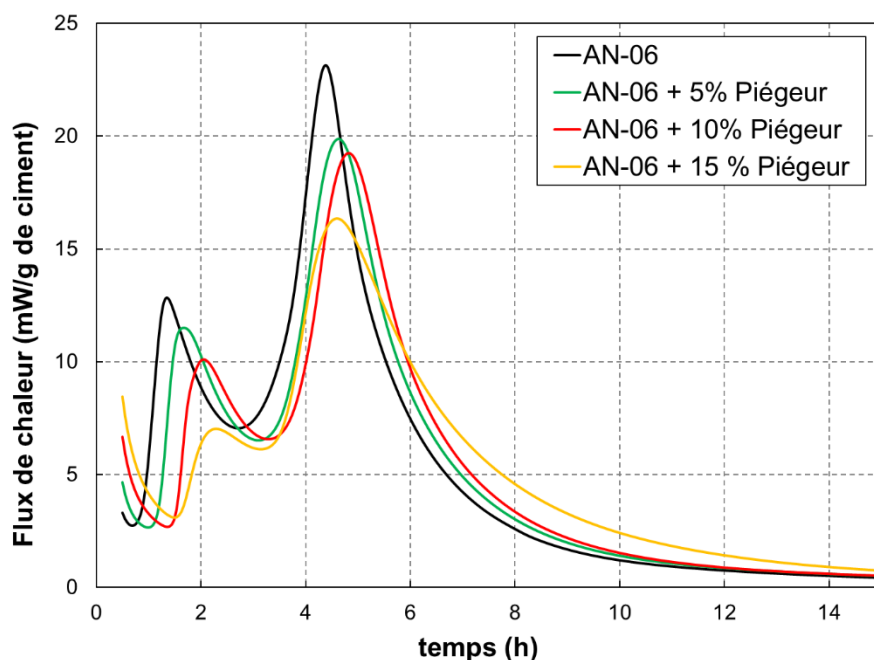


Figure IV. 33 : Influence du piégeur sur l'évolution des flux de chaleur des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piégeur = 0 à 15%)

Le piégeur tend au contraire à accélérer l'hydratation du ciment phospho-magnésien. Dans ce chapitre, nous avons montré que les ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate s'adsorbent à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  et réagissent avec le carbonate d'argent présent dans le piégeur pour former du phosphate d'argent. Ainsi, lorsque le pH de la solution interstitielle est de 4 (pH du début de l'hydratation cf. Chapitre 2), 0.35 mmol d'ions dihydrogénophosphate sont consommés par gramme de piégeur. A pH 8 (pH lorsque l'hydratation est plus avancée cf. Chapitre 2), 0.45 mmol d'ions hydrogénophosphate sont consommés par gramme de piégeur. Pour un litre d'une pâte de ciment phospho-magnésien incorporant 10% massique de piégeur (Tableau IV. 11), la quantité d'ions consommés par sorption/réaction avec le piégeur serait de 48.9 mmol d'ions dihydrogénophosphate à pH 4 et 62.8 mmol d'ions hydrogénophosphate à pH 8. Cette consommation d'ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate en solution devrait conduire à une accélération de la dissolution des phases anhydres du ciment phospho-magnésien au très jeune âge, et donc à une augmentation du flux de chaleur. Les essais de microcalorimétrie réalisés avec des pâtes incorporant des teneurs croissantes de piégeur confirment bien ce phénomène : sur la Figure IV. 34, le flux de chaleur mesuré 30 minutes après le début de l'hydratation croît de 4.76 à 6.61 mW/g de ciment lorsque la teneur en piégeur augmente de 0 à 10%. La sorption d'ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate peut par ailleurs engendrer une augmentation du rapport molaire (Mg/P) « efficace » du ciment phospho-magnésien, une partie des phosphates n'étant pas disponible pour réagir avec les ions magnésium. Selon la littérature [139], l'augmentation de ce rapport provoque une augmentation de pH et accélère l'hydratation en favorisant la formation de la K-struvite, ce qui a bien été constaté dans notre cas (cf. chapitre 2) en présence de piégeur.

Tableau IV. 11 : Masses à peser pour un litre de pâte de ciment phospho-magnésien avec piégeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH)<sub>3</sub>]/C = 0.04, taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)

Composants	MKP + 10% Piégeur
MgO Machem10CR (g)	131.3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Krista (g)	443.2
Cendres volantes Carling (g)	459.5
B(OH) <sub>3</sub> (VWR Rectapur) (g)	23.0
Eau (g)	293.0
Piégeur $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	139.6

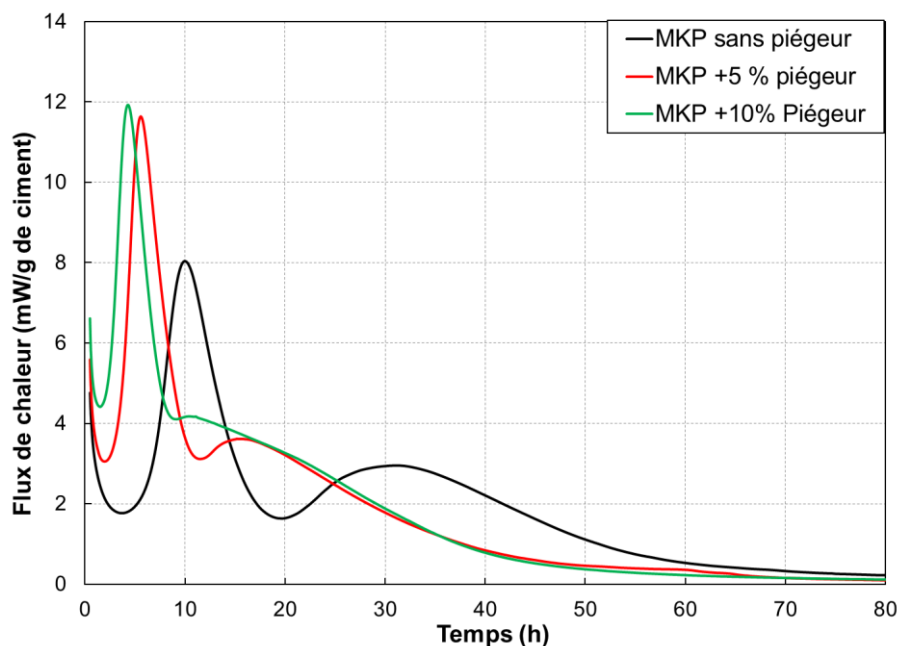


Figure IV. 34 : Influence du piégeur sur l'évolution des flux de chaleur des pâtes de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH)<sub>3</sub>]/C = 0.04, taux d'incorporation massique du piégeur = 0 à 10%)

Au terme de ce chapitre, il apparaît que la composition du piégeur est amenée à évoluer en milieu cimentaire par suite de la sorption d'ions sur le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> et de la déstabilisation du carbonate d'argent. Cette évolution soulève la question du maintien de l'efficacité du piégeage du dihydrogène et du tritium dans ces conditions. Ce point est étudié en détail dans la suite.



# **Chapitre V**

---

**Evaluation des performances de piégeage  
du piégeur**

## Sommaire Chapitre 5

<b>1. Influence de l'évolution du piègeur induite par l'environnement cimentaire sur ses propriétés de piégeage du dihydrogène.....</b>	<b>175</b>
1.1. Démarche expérimentale.....	175
1.2. Protocole opératoire.....	176
1.3. Influence du rinçage du piègeur à l'isopropanol sur son piégeage ultérieur du dihydrogène.....	177
1.4. Influence du sulfate de calcium sur le piégeage du dihydrogène.....	179
1.5. Influence du dihydrogénophosphate de potassium sur le piégeage du dihydrogène.....	180
1.6. Récapitulatif.....	181
<b>2. Piégeage du dihydrogène par des pâtes et mortiers sulfo-alumineux et phospho-magnésiens incorporant du piègeur.....</b>	<b>182</b>
2.1. Performance de piégeage des matrices cimentaires incorporant le piègeur : cas du dihydrogène produit <i>in situ</i> par radiolyse.....	182
2.1.1. Démarche expérimentale.....	182
2.1.2. Protocoles mis en œuvre.....	183
2.1.3. Résultats et discussion.....	184
2.1.4. Récapitulatif.....	188
2.2. Performance de piégeage des matrices cimentaire incorporant le piègeur : cas du dihydrogène produit <i>in situ</i> par corrosion de l'aluminium.....	189
2.2.1. Démarche expérimentale.....	189
2.2.2. Protocoles mis en œuvre.....	190
2.2.3. Résultats et discussion.....	193
2.2.4. Récapitulatif.....	196
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>196</b>



Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le piégeur interagit avec les deux matrices à base de ciment phospho-magnésien ou sulfo-alumineux. Le  $\gamma\text{-MnO}_2$  possède en effet une réactivité de surface qui lui permet de sorber des cations et des anions. De plus, le carbonate d'argent est amené à se déstabiliser partiellement ou totalement au profit du phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (cas du ciment phospho-magnésien) ou de l'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  (cas du ciment sulfo-alumineux). Enfin, le piégeur se retrouve dans un environnement humide car seule une fraction de l'eau introduite pour le gâchage est consommée par les réactions d'hydratation du ciment. Ces constatations soulèvent la question suivante : le piégeur conserve-t-il ses performances de piégeage du tritium en environnement cimentaire ?

Pour tenter de répondre à cette question, nous utiliserons dans la suite le dihydrogène, simulant non radioactif du tritium, dont la manipulation est plus aisée, même si des précautions doivent être prises vis-à-vis du risque ATEX (ATmosphère EXplosive). La démarche expérimentale adoptée procède par complexification progressive des systèmes étudiés. Dans une première partie, nous commencerons par investiguer le piégeage du dihydrogène par le piégeur à l'état sec, après une mise en contact préalable avec des solutions de sulfate de calcium ou de dihydrogénophosphate de potassium à des pH représentatifs des solutions porales des deux matrices cimentaires. Nous aborderons ensuite le cas où le piégeur est dispersé dans des mortiers élaborés à partir de ciment phospho-magnésien ou sulfo-alumineux. De façon à simuler le relâchement progressif de tritium par le déchet dans un colis de déchets cimentés, deux approches sont mises en œuvre :

- l'irradiation gamma externe des mortiers de façon à générer du dihydrogène par radiolyse de l'eau qu'ils contiennent,
- l'incorporation d'aluminium métallique au sein des mortiers, ce métal se corrodant en effet au contact de la solution de gâchage avec production de dihydrogène.

#### **OBJECTIFS DU CHAPITRE 5 :**

- Etudier l'influence de l'évolution chimique du piégeur induite par l'environnement cimentaire sur ses performances de piégeage du dihydrogène.
- Etudier le piégeage du dihydrogène, généré *in situ* par radiolyse ou corrosion, par des mortiers sulfo-alumineux et phospho-magnésiens incorporant le piégeur.

## **1. Influence de l'évolution du piégeur induite par l'environnement cimentaire sur ses propriétés de piégeage du dihydrogène**

### **1.1. Démarche expérimentale**

Dans un premier temps, les essais sont conduits sur le piégeur seul afin de s'affranchir de l'humidité présente dans les matrices cimentaires et de la diffusion du dihydrogène dans ces matériaux. Le piégeur est d'abord équilibré avec :

- une solution de sulfate de calcium de pH égal à 8 ou 11. Rappelons que dans ces conditions, des ions calcium, et dans une moindre mesure des ions sulfate, sont sorbés à la surface du piégeur tandis que le carbonate d'argent est déstabilisé au profit de l' $\text{Ag}_2\text{O}$  à pH égal à 11 ;

- une solution de dihydrogénophosphate de potassium de pH égal à 4 ou 8, ce qui conduit à la sorption d'ions hydrogénophosphate (pH 8) et dihydrogénophosphate (pH 4) ainsi qu'à la précipitation d'Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Le piègeur est ensuite rincé à l'isopropanol puis séché. Ses propriétés de piégeage sont caractérisées par sa mise en contact, dans un réacteur étanche, avec un mélange gazeux contenant du dihydrogène, puis par suivi de la consommation de H<sub>2</sub> au cours du temps. Deux paramètres sont plus particulièrement investigués :

- la vitesse initiale de piégeage du dihydrogène,
- la capacité du piègeur, définie comme le volume maximal de dihydrogène piégeable par gramme de piègeur.

## 1.2. Protocole opératoire

Le piègeur (décrit précédemment dans le chapitre 1) est mis en suspension, avec un rapport liquide/solide de 50 (mL/g), dans les deux solutions suivantes :

- solution de sulfate de calcium à 15 mmol/L. Une telle concentration permet la solubilisation totale de celui-ci et l'atteinte du palier de saturation du piègeur vis-à-vis de la sorption des ions Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (cf. chapitre 4).
- solution de dihydrogénophosphate de potassium à 25 mmol/L, concentration la plus élevée étudiée dans le chapitre précédent et conduisant à la sorption de 0.37 mmol d'ions dihydrogénophosphate et 0.45 mmol d'ions hydrogénophosphate par gramme de piègeur.

Le pH des suspensions est ajusté par ajout de faibles volumes de solutions de NaOH 1 mol/L, HNO<sub>3</sub> 10 mol/L ou 1 mol/L afin d'obtenir des pH d'équilibre de :

- 8 et 11 pour les suspensions piègeur/ CaSO<sub>4</sub>,
- 4 et 8 pour les suspensions piègeur/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Une fois l'équilibre de la suspension atteint (24 h pour le système piègeur/CaSO<sub>4</sub> et 11 jours pour le système piègeur/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), la suspension est filtrée sur Büchner et le piègeur est rincé trois fois à l'isopropanol. Il est ensuite séché dans une enceinte à 25°C et 38% H.R. pendant 7 jours.

Un gramme de piègeur est ensuite introduit dans un réacteur en acier inoxydable d'un litre. Ce réacteur est ensuite fermé hermétiquement. L'étanchéité au gaz est assurée grâce à l'utilisation de joints à couteaux en aluminium spécialement développés au laboratoire. Un mélange de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (4/96%) est introduit dans le réacteur à une pression de 1,3 bar. L'évolution de la quantité de dihydrogène présente dans le réacteur est suivie par micro-chromatographie en phase gazeuse (μGC). Les caractéristiques de la méthode d'analyse sont présentées en annexe B.3. La limite de quantification est de 0.001 % de H<sub>2</sub> dans le ciel gazeux du réacteur.

La quantité de dihydrogène présente dans le réacteur est calculée à partir de l'équation suivante :

$$n(H_2) = \frac{P_{\text{réacteur}} \times \%_{\text{vol}} \times V_{\text{réacteur}}}{R \times T} \quad \text{Eq. V. 1}$$

où P<sub>réacteur</sub> correspond à la pression de gaz dans le réacteur (Pa), %<sub>vol</sub> au pourcentage de H<sub>2</sub> déterminé par CPG, V<sub>réacteur</sub> au volume du réacteur (m<sup>3</sup>), R à la constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), T à la température de l'échantillon (K<sup>-1</sup>).

La quantité de dihydrogène piégé au cours du temps, par unité de masse de piègeur, peut ainsi être exprimée suivant l'équation :

$$n(H_2)_{\text{piégé}} = \frac{[n(H_2)_0 - n(H_2)_t]}{m_{\text{piégeur}}} \quad \text{Eq. V. 2}$$

où  $n(H_2)_0$  représente la quantité de dihydrogène initiale dans le réacteur (mol),  $n(H_2)_t$  la quantité de dihydrogène dans le réacteur à un temps  $t$  (mol) et  $m_{\text{piégeur}}$  la masse de piègeur introduite dans le réacteur (g).

Dans les essais visant à déterminer la capacité de piégeage du piègeur (i.e. le volume maximal de  $H_2$  qui peut être piégé par un gramme de piègeur), le ciel gazeux du réacteur est périodiquement renouvelé avec le mélange  $H_2/N_2$  (4/96%), jusqu'à la saturation du piègeur.

Enfin, certains piègeurs sont caractérisés par diffraction des rayons X selon la méthode décrite en annexe B.2.

### **1.3. Influence du rinçage du piègeur à l'isopropanol sur son piégeage ultérieur du dihydrogène**

Lorsque la suspension piègeur/solution porale est à l'équilibre, le piègeur est rincé à l'isopropanol afin d'éliminer les ions dissous et d'éviter ainsi leur recristallisation au moment du séchage. Un essai préliminaire est donc réalisé afin d'étudier l'influence éventuelle du seul rinçage à l'isopropanol du piègeur sur son piégeage ultérieur du dihydrogène.

Pour ce faire, un gramme de piègeur est rincé trois fois à l'isopropanol, puis ses propriétés de piégeage sont déterminées selon le protocole précédemment décrit (cf. §1.2.1). Sa courbe de piégeage est comparée à celle du piègeur n'ayant subi aucun rinçage sur la Figure V. 1.

Le piègeur de référence possède une capacité proche de 5.7 mmol  $H_2$ /g. Cette valeur expérimentale peut être comparée à la valeur théorique attendue en supposant les deux réactions de piégeage établies par Galliez [7] et un piègeur composé de 84.9% de  $\gamma\text{-MnO}_2$  et 15.1% de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .



La capacité théorique du piègeur est de 5.4 mmol  $H_2$  / g de piègeur, valeur très proche de la donnée expérimentale, ce qui montre que la saturation du piégeage a bien été atteinte dans nos conditions d'essais. Il est à noter que la capacité expérimentale est légèrement supérieure à la capacité théorique, ce qui peut résulter de l'incertitude analytique, mais également d'une éventuelle micro-fuite du réacteur sur le long terme, son étanchéité n'ayant été testée que sur une période d'un mois.

Le rinçage préalable à l'isopropanol du piègeur n'a pas d'influence sur la vitesse de piégeage initiale du dihydrogène comme le montrent les pentes à l'origine (Tableau V. 1) des courbes de la Figure V. 1. L'essai a malheureusement dû être interrompu pour raisons sanitaires, si bien que la capacité du piègeur rincé à l'isopropanol ne peut être déterminée.

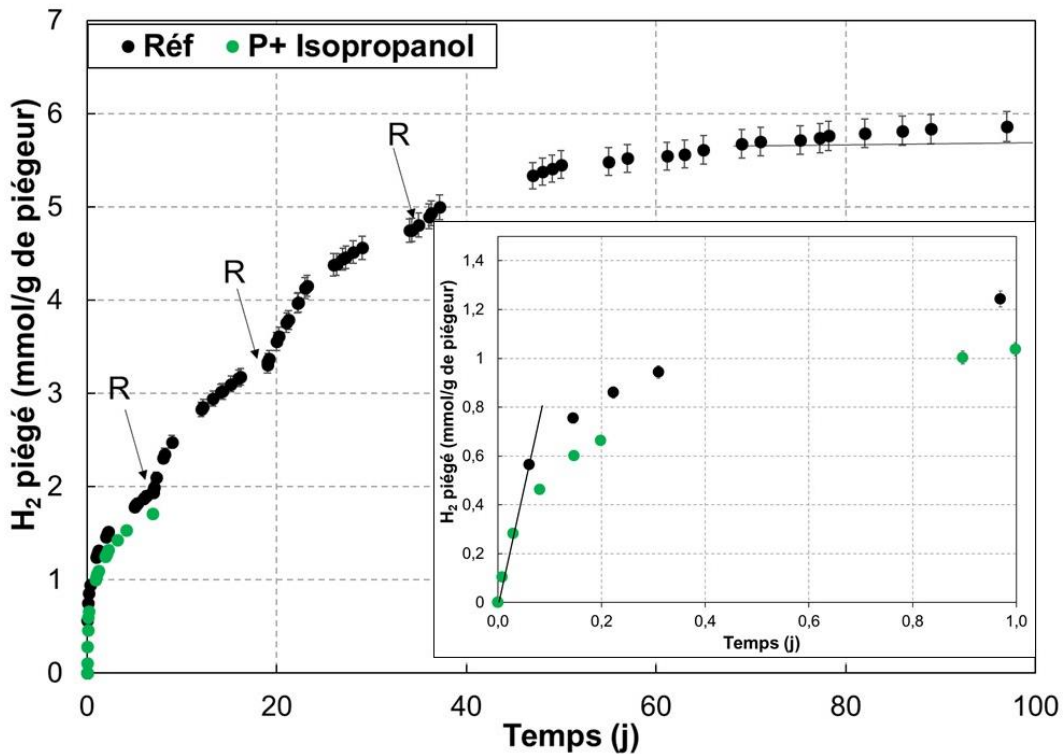
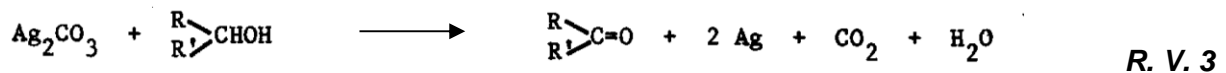


Figure V. 1 : Influence du rinçage à l'isopropanol sur les propriétés de piégeage du piègeur ( $m_{\text{piégeur}} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{réacteur}} = 1 \text{ L}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/96\%$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) - les flèches indiquent les re-remplissages du réacteur

Tableau V. 1 : Influence du rinçage à l'isopropanol sur la cinétique de piégeage initiale de  $\text{H}_2$  ( $m_{\text{piégeur}} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{réacteur}} = 1 \text{ L}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/96\%$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Nom de l'échantillon	Pente à l'origine ( $\text{mmol} \times \text{g}^{-1} \times \text{j}^{-1}$ )
P référence	$9.4 \pm 0.8$
P + Isopropanol	$9.5 \pm 0.9$

Le piègeur mis en suspension dans l'isopropanol a été analysé par diffraction des rayons X. Son diffractogramme, comparé à celui du piègeur de référence sur la Figure V. 2, possède des pics caractéristiques de l'argent métallique. Fetizon *et al.* [253] ont montré que le carbonate d'argent est un oxydant doux des alcools primaires ou secondaires en aldéhydes ou cétones selon la réaction bilan suivante :



L'opération de rinçage du piègeur à l'isopropanol peut donc entraîner une réduction partielle de l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en argent métal, et il n'est pas exclu que cela affecte la capacité de piégeage dans la mesure où l'argent métallique est un moins bon promoteur que le carbonate d'argent [7]. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour vérifier ce point.

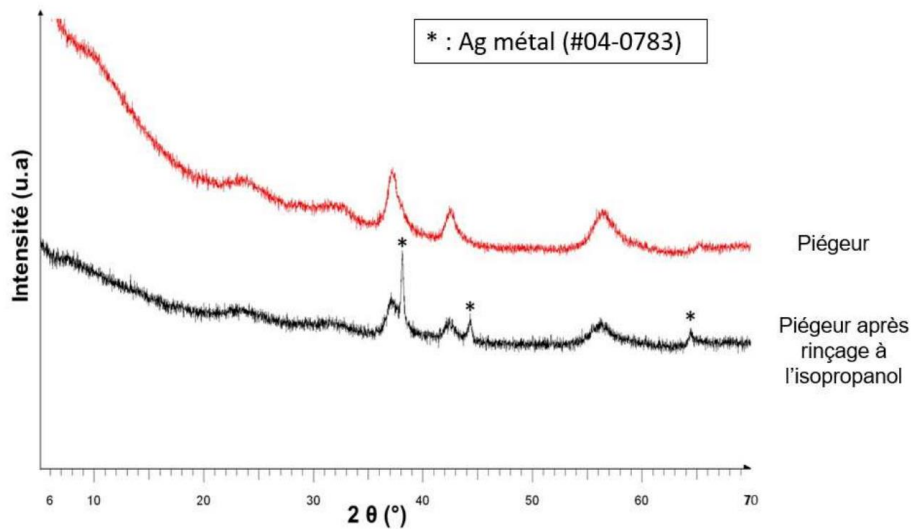


Figure V. 2 : Diffractogrammes du piégeur avant et après rinçage à l'isopropanol

#### 1.4. Influence du sulfate de calcium sur le piégeage du dihydrogène

S'il est introduit dans un matériau à base de ciment sulfo-alumineux, le piégeur se trouve en contact d'une solution contenant des ions calcium et sulfate dont le pH augmente progressivement d'environ 7 à 11. Les courbes de piégeage du dihydrogène par deux piégeurs ayant au préalable été mis en contact avec une solution de sulfate de calcium à un pH de 8 ou un pH de 11 ( $P + CaSO_4$  pH = 8 et  $P + CaSO_4$  pH = 11) sont comparées à celles du piégeur ayant simplement été rincé à l'isopropanol sur la Figure V. 3. La vitesse de piégeage initiale est déterminée dans chacun des cas à partir des valeurs des pentes à l'origine (Tableau V. 2). Les valeurs peuvent être classées par ordre décroissant :

$$P + \text{isopropanol (référence)} > P + CaSO_4 \text{ pH } 8 > P + CaSO_4 \text{ pH } 11$$

Ces résultats montrent que les réactions subies par le piégeur en présence de sulfate de calcium dégradent ses performances de piégeage. A un pH de 8, les principales évolutions observées sont liées à une réactivité de surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , conduisant à la sorption d'ions calcium et, dans une moindre mesure, d'ions sulfate. Cette sorption ralentit donc le piégeage du dihydrogène, peut-être parce que l'accès aux sites de surface est plus difficile et que les sites réactifs sont moins nombreux. L'augmentation du pH provoque une augmentation de la quantité de calcium sorbée sur le  $\gamma\text{-MnO}_2$ , mais conduit également à une déstabilisation de l' $Ag_2CO_3$  en  $Ag_2O$  qui est connu pour être un moins bon promoteur [7]. Des essais complémentaires seraient donc nécessaires pour déterminer si le ralentissement du piégeage à un pH de 11 résulte d'une sorption accrue du calcium, de la déstabilisation du carbonate d'argent, ou de ces deux processus. De même, l'étude de la capacité de piégeage des différents piégeurs reste à réaliser.

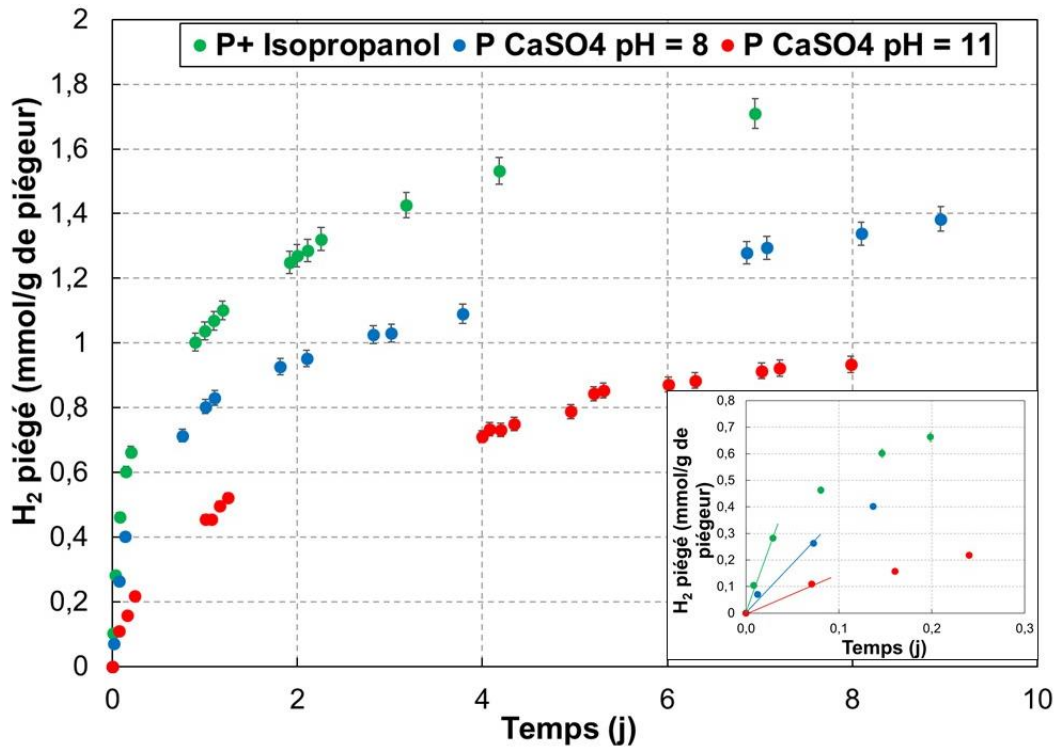


Figure V. 3 : Influence de la mise en contact du piégeur avec des solutions de sulfate de calcium à pH 8 et pH 11 sur les propriétés de piégeage du piégeur ( $m_{\text{piégeur}} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{réacteur}} = 1 \text{ L}$ ,  $H_2/N_2 = 4/96\%$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Tableau V. 2 : Influence de la mise en contact du piégeur avec une solution de sulfate de calcium à un pH de 8 ou de 11 sur la cinétique de piégeage initiale de  $H_2$  ( $m_{\text{piégeur}} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{réacteur}} = 1 \text{ L}$ ,  $H_2/N_2 = 4/96\%$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Nom de l'échantillon	Pente à l'origine ( $\text{mmol} \times \text{g}^{-1} \times \text{j}^{-1}$ )
P + Isopropanol	$9.5 \pm 0.9$
P + $\text{CaSO}_4$ pH = 8	$3.5 \pm 0.3$
P + $\text{CaSO}_4$ pH = 11	$1.5 \pm 0.0$

### 1.5. Influence du dihydrogénophosphate de potassium sur le piégeage du dihydrogène

Introduit dans un matériau à base de ciment phospho-magnésien, le piégeur se trouve au contact d'une solution contenant des ions potassium et phosphate dont le pH augmente d'environ 4 à 8. Les courbes de piégeage du dihydrogène par le piégeur ayant été mis en contact avec les solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH de 4 et à un pH de 8 sont comparées à celles du piégeur séché à l'isopropanol sur la Figure V. 4. Dans tous les cas, les vitesses de piégeage initiales sont très proches. La transformation du carbonate d'argent en phosphate d'argent se produisant avec la solution du dihydrogénophosphate de potassium à pH 8, de même que la sorption des ions  $H_2PO_4^-$  (à pH 4) et  $HPO_4^{2-}$  (à pH 8) sur le piégeur ne semblent donc pas affecter la cinétique de piégeage initiale du dihydrogène. Ce résultat se distingue de celui obtenu avec le sulfate de calcium pour lequel un ralentissement du piégeage est observé à un pH de 8.

Malgré le fait que les trois piégeurs étudiés ont une vitesse de piégeage initiale identique, celle-ci semble toutefois diminuer lorsque le piégeur a été placé en contact avec la solution de dihydrogénophosphate de potassium à un pH de 8. Les analyses des piégeurs seront à

poursuivre sur des temps plus longs afin de conclure sur l'influence des solutions de dihydrogénophosphate de potassium sur la capacité de piégeage.

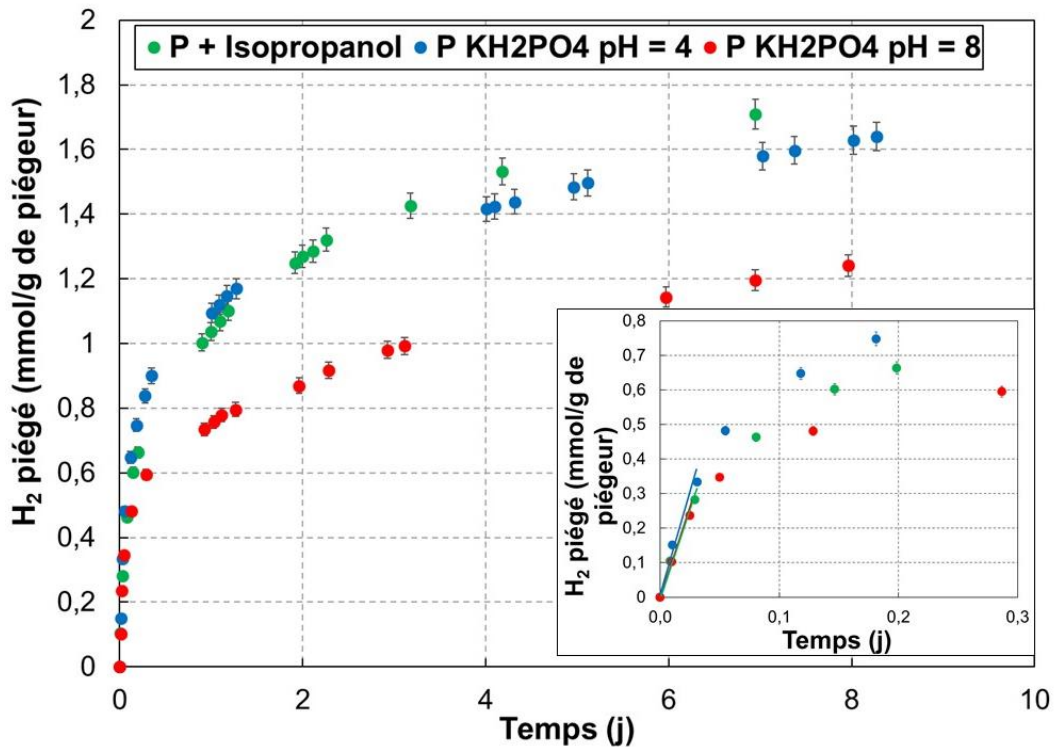


Figure V. 4 : Influence de la mise en contact du piégeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à pH 4 et pH 8 sur les propriétés de piégeage du piégeur ( $m_{\text{piégeur}} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{réacteur}} = 1 \text{ L}$ ,  $H_2/N_2 = 4/96\%$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Tableau V. 3 : Influence de la mise en contact du piégeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium à pH 4 ou pH 8 sur la cinétique de piégeage initiale de  $H_2$  ( $m_{\text{piégeur}} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{réacteur}} = 1 \text{ L}$ ,  $H_2/N_2 = 4/96\%$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Nom de l'échantillon	Pente à l'origine ( $\text{mmol} \times \text{g}^{-1} \times \text{j}^{-1}$ )
P + Isopropanol	$9.5 \pm 0.9$
P + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> pH = 4	$10.4 \pm 1,4$
P + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> pH = 8	$9.4 \pm 0.5$

## 1.6. Récapitulatif

Le piégeage du dihydrogène par le piégeur a été étudié en fonction de l'historique subi par ce dernier :

- H1 : rinçage à l'isopropanol et séchage,
- H2 : équilibrage avec une solution de sulfate de calcium à pH 8 ou 11, rinçage à l'isopropanol et séchage,
- H3 : équilibrage avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium de pH 4 ou 8, rinçage à l'isopropanol et séchage.

Les historiques H1 et H3 n'ont aucune incidence sur la vitesse initiale de piégeage du dihydrogène. En revanche, un ralentissement est observé avec l'historique H<sub>2</sub>, plus marqué si le pH de la solution de sulfate de calcium est ajusté à 11 plutôt qu'à 8. Ce ralentissement pourrait être lié aux évolutions chimiques subies par le piégeur :

- sorption d'ions calcium et, dans une moindre mesure, d'ions sulfate,
- dissolution du carbonate d'argent au profit de l'oxyde d'argent à pH 11.



La sorption d'ions  $K^+$ ,  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  et la transformation du carbonate d'argent en phosphate d'argent observées avec la solution de  $KH_2PO_4$ , ou la réduction partielle du carbonate d'argent en argent métallique induite par le rinçage à l'isopropanol, ne semblent pas affecter significativement la cinétique de piégeage initiale. Leur influence sur la capacité de piégeage reste en revanche à préciser.

## 2. Piégeage du dihydrogène par des pâtes et mortiers sulfo-alumineux et phospho-magnésiens incorporant du piégeur

La finalité du projet dans lequel s'inscrit cette thèse est de produire des mortiers cimentaires incorporant du piégeur, utilisables pour immobiliser des déchets tritiés et permettant de limiter les émanations de tritium gazeux des colis de déchets cimentés. Le relâchement du tritium dépendra de nombreux paramètres comme :

- la cinétique de dégazage des déchets tritiés,
- la diffusion du tritium gazeux dans la matrice, elle-même fonction du réseau poreux (porosité totale, taille des pores, connectivité, tortuosité, état de saturation),
- l'accessibilité du piégeur, sa cinétique et sa capacité de piégeage.

En première approche, des essais sont réalisés afin d'évaluer l'intérêt de matériaux à base des ciments phospho-magnésien ou sulfo-alumineux développés dans ce travail pour piéger du dihydrogène généré en leur sein. Pour ce faire, le relâchement de dihydrogène est comparé à celui obtenu à partir de matériaux similaires, mais dans lesquels le piégeur est remplacé par du  $\gamma\text{-MnO}_2$  qui, en l'absence de promoteur, ne permet pas de piéger le dihydrogène [7], ou de matrices conventionnelles à base de ciment Portland. Deux approches sont étudiées pour générer *in situ* du dihydrogène :

- la radiolyse de l'eau par irradiation gamma externe des matériaux,
- la corrosion d'aluminium métallique enrobé dans les matrices.

### 2.1. Performance de piégeage des matrices cimentaires incorporant le piégeur : cas du dihydrogène produit *in situ* par radiolyse

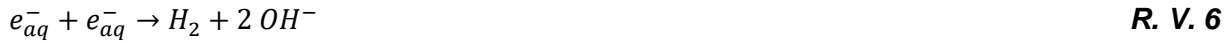
#### 2.1.1. Démarche expérimentale

Lors d'une irradiation externe (rayonnement  $\gamma$ ) à débit de dose modéré, les matériaux cimentaires présentent dans l'ensemble une bonne tenue pour des doses cumulées pouvant aller jusqu'à  $10^{10}$ , voire  $10^{11}$  Gy, sans transformation minéralogique [255]. Les conséquences de l'irradiation se manifestent surtout par la radiolyse de l'eau résiduelle et l'émanation de dihydrogène gazeux [37]. Celui-ci fait partie des six espèces produites lors de la décomposition primaire de l'eau, mais il peut également résulter de réactions chimiques secondaires entre les espèces primaires.

La première étape de la décomposition primaire de l'eau, dite hétérogène, permet en effet d'obtenir les produits primaires suivants :  $e_{aq}^-$ ,  $H^*$ ,  $OH^*$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2^*$ ,  $HO^-$ ,  $H_3O^+$ .

Lors de la deuxième étape, dite homogène, les espèces produites précédemment peuvent réagir à leur tour entre elles (R. V. 4 à R. V. 9) ou avec d'autres espèces présentes en solution.





Cette étude vise donc à soumettre à une irradiation  $\gamma$  dans l'installation Gammatec du CEA Marcoule différents matériaux incorporant du piégeur ou du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , celui-ci est utilisé comme référence car il possède une distribution granulaire proche de celle du piégeur (cf chapitre 4), mais sans propriété de piégeage de  $H_2$  en l'absence de promoteur [7]. Les matériaux étudiés sont des mortiers phospho-magnésiens ainsi que des pâtes de ciment sulfo-alumineux ou Portland de rapport E/C égal à 0.6. La quantité de dihydrogène relâchée par les différents matériaux est alors quantifiée en fonction de la dose intégrée.

### 2.1.2. Protocoles mis en œuvre

Les formulations des matériaux élaborés sont présentées dans les Tableaux V. 4 à V. 6. Le taux d'incorporation massique du piégeur ou du  $\gamma\text{-MnO}_2$  est fixé à 10% massique.

**Tableau V. 4 : Formulation des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6) incorporant le piégeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ou du  $\gamma\text{-MnO}_2$  (pour 1 L)**

Constituants	CSA avec $\gamma\text{-MnO}_2$	CSA avec piégeur
Ciment (g)	496.4	
Clinker (g)	397.1	
Anhydrite (g)	99.3	
Eau (g)	299.2	
MnO <sub>2</sub> (g)	224.4	
Piégeur (g)		224.4

**Tableau V. 5 : Formulation des mortiers de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH)<sub>3</sub>]/C = 0.04) incorporant le piégeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ou du  $\gamma\text{-MnO}_2$  (pour 1 L)**

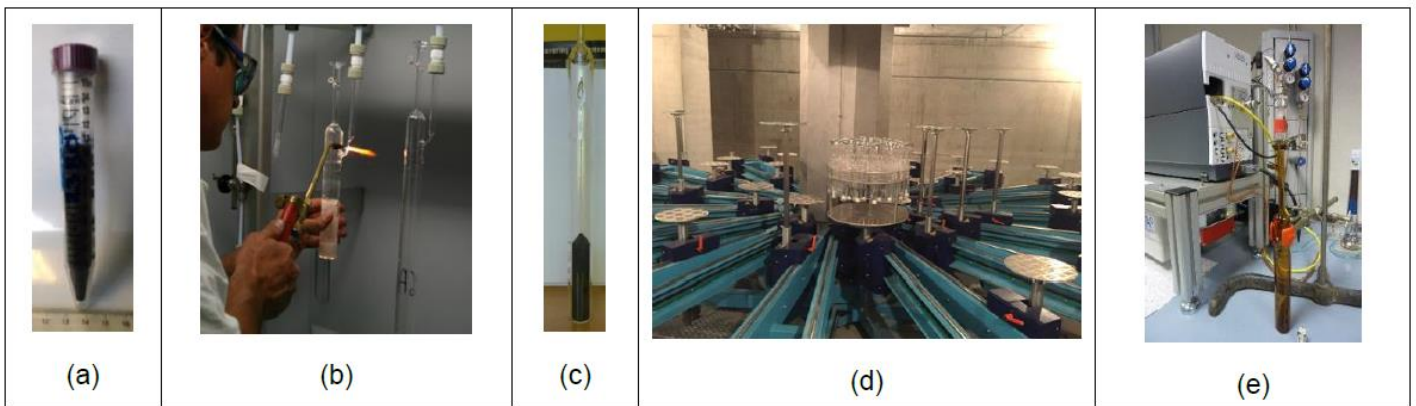
Constituants	MKP avec $\gamma\text{-MnO}_2$	MKP avec piégeur
Ciment (g)	574.5	
MgO Magchem 10CR (M.A.F. MagnesiteB V) (g)	131.3	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Krista (g)	443.2	
Sable Sibelco Mios (0.1-1.2) (g)	574.5	
Cendres volantes Carling (EDF) (g)	459.6	
B(OH) <sub>3</sub> (VWR Rectapur) (g)	23.0	
Eau (g)	293.0	
MnO <sub>2</sub> (g)	221.0	
Piégeur (g)		221.0

**Tableau V. 6 : Formulation des pâtes de ciment Portland (E/C = 0.6) incorporant le piégeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ou du  $\gamma\text{-MnO}_2$  (pour 1 L)**

Constituants	CEM I avec $\gamma\text{-MnO}_2$	CEM I avec piégeur
CEM I Calcia Beaucaire CEM I 52.5N PM-ES CP2 (g)	1052.7	
Eau (g)	631.7	
MnO <sub>2</sub> (g)	187.2	
Piégeur (g)		187.2

Des volumes de 10 mL des différents matériaux sont coulés dans des tubes en plastique d'un diamètre de 15 mm. Ceux-ci sont hermétiquement fermés et conservés 3 mois à 20°C (Figure V. 5a). Les matériaux sont ensuite démoulés, pesés et introduits dans des ampoules de verre de 100 mL. Les ampoules sont scellées sous atmosphère inerte (argon) à une pression de l'ordre de 900 mbar (Figure V. 5b). Le conditionnement des échantillons en ampoules de verre scellées assure le confinement des gaz de radiolyse.

Les échantillons sont soumis à une irradiation  $\gamma$  externe à l'aide d'une source de  $^{60}\text{Co}$ . Les échantillons sont irradiés à un débit de dose de 900 Gy/h jusqu'à obtenir des doses intégrées de 150, 300, 500 et 1000 kGy. Après leur sortie de l'irradiateur, les échantillons sont laissés au repos durant 1 mois à 20°C afin de permettre au dihydrogène produit lors de la radiolyse de diffuser au travers du matériau. Des essais antérieurs à notre étude, réalisés sur des pâtes de ciment Portland, ont montré que cette durée est suffisante pour atteindre une concentration d'équilibre dans le ciel gazeux de l'ampoule. Le ciel de l'ampoule est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (Figure V. 5e) selon la méthode détaillée en annexe B.3.



**Figure V. 5 : Essais d'irradiation des pâtes de ciment et mortiers (a : échantillon coulé dans un tube de centrifugation ; b : scellement de l'échantillon dans une ampoule en verre ; c : échantillon après scellement ; d : ampoules dans l'irradiateur Gammatec ; e : chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse du ciel gazeux des ampoules)**

### **2.1.3. Résultats et discussion**

Le nombre de moles de dihydrogène produit lors de la radiolyse est calculé à partir de la teneur en dihydrogène mesurée par CPG dans le ciel gazeux des ampoules. Les essais étant réalisés sur des matériaux dont la teneur en eau est différente, le nombre de moles de dihydrogène produit est normalisé par la masse d'eau contenue dans chacun des échantillons.

La Figure V. 6 compare les quantités de dihydrogène produites par les différents matériaux en fonction de la dose intégrée. Plusieurs conclusions peuvent être dégagées.

Dans le cas des matériaux contenant du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , la nature du matériau cimentaire influe sur la quantité de dihydrogène produite par radiolyse. La production la plus faible est obtenue avec le mortier phospho-magnésien, la plus importante avec la pâte de ciment Portland, la pâte de sulfo-alumineux occupant une position intermédiaire assez proche de celle de la pâte de ciment Portland. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Chartier *et al.* [256]. Par ailleurs, la quantité de dihydrogène augmente de façon linéaire avec la dose intégrée dans le cas des pâtes de ciment sulfo-alumineux et Portland. En revanche, elle reste relativement stable pour le mortier phospho-magnésien.

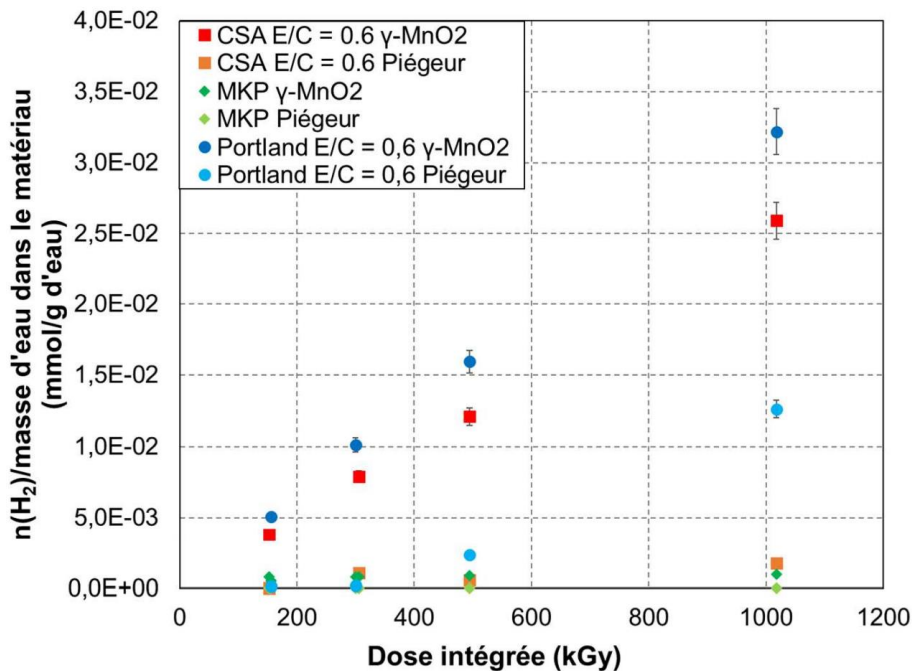


Figure V. 6 : Influence du matériau et de la dose intégrée sur la quantité de dihydrogène produite par radiolyse (les barres d'erreur représentent l'intervalle contenant la valeur vraie du paramètre mesuré avec un niveau de confiance de 95%)

Le remplacement du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> par du piégeur entraîne une diminution significative de la production de dihydrogène pour une dose intégrée donnée quelle que soit la nature du liant. La fraction de dihydrogène ayant réagi avec le piégeur peut être estimée par comparaison avec les résultats obtenus en présence de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (Eq. V. 3).

$$\text{Fraction de dihydrogène piégé (\%)} = \frac{n(H_2)_{\text{produite par le MnO}_2} - n(H_2)_{\text{produite par le piégeur}}}{n(H_2)_{\text{produite par le MnO}_2}} \quad \text{Eq. V. 3}$$

Il est à noter que ce calcul ne peut être effectué que pour les pâtes de ciment Portland et sulfo-alumineux. En effet, dans le cas du mortier phospho-magnésien incorporant du piégeur, la teneur en dihydrogène dans le ciel gazeux des ampoules est inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée, ce qui s'explique par deux facteurs : le rendement de production radiolytique du liant phospho-magnésien qui est inférieur à celui des autres liants, et l'effet de dilution introduit par le sable contenu dans l'échantillon (la masse d'eau introduite dans l'ampoule est plus faible pour un échantillon de mortier que pour un échantillon de pâte).

Si l'on excepte les résultats obtenus pour la dose de 300 kGy qui seraient à confirmer, la Figure V. 7 montre que la fraction de dihydrogène piégée en présence de piégeur reste supérieure à 90% avec la pâte de ciment sulfo-alumineux, tandis qu'elle semble chuter lorsque la dose intégrée augmente (et corrélativement la quantité de dihydrogène à piéger) dans le cas de la pâte de ciment Portland. Plusieurs hypothèses pourraient permettre d'expliquer ce résultat :

- un effet cinétique : il serait intéressant de déterminer si l'augmentation du temps d'attente entre la fin de l'irradiation et l'analyse a une influence sur les résultats obtenus,
- une perte d'efficacité du piégeur en milieu cimentaire de type Portland qui pourrait être liée à une mauvaise accessibilité, à une évolution chimique du piégeur et/ou à une hygrométrie plus importante au sein du matériau suite à une auto-dessiccation plus faible que pour les autres liants.

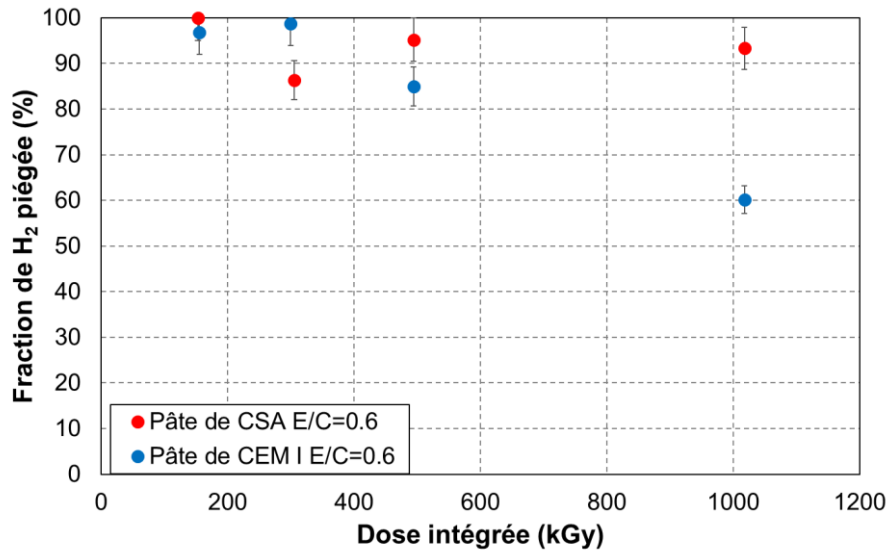


Figure V. 7 : Fractions de dihydrogène piégées par les pâtes de ciment sulfo-alumineux incorporant 10% massique de piégeur

La Figure V. 8 présente le nombre de moles de dihydrogène piégé par les pâtes de ciment sulfo-alumineux et Portland, rapporté à la masse de piégeur qu'elles contiennent. Ce nombre de moles reste inférieur de près de deux ordres de grandeur à la capacité de piégeage du piégeur neuf déterminée au début de ce chapitre (5.7 mmol H<sub>2</sub>/g de piégeur). Ce résultat tend à montrer que la saturation du piégeur n'est pas atteinte dans nos expériences. Il reste cependant à confirmer car la capacité de piégeage pourrait être affectée par la nature et la quantité d'ions sorbés à la surface du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>.

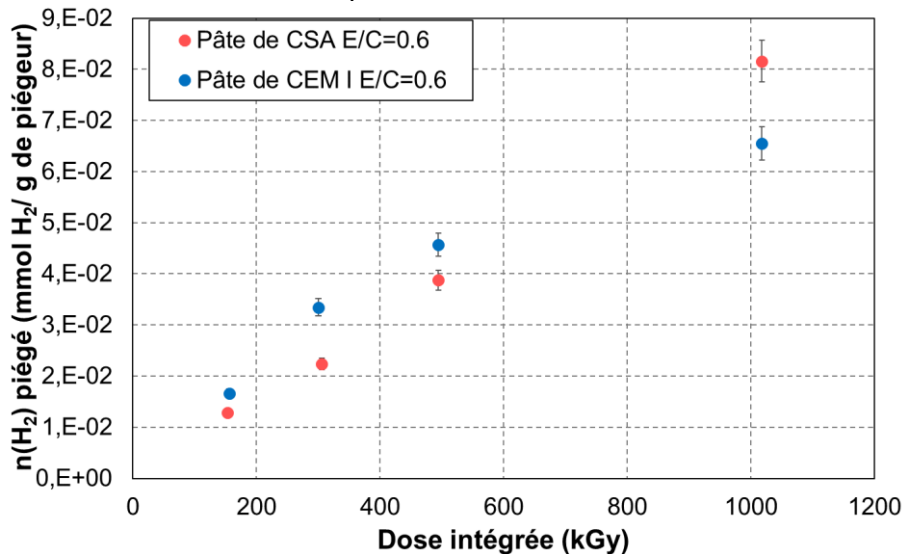


Figure V. 8 : Influence de la nature du ciment et de la dose intégrée sur le nombre de moles de dihydrogène fixé par gramme de piégeur dans les expériences d'irradiation

Le rendement de production radiolytique du dihydrogène  $G(H_2)$  est calculé en rapportant le nombre de moles de dihydrogène produites à la dose intégrée par le matériau et à sa teneur en eau.

$$G(H_2)_{eau\ totale} = \frac{n(H_2)}{D \times m_{eau\ totale}} \quad \text{Eq. V. 4}$$

où  $G(H_2)$  correspond au rendement radiolytique de production de dihydrogène (mol/J),  $n(H_2)$  à la quantité de dihydrogène produite (mol),  $D$  à la dose intégrée (kGy),  $m_{eau\ totale}$  à la masse d'eau totale du matériau (en g).

Les valeurs obtenues, qui varient peu en fonction de la dose intégrée (sauf dans le cas de la pâte de CEM I avec piégeur), sont toujours inférieures au rendement primaire de production radiolytique de l'eau pure ( $4.4 \times 10^{-8}$  mol/J [257]) (Figure V. 9) : faiblement dans le cas des pâtes de ciment Portland et sulfo-alumineux incorporant du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , ou de plus d'un ordre de grandeur dans le cas des mortiers phospho-magnésiens et de la pâte de ciment sulfo-alumineux incorporant du piégeur.

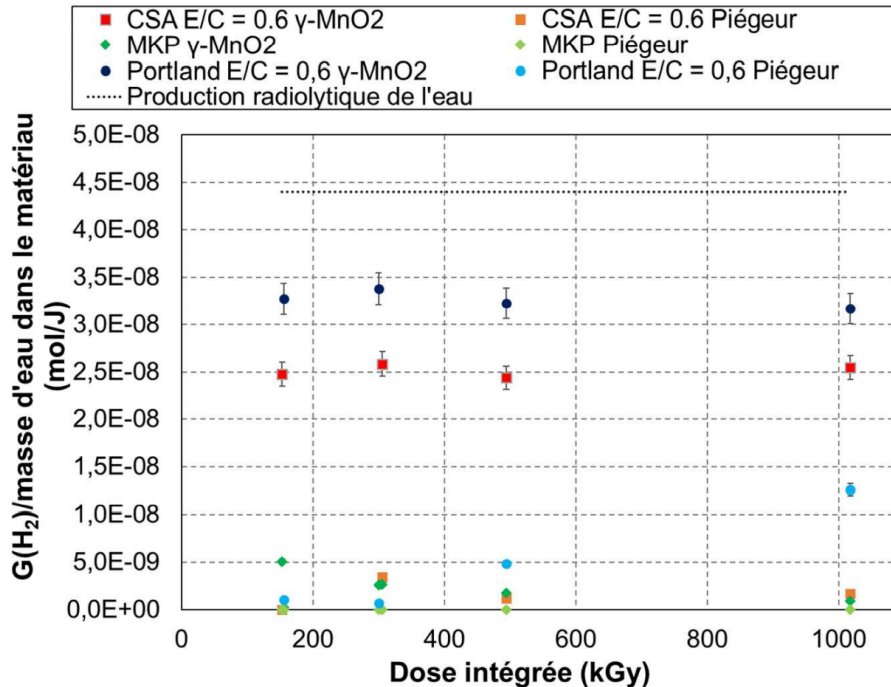
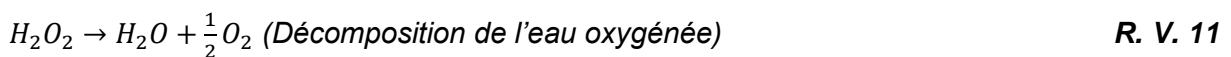


Figure V. 9 : Rendements de production radiolytique de dihydrogène pour les différents matériaux (normalisés par rapport à leur masse d'eau). La ligne en pointillés indique le rendement primaire de l'eau ( $4.4 \times 10^{-8}$  mol/J)

Enfin, l'analyse des différents gaz présents dans le ciel des ampoules par CPG montre la présence systématique de dioxygène dont la teneur augmente avec la dose intégrée (Figure V. 10). Selon Jiang *et al.* [258], le dioxygène est produit suivant le mécanisme suivant :



Le  $\text{MnO}_2$  catalyse la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, ce qui explique la production de dioxygène observée dans le ciel des ampoules.



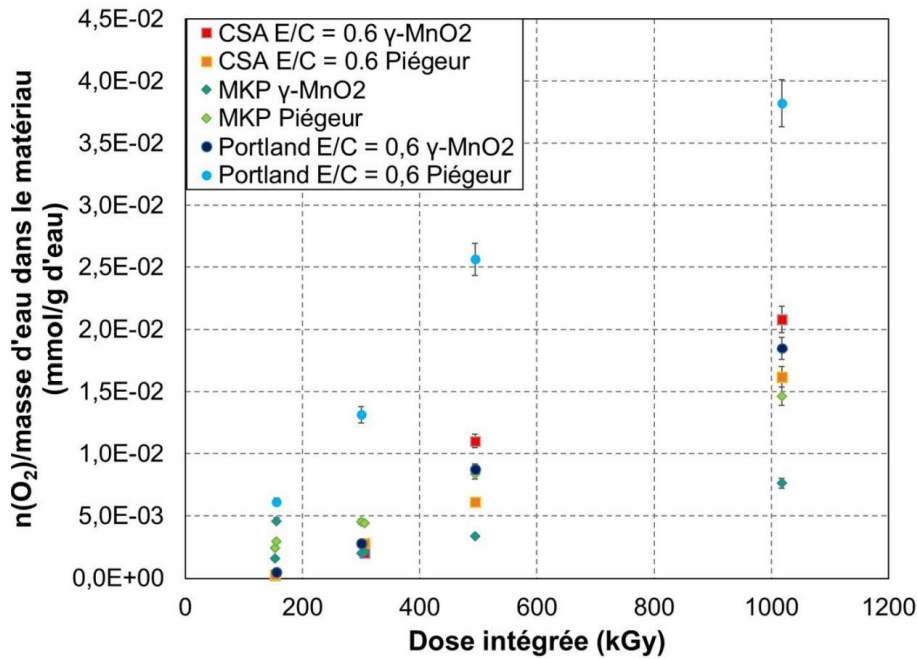


Figure V. 10 : Quantité de dioxygène produite par les différentes matrices étudiées (rapportée à la masse d'eau du matériau)

#### 2.1.4. Récapitulatif

L'irradiation  $\gamma$  externe des différentes matrices cimentaires permet de dégager les conclusions suivantes.

Les matrices cimentaires incorporant du piégeur produisent moins de dihydrogène que celles contenant du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- le piégeur piège le dihydrogène,
- le piégeur réagit avec les espèces radicalaires produites lors de la radiolyse et empêche leur recombinaison pour former du dihydrogène.

La pâte de ciment sulfo-alumineux avec piégeur piège une quantité plus importante de dihydrogène que la pâte de ciment Portland pour les doses intégrées les plus élevées.

Si l'on se base sur la capacité d'échange du piégeur neuf, la limite de saturation serait loin d'être atteinte dans les matériaux irradiés. Ce résultat reste toutefois à confirmer en déterminant la capacité du piégeur dans des environnements chimiques plus représentatifs des différentes matrices.

Aux doses intégrées étudiées, la production de dihydrogène par radiolyse au sein du mortier phospho-magnésien est insuffisante pour évaluer les performances du piégeur dans cette matrice.



## 2.2. Performance de piégeage des matrices cimentaire incorporant le piégeur : cas du dihydrogène produit *in situ* par corrosion de l'aluminium

Les essais d'irradiation des matériaux ont montré que les émanations de dihydrogène de radiolyse sont plus faibles pour les matériaux cimentaires avec piégeur que pour ceux n'en comportant pas. Il demeure cependant une ambiguïté : le plus faible relâchement de dihydrogène résulte-t-il du piégeage de ce dernier, ou de sa production plus faible par suite d'une réaction du piégeur avec ses précurseurs ? Par ailleurs, aucune quantification n'a pu être effectuée dans le cas du mortier phospho-magnésien dans la mesure où les quantités de dihydrogène relâchées en présence de piégeur étaient trop faibles pour être mesurées avec notre méthode d'analyse. Une seconde méthode pour produire du dihydrogène *in situ* a donc été testée : la corrosion d'aluminium métallique enrobé dans les matrices.

### 2.2.1. Démarche expérimentale

Le diagramme potentiel-pH de l'aluminium est présenté sur la Figure V. 11. En milieu acide, l'aluminium se corrompt avec production de dihydrogène selon la réaction suivante :



En milieu basique, c'est la réaction de corrosion R. V. 13 qui est observée.



La zone de passivation de l'aluminium est observée pour des pH compris entre 3 et 9. Cette passivation s'explique par la formation d'un dépôt protecteur d'alumine dont la solubilité dépend du pH.

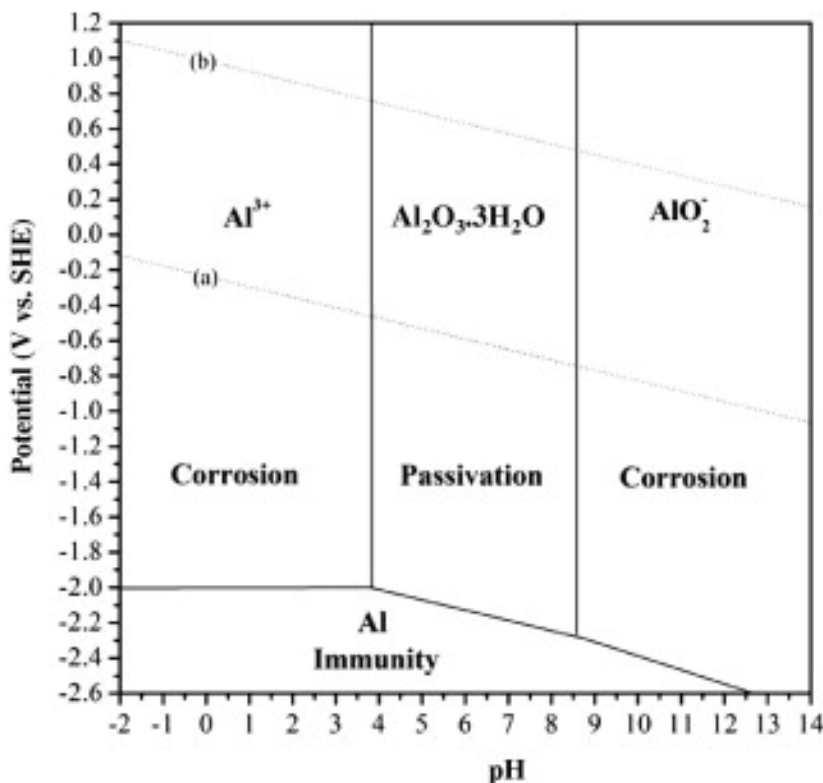


Figure V. 11 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium [157] - Les lignes (a) et (b) définissent le domaine de stabilité de l'eau.

Ainsi, la vitesse de corrosion calculée par Pourbaix [157] est la plus faible dans le domaine de passivation (Figure V. 12), alors qu'elle augmente fortement pour des pH inférieurs à 3 et supérieurs à 9. Le pH de la solution interstitielle d'un mortier phospho-magnésien de rapport Mg/P égal à 1, initialement voisin de 4 en début d'hydratation, augmente pour se stabiliser à une valeur proche de 8. Au contraire, celui d'un mortier sulfo-alumineux riche en ye'elinite et sulfate de calcium est initialement proche de 7 mais augmente rapidement pour atteindre une valeur généralement comprise entre 11 et 12. On peut donc s'attendre à une corrosion de l'aluminium beaucoup moins rapide dans un mortier phospho-magnésien que dans un mortier sulfo-alumineux. Le mortier phospho-magnésien est d'ailleurs à l'étude pour le conditionnement de déchets contenant de l'aluminium métallique [120]. En conséquence, pour produire des quantités significatives de dihydrogène par corrosion de l'aluminium dans un mortier phospho-magnésien, il est nécessaire d'introduire une surface d'aluminium plus importante que dans un mortier sulfo-alumineux.

Des mortiers phospho-magnésiens et sulfo-alumineux sont donc élaborés pour enrober respectivement de la poudre et un barreau d'aluminium métallique. Les enrobés obtenus sont placés dans des réacteurs étanches du type de ceux utilisés dans le paragraphe 1 de ce chapitre. La composition de la phase gazeuse présente dans le ciel des réacteurs, et plus précisément leur teneur en dihydrogène, est ensuite mesurée à échéances régulières.

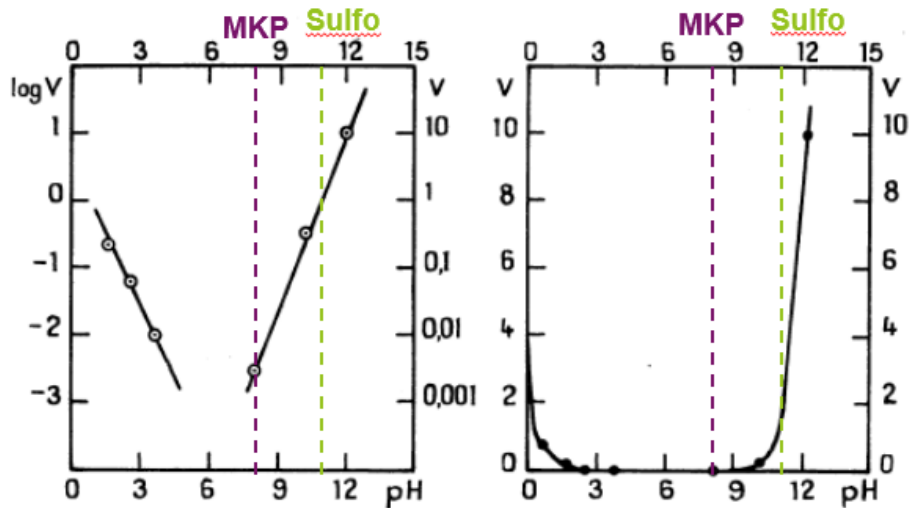


Figure V. 12 : Influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium ( $v$ , vitesse de corrosion en  $\text{mg}/(\text{dm}^2.\text{h})$ )[157]

### 2.2.2. Protocoles mis en œuvre

Deux mortiers sont élaborés à partir des compositions cimentaires précédemment définies dans les chapitres 2 et 3 (Tableau V. 7, Tableau V. 8). Le développement des formulations a été mené au LCBC en parallèle de notre travail de thèse et a permis d'obtenir des matériaux dont les propriétés, récapitulées dans le Tableau V. 9, sont compatibles avec celles recherchées pour des mortiers de blocage de déchets hétérogènes. Il est à noter que, si l'on excepte l'ajout de poudre d'aluminium, la formulation du mortier phospho-magnésien est identique à celle soumise à une irradiation gamma.

**Tableau V. 7 : Formulation (pour 100 mL) de mortier sulfo-alumineux avec du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ou du piégeur utilisée pour enrober un barreau d'aluminium métallique**

Formulation	CSA avec $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	CSA avec Piégeur
<b>Sable Leucate 0-2 (g)</b> ( $d_{min} = 71\mu\text{m}$ - $d_{max} = 2543\mu\text{m}$ , SiO <sub>2</sub> = 98.07 %wt., Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.54%wt., Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.07%wt. )	115.9	
<b>Filler Calcitec 2002 M(g)</b> ( $d_{10} = 2.6\mu\text{m}$ , $d_{50} = 13.6\mu\text{m}$ , $d_{90} = 40.5\mu\text{m}$ , CaCO <sub>3</sub> = 98.86%wt., MgO = 0.21%wt., SiO <sub>2</sub> = 0.16 %wt., Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.05%wt., Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.03%wt. et S = 0.03%wt.)	13.1	
<b>MnO<sub>2</sub> (g)</b>		
<b>Piégeur (g)</b>		22.4
<b>Clinker (g)</b>	39.7	
<b>Anhydrite (g)</b>	9.9	
<b>Plastifiant (g)</b>	0.25	
<b>Eau (g)</b>	29.9	
<b>B(OH)<sub>3</sub> (g)</b>	0.74	
<b>Barreau d'aluminium</b>	$\phi = 9.5\text{ mm}$ , $l \sim 25\text{ mm}$	
<b>Surface développée d'aluminium (cm<sup>2</sup>)</b>	8,89	8,76

**Tableau V. 8 : Formulation (pour 100 mL) de mortier phospho-magnésien avec du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ou du piégeur utilisée pour enrober de la poudre d'aluminium métallique**

Formulation	MKP avec $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	MKP avec piégeur
<b>MgO Magchem 10 CR (g)</b>	13.13	
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Krista (g)</b>	44.32	
<b>Sable Sibelco Mios 0.1 - 1.2 (g)</b>	57.45	
<b>Cendres volantes Carling (g)</b>	45.96	
<b>Acide borique B(OH)<sub>3</sub> (g)</b>	2.30	
<b>Eau déminéralisée (g)</b>	29.30	
<b>MnO<sub>2</sub> (g)</b>	22.10	
<b>Piégeur (g)</b>		22.10
<b>Poudre d'aluminium métallique (g)</b>	1.08	
<b>Surface développée d'aluminium (m<sup>2</sup>)</b>	0.868	

**Tableau V. 9 : Propriétés des mortiers phospho-magnésiens et sulfo-alumineux (sans aluminium)**

Propriété	Objectif recherché	Mortier sulfo-alumineux	Mortier phospho-magnésien
<b>Rhéologie à l'état frais</b>	- test d'étalement au mini cône : diamètre d'étalement $\geq 20$ cm - maintien d'ouvrabilité $\geq 1$ h	d = 21 cm OK	d = 25 cm OK ( $\geq 2$ h)
<b>Homogénéité</b>	- Absence d'eau exsudée 24 h après la prise - Ressuage transitoire $\leq 1\%$	OK Ressuage max. = 0.75%	OK Pas de ressuage
<b>Prise</b>	- Temps de début de prise Vicat $\geq 3$ h - Temps de fin de prise Vicat $\leq 24$ h	Début : 3 h Fin : 8 h	Début : 3 h 15 min Fin : 6 h
<b>Auto-échauffement</b>	- Température maximale mesurée en calorimétrie de Langavant sur 1575 $\pm 5$ g de mortier $< 70^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} = 64^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} = 68^\circ\text{C}$
<b>Résistance à la compression</b>	- $R_c > 20$ MPa après un minimum de 90 j de cure sous eau à température ambiante	$R_c = 60.7 \pm 0.3$ MPa (90 j de cure sous eau à T ambiante)	$R_c = 28.6 \pm 0.7$ MPa (90 j de cure sous eau à T ambiante)
<b>Porosité à l'eau</b>	- La plus faible possible	Porosité accessible à l'eau = 15.0 % à (11 mois de cure sous sac à T ambiante)	Porosité accessible à l'eau = 14.8 % à (11 mois de cure sous sac à T ambiante)
<b>Perméabilité à l'azote</b>	- La plus faible possible	$10^{-18}$ m <sup>2</sup> à (28 j de cure sous sac, 100% H.R. à T ambiante)	$10^{-17}$ m <sup>2</sup> à (28 j de cure sous sac, 100% H.R. à T ambiante)
<b>Stabilité dimensionnelle</b>	- Mesure jusqu'à stabilisation des variations dimensionnelles et pondérales d'éprouvettes 4x4x16 cm conservées : o en sac scellé à température ambiante o sous eau à température ambiante o à 20°C et 65% H.R. o à 38°C et 100% H.R. - Vérification visuelle de l'absence de fissures	A 153 jours,  $\delta l/l \approx -69$ $\mu\text{m}/\text{m}$  $\delta l/l \approx 81$ $\mu\text{m}/\text{m}$ $\delta l/l \approx -312$ $\mu\text{m}/\text{m}$ $\delta l/l \approx 81$ $\mu\text{m}/\text{m}$	Stabilisation à partir de 120 j  $\delta l/l \approx 50$ $\mu\text{m}/\text{m}$  $\delta l/l \approx 160$ $\mu\text{m}/\text{m}$ $\delta l/l \approx -860$ $\mu\text{m}/\text{m}$ $\delta l/l \approx -75$ $\mu\text{m}/\text{m}$ Pas de fissures à 230 j

Des volumes de 100 mL de mortier sont préparés dans des pots en polyéthylène à l'aide d'un agitateur mécanique équipé d'une pale en forme d'ancre en rotation à 100 t.min<sup>-1</sup>. La poudre d'aluminium est ajoutée au mortier phospho-magnésien lors du malaxage. Le barreau d'aluminium est introduit dans le mortier sulfo-alumineux frais en veillant à son recouvrement total et à l'absence de contact avec les parois du pot. Chaque pot est ensuite placé dans un réacteur en acier étanche dont le couvercle est équipé d'un piquage qui peut être connecté à une pompe à vide, à un réseau d'alimentation d'azote ou à un chromatographe en phase gazeuse (Figure V. 13). Cinq purges sont réalisées dans le réacteur suivant le protocole suivant :

- mise en dépression du pot (P =150 mbar),
- introduction d'azote jusqu'à une pression de 750 mbar.

Les pots sont ensuite conservés à 22 $\pm$ 2°C et le ciel du réacteur est analysé régulièrement par chromatographie en phase gazeuse, selon la méthode décrite en annexe B.3. (limite de détection correspondant à 0.01% d'hydrogène dans le ciel du réacteur).

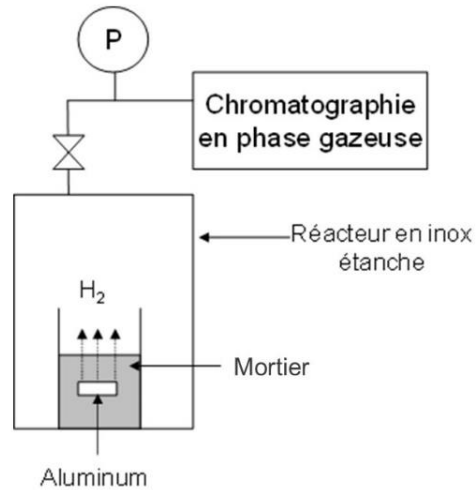


Figure V. 13 : Dispositif de mesure du dihydrogène produit par les différents enrobés

### 2.2.3. Résultats et discussion

La quantité de dihydrogène relâchées dans le réacteur suite à la corrosion de l'aluminium est calculé à partir de l'Eq. V.5.

$$n(H_2) = \frac{P_{\text{réacteur}} \times \%_{\text{vol}} \times V_{\text{réacteur}}}{R \times T} \quad \text{Eq. V. 5}$$

Où  $P_{\text{réacteur}}$  représente la pression de gaz dans le réacteur (bar),  $\%_{\text{vol}}$  le pourcentage de H<sub>2</sub> dans le réacteur déterminé par CPG,  $V_{\text{réacteur}}$  le volume du réacteur (m<sup>3</sup>), R la constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et T la température de l'échantillon en K<sup>-1</sup>.

Les essais étant réalisés sur des matériaux incorporant des surfaces d'aluminium différentes, les résultats obtenus sont normalisés par rapport à la surface d'aluminium initialement introduite dans chaque échantillon (Figure V. 14, Figure V. 15).

Comme attendu, en présence de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, la quantité de dihydrogène produite par corrosion de l'aluminium est très différente d'un matériau à l'autre. Pour une même surface d'aluminium incorporée, le mortier sulfo-alumineux relâche 718 fois plus de dihydrogène à l'échéance d'un an que le mortier phospho-magnésien (soit 9.46 L/m<sup>2</sup> contre 0.013 L/m<sup>2</sup> à 1 bar et 25°C). Ce résultat s'explique par les différences de pH entre les deux systèmes (cf. Figure V. 12). Le relâchement de dihydrogène est fortement réduit lorsque le MnO<sub>2</sub> est remplacé par le piégeur, d'un facteur 73 pour le mortier sulfo-alumineux à l'échéance d'un an, et d'un facteur 1266 pour le mortier phospho-magnésien à la même échéance.

Les courbes de relâchement présentent des évolutions non monotones :

- Un premier pic de dihydrogène est observé après 1 jour dans le ciel gazeux du réacteur contenant le mortier sulfo-alumineux avec piégeur. La teneur en dihydrogène diminue ensuite avant de réaugmenter plus lentement après 41 j. Cau Dit Coumes *et al.* [120] ont déjà noté que la production de dihydrogène par de l'aluminium dans une pâte de ciment sulfo-alumineux est rapide pendant le premier jour qui suit le gâchage, qu'elle ralentit ensuite en raison d'une consommation de l'eau de gâchage par les réactions d'hydratation, avant de réaugmenter après 50 j. Cette réaugmentation est expliquée par un épuisement du sulfate de calcium qui conduit à un saut du pH de la solution interstitielle d'environ une unité, et donc à une augmentation de la vitesse de corrosion de l'aluminium. Il semble que la vitesse de piégeage du dihydrogène par le piégeur soit insuffisante pendant les 24 premières heures pour éviter son relâchement. Une remarque peut être faite cependant : malgré des conditions hydriques défavorables (porosité initialement totalement saturée), une fraction du dihydrogène est tout de même piégée puisque le nombre de moles relâchées en présence de piégeur est 2 fois plus faible qu'en son absence. La diminution ultérieure de la teneur en dihydrogène dans le ciel gazeux du réacteur peut s'expliquer par le piégeage en différé de la bouffée initiale de dihydrogène. Ultérieurement, la vitesse de corrosion de l'aluminium s'accélère, si bien qu'un lent relâchement de dihydrogène est à nouveau observé.
- Dans le cas du mortier phospho-magnésien, du dihydrogène est relâché en faible quantité dans le ciel gazeux jusqu'à l'échéance de 64 j. Sa teneur diminue ensuite, et et n'évolue plus à partir de 173 j, ce qui indique qu'un régime stationnaire a été atteint.

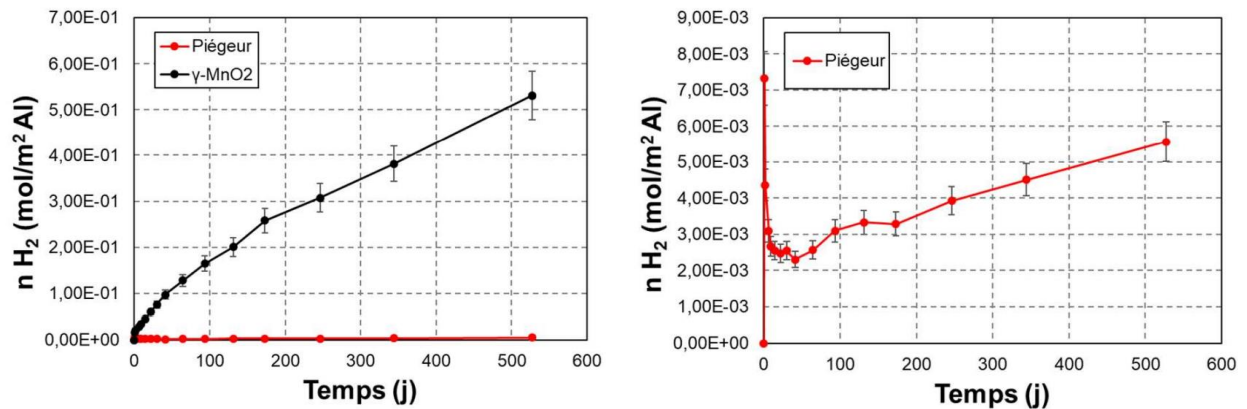


Figure V. 14 : Quantité de dihydrogène relâchée par les mortiers sulfo-alumineux avec  $\gamma\text{-MnO}_2$  ou piégeur

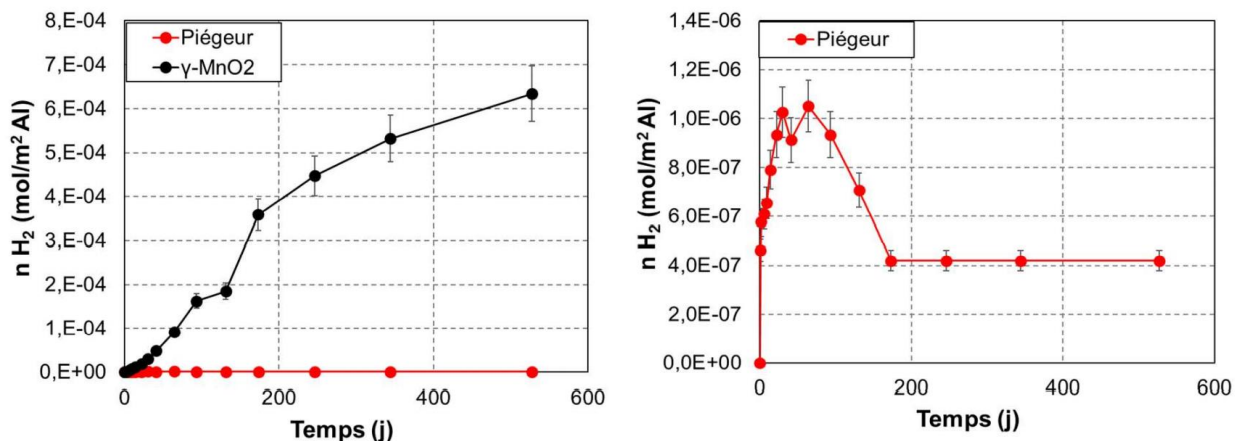


Figure V. 15 : Quantité de dihydrogène relâchée par les mortiers phospho-magnésiens avec  $\gamma\text{-MnO}_2$  ou piégeur



La quantité de dihydrogène ayant réagi avec le piégeur peut être estimée en comparant, pour un même liant, les résultats obtenus avec piégeur et  $MnO_2$ . La Figure V. 16 montre que la fraction de  $H_2$  piégée augmente avec l'échéance d'hydratation, pour atteindre 99.0% dans le cas du mortier sulfo-alumineux, et 99.9% dans le cas du mortier phospho-magnésien. Cette augmentation peut s'expliquer en considérant plusieurs hypothèses :

- la cinétique de production du dihydrogène ralentit au cours du temps,
- l'efficacité de piégeage augmente au cours du temps à mesure que l'auto-dessiccation des mortiers progresse,
- la porosité des mortiers diminue et s'affine au cours du temps, conduisant à une diffusion plus lente du dihydrogène au travers des matrices.

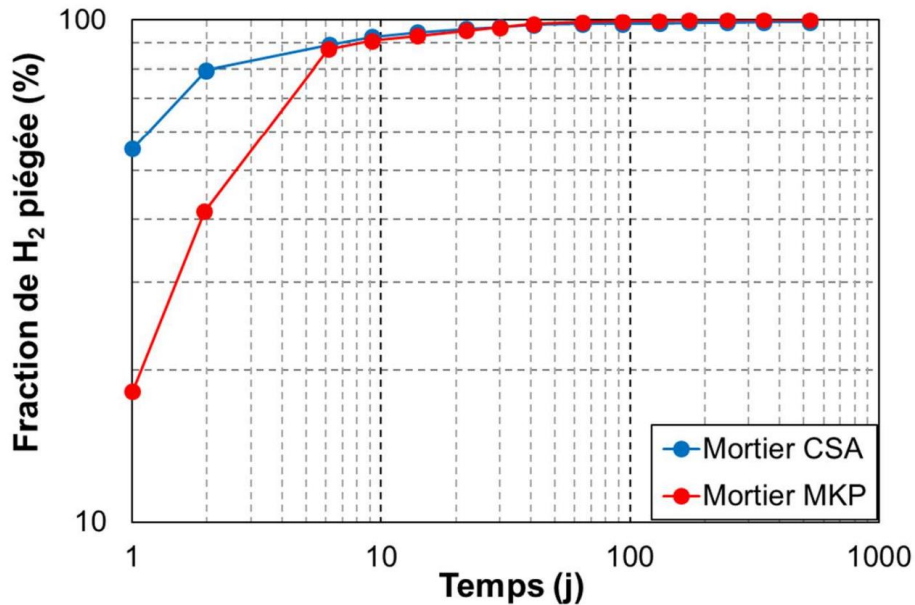


Figure V. 16 : Comparaison des fractions de dihydrogène piégées dans les mortiers phospho-magnésien et sulfo-alumineux incorporant 10% (en masse) de piégeur

Nous pouvons noter enfin (Figure V. 17) qu'avec le mortier sulfo-alumineux comme avec le mortier phospho-magnésien, la quantité de dihydrogène piégée en 18 mois reste très inférieure à la capacité de piégeage du piégeur neuf (5.7 mmol  $H_2$ /g de piégeur).

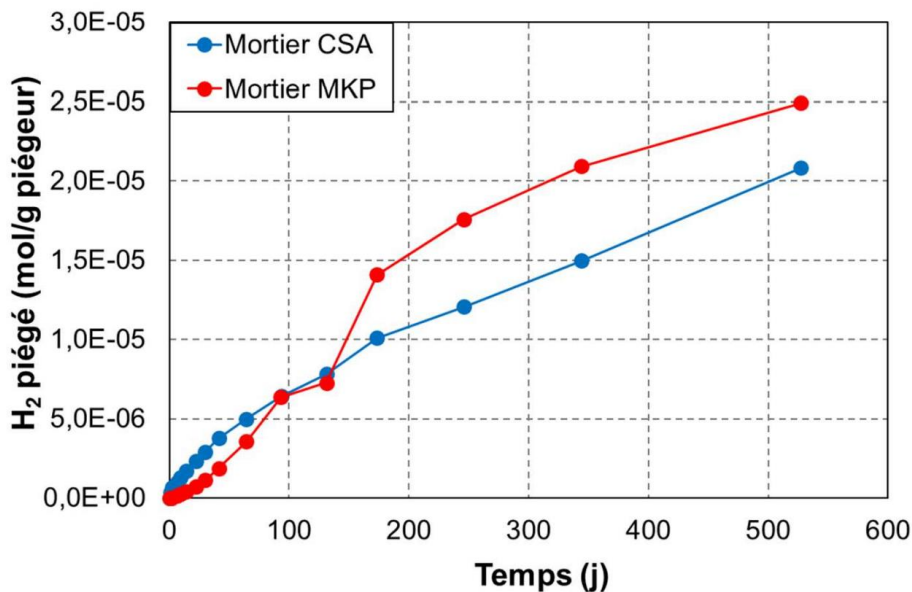


Figure V. 17 : Comparaison du nombre de moles de dihydrogène piégées par les mortiers phospho-magnésien et sulfo-alumineux avec piégeur incorporant 10% (en masse) de piégeur



#### 2.2.4. Récapitulatif

Les expériences de production du dihydrogène *in situ* par corrosion de l'aluminium métallique dans deux mortiers phospho-magnésien et sulfo-alumineux confirment l'intérêt d'incorporer du piégeur dans ces matériaux. Du dihydrogène est effectivement piégé par le piégeur, l'efficacité de piégeage augmentant avec l'avancement de l'hydratation. Les émanations de dihydrogène peuvent être maintenues à un niveau très bas (0.013 L/m<sup>2</sup> d'aluminium incorporé en un an) dans le mortier phospho-magnésien malgré la surface d'aluminium incorporée très importante (0.868 m<sup>2</sup> pour 100 mL de mortier). A titre de comparaison, la surface d'aluminium métallique incorporable dans un colis de déchets cimentés de 330 L destiné au Centre de Stockage de l'Aube est actuellement limitée à 0.1 m<sup>2</sup> [259] (soit 3.03x10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup> pour 100 mL). Avec un taux d'incorporation massique du piégeur de 10% dans les mortiers, les quantités de dihydrogène piégées en 18 mois restent très largement inférieures à la capacité de piégeage du piégeur.

### 3. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de comparer l'efficacité du piégeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en fonction de la matrice cimentaire dans laquelle il est incorporé.

Des expériences de piégeage du dihydrogène, utilisé comme simulant non radioactif du tritium, ont d'abord été conduites avec le piégeur seul. La vitesse de piégeage du dihydrogène diminue lorsque le piégeur a préalablement été équilibré avec une solution de sulfate de calcium, les ions sulfate et calcium étant présents dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux. Le ralentissement observé est plus important si le pH de cette solution est fixé à 11 (pH de fin d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux) plutôt qu'à 8 (pH de début d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux). Il est associé à la sorption d'ions calcium, et dans une moindre mesure sulfate, sur le piégeur, ainsi qu'à la déstabilisation du promoteur  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en  $\text{Ag}_2\text{O}$  à pH 11. En revanche, la mise en contact du piégeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium à pH 4 (pH de début d'hydratation d'un ciment phospho-magnésien) ou pH 8 (pH de fin d'hydratation d'un ciment phospho-magnésien de rapport Mg/P égal à 1), même si elle induit une évolution chimique du piégeur (sorption d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , précipitation d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), n'affecte pas la vitesse initiale de piégeage du dihydrogène.

Dans un second temps, le piégeur a été dispersé dans des pâtes de ciment ou mortiers avec un taux d'incorporation massique de 10%. Des matériaux de référence ont également été élaborés en substituant le piégeur par du  $\gamma\text{-MnO}_2$  de distribution granulaire similaire mais sans propriété de piégeage du dihydrogène. De façon à simuler le relâchement progressif de tritium gazeux par le déchet dans la matrice cimentaire, les matériaux ont d'abord été soumis à une irradiation gamma externe dans l'installation Gammatec du CEA Marcoule. Aux doses étudiées (cumuls de 150 kGy à 1 MGy), l'irradiation s'accompagne en effet de la production de dihydrogène par suite de la radiolyse de l'eau présente dans les éprouvettes cimentaires. Une forte réduction de la production de dihydrogène a été systématiquement observée en présence de piégeur :

- dans le cas du mortier phospho-magnésien, dont le rendement de production radiolytique de dihydrogène est inférieur à celui des autres matériaux étudiés, la teneur en dihydrogène produite en présence de piégeur devient inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée ;
- aux doses les plus élevées générant le plus de dihydrogène, le piégeage apparaît plus important dans la pâte de ciment sulfo-alumineux que dans celle de ciment Portland.

Une seconde approche a consisté à générer du dihydrogène au sein de deux mortiers phospho-magnésien et sulfo-alumineux par corrosion d'aluminium métallique enrobé dans ces

matrices. Les résultats obtenus confirment l'intérêt de l'ajout de piégeur à ces formulations puisque les émanations de dihydrogène peuvent être fortement réduites par rapport aux matériaux témoins avec  $\gamma\text{-MnO}_2$ . L'efficacité de piégeage augmente avec l'avancement de l'hydratation, pour atteindre des valeurs de 99.0 % (mortier sulfo-alumineux) ou 99.9% (mortier phospho-magnésien). Si l'on se base sur la capacité d'échange d'un piégeur neuf, la limite de saturation du piégeur est loin d'être atteinte dans les conditions expérimentales étudiées. Il conviendrait cependant de déterminer si cette capacité de piégeage peut être affectée par l'environnement chimique imposé par les différentes matrices cimentaires.



# CONCLUSION GENERALE

Pour être acceptés en stockage, les colis de déchets tritiés doivent satisfaire à des spécifications strictes limitant leur activité maximale et leur taux de dégazage en tritium. Ces limites sont, ou seront, dépassées par une partie des déchets tritiés produits ou à produire. Cela pourra en particulier être le cas pour certains déchets de la future installation de fusion thermonucléaire ITER. Le Projet d'Investissement d'Avenir (PIA) MACH<sup>3</sup>, dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, leur est consacré. Différentes solutions peuvent être envisagées pour limiter les émanations de tritium gazeux des colis de déchets. La voie que nous avons explorée consiste à développer des matrices cimentaires de conditionnement spécifiques qui, outre leur fonction d'immobilisation du déchet, permettent aussi de piéger le tritium gazeux relâché. Pour ce faire, un piègeur de type  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est dispersé au sein du matériau cimentaire. Le piègeur perdant de son efficacité en milieu humide, ce travail a été consacré dans un premier temps à l'élaboration de ciments à forte demande chimique en eau, conduisant par les seules réactions d'hydratation à une désaturation importante du réseau poreux des matériaux obtenus. Deux liants ont ainsi été formulés à l'aide d'essais expérimentaux et de simulations thermodynamiques :

- un ciment sulfo-alumineux, dont la composition optimisée comporte 80% de clinker riche en ye'elimate (ye'elimate 54% et bélite 29%) et 20% d'anhydrite,
- un ciment phospho-magnésien, constitué d'un oxyde de magnésium calciné à haute température et de dihydrogénophosphate de potassium introduits en proportions équimolaires.

Dans un deuxième temps, l'influence du piègeur sur le déroulement de leur hydratation (cinétique, nature des produits formés) a été investiguée à l'aide d'un ensemble de techniques de caractérisation (microcalorimétrie isotherme, conductimétrie, diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et spectroscopie par RMN-MAS du <sup>31</sup>P). De façon réciproque, la question de l'influence du milieu cimentaire sur la composition du piègeur a ensuite été abordée en s'appuyant sur des simulations thermodynamiques et des caractérisations expérimentales d'échantillons de piègeur, ou de son constituant majoritaire la nsutite ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ), après mise en contact avec des solutions cimentaires simplifiées. Le piègeur possédant une réactivité en milieu cimentaire, il est alors apparu nécessaire de vérifier ses performances de piégeage du dihydrogène, utilisé comme simulant non radioactif du tritium, dans un tel milieu. Une approche séquentielle a été mise en place, conduisant à étudier successivement :

- le piègeur à l'état sec, après mise en contact préalable avec des solutions porales simplifiées des deux matrices cimentaires d'intérêt,
- le piègeur dispersé dans des pâtes ou mortiers élaborés à partir de ciment phospho-magnésien ou sulfo-alumineux.

Dans ce dernier cas, l'originalité du travail a été de générer *in situ* le dihydrogène au sein des matériaux, soit par radiolyse de l'eau sous l'effet d'une irradiation gamma externe, soit par corrosion d'aluminium métallique introduit dans les deux matrices.

Les résultats obtenus permettent d'apporter des éléments de réponse aux différentes questions soulevées à la fin du premier chapitre de ce manuscrit.

## **1. Quelle est l'influence du piégeur sur l'hydratation des liants étudiés (ciment sulfo-alumineux et phospho-magnésien) ?**

### **1.1. Cas du ciment sulfo-alumineux**

En l'absence de piégeur, l'hydratation de la pâte de ciment sulfo-alumineux de rapport E/C égal à 0.6 présente un déroulement conforme à celui déjà décrit dans la littérature. L'hydratation de la ye'elinite en présence d'anhydrite conduit, jusqu'à l'échéance de 24 h, à la précipitation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium. La source de sulfate de calcium s'épuisant, du monosulfoaluminate de calcium hydraté se forme ensuite. La bélite, deuxième phase majoritaire du clinker sulfo-alumineux utilisé dans notre étude, s'hydrate plus lentement que la ye'elinite et conduit, à partir de 7 jours, à la précipitation de strätlingite avec consommation partielle de l'hydroxyde d'aluminium.

L'incorporation de piégeur à hauteur de 10 % (en masse) dans la pâte de ciment sulfo-alumineux engendre un retard de prise d'environ 30 min, mais ne semble pas avoir d'effet notable sur le déroulement ultérieur de l'hydratation. En particulier, les assemblages minéralogiques formés restent inchangés. De façon inattendue, la fraction d'eau liée pendant les deux premières heures est plus importante en présence de piégeur qu'en son absence, alors que l'hydratation est moins avancée. Ce paradoxe s'explique par une réactivité de surface du piégeur conduisant à la sorption d'eau à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ . La fraction d'eau liée des deux pâtes (sans et avec 10% de piégeur) évolue ensuite de façon identique, confirmant l'influence négligeable du piégeur sur la suite de l'hydratation. Elle atteint une valeur proche de 70% à 90 j et n'évolue plus notablement aux échéances ultérieures.

L'étude des interactions entre le piégeur et les ions calcium et sulfate fournit des éléments d'explication de l'effet retardateur du piégeur. Il a été mis en évidence que des ions calcium et, dans une moindre mesure, des ions sulfate s'adsorbent à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Cette sorption entraîne une accélération de la dissolution des phases anhydres du ciment sulfo-alumineux au très jeune âge, se traduisant par une augmentation du premier pic de flux de chaleur enregistré par microcalorimétrie isotherme. La vitesse d'hydratation d'un ciment dépend de deux paramètres : la vitesse de dissolution des phases anhydres et la vitesse de précipitation des hydrates. Le retard induit par le piégeur sur les premiers stades de l'hydratation pourrait donc résulter d'un délai dans la précipitation des hydrates qui serait causé par une modification des rapports de concentrations calcium/sulfate et calcium/aluminium en solution du fait des réactions de sorption à la surface du piégeur. Cette hypothèse nécessite toutefois d'être confirmée.

### **1.2. Cas du ciment phospho-magnésien**

L'hydratation d'un ciment phospho-magnésien conduit à la formation de K-struvite selon un processus qui peut faire intervenir différents intermédiaires réactionnels en fonction de la composition initiale du liant, du rapport E/C et du retardateur utilisé. Dans notre étude (Mg/P = 1, E/C = 0.51,  $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C} = 0.04$ ), la précipitation transitoire d'un composé phosphaté amorphe ou nanocristallisé a été mise en évidence par RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  et analyse thermogravimétrique.

L'incorporation de piégeur à hauteur de 10% (en masse) dans la pâte de ciment phospho-magnésien accélère son hydratation. Le temps de fin de prise Vicat est ainsi réduit d'une dizaine d'heures. Cette accélération ne peut être totalement expliquée par un effet filler. La réactivité du piégeur intervient également au travers de deux processus : la sorption d'ions

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , ainsi que la précipitation de phosphate d'argent. La consommation d'ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate qui en résulte conduit à une accélération de la dissolution des phases anhydres du ciment phospho-magnésien au très jeune âge, mise en évidence par l'augmentation du premier pic de flux de chaleur en microcalorimétrie isotherme. La consommation de ces ions pourrait également entraîner une augmentation du pH et du rapport molaire Mg/P de la solution, éléments connus pour accélérer l'hydratation et favoriser la formation de K-struvite.

L'évolution minéralogique reste globalement inchangée en présence de piègeur. Celui-ci influence donc principalement les premiers stades de l'hydratation du ciment phospho-magnésien, mais pas son déroulement ultérieur. La fraction d'eau liée, en présence comme en l'absence de piègeur, est de l'ordre de 90% après 28 j de réaction et n'évolue plus que faiblement par la suite.

## **2. Quelle est l'influence de la matrice cimentaire sur les propriétés de piégeage du piègeur ?**

Comme indiqué précédemment, lorsque le piègeur est mis en suspension dans une solution de sulfate de calcium à pH 8 ou pH 11, des ions calcium et sulfate s'adsorbent à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Le carbonate d'argent, présent dans le piègeur, se déstabilise par ailleurs en oxyde d'argent à pH 11. Ces évolutions de composition entraînent un ralentissement de la vitesse de piégeage initiale du dihydrogène par le piègeur, plus importante à pH 11 qu'à pH 8.

Il n'en est pas de même des évolutions de composition induites par la mise en contact du piègeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium. La vitesse de piégeage initiale du dihydrogène par le piègeur reste en effet inchangée malgré la sorption d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  et la précipitation de phosphate d'argent (plus importante à pH 8 qu'à pH 4). Celle-ci semble néanmoins diminuer ultérieurement lors de la sorption d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  à la surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  et la précipitation de phosphate d'argent. Des essais de piégeage à plus long terme doivent être réalisés afin de confirmer ce résultat.

## **3. Les matériaux élaborés permettent-ils le piégeage du dihydrogène (utilisé comme simulat non radioactif du tritium) relâché en leur sein par les déchets conditionnés ?**

Au cours de cette étude, le piègeur a été dispersé dans des pâtes de ciment ou des mortiers avec un taux d'incorporation massique de 10%. Des matériaux de référence ont également été élaborés en substituant le piègeur par de la nsutite de distribution granulaire similaire, mais sans propriété de piégeage du dihydrogène ou du tritium. Que le dihydrogène soit généré au sein des matériaux par corrosion de l'aluminium métallique ou radiolyse de l'eau, une forte réduction des émanations de dihydrogène par les matrices a été systématiquement observée en présence de piègeur. L'efficacité de piégeage atteint :

- 99.0 % et 99.9% à l'échéance de 500 j pour des mortiers enrobant de l'aluminium et préparés respectivement à partir de ciment sulfo-alumineux et phospho-magnésien ;
- 94% pour une pâte de ciment sulfo-alumineux ayant subi une irradiation gamma externe jusqu'à une dose intégrée de 1 MGy. A titre de comparaison, l'efficacité de piégeage chute à 60% pour une pâte de ciment Portland irradiée dans les mêmes conditions. Il est à noter que cette efficacité de piégeage n'a pu être quantifiée pour le mortier phospho-magnésien en raison d'une teneur en dihydrogène relâchée inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée.

Ces expériences confirment donc l'intérêt, pour réduire les émanations de dihydrogène, de l'ajout du piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  aux mortiers élaborés à partir des ciments phospho-magnésiens et sulfo-alumineux définis dans ce travail. L'efficacité de piégeage à long terme semble légèrement supérieure dans le mortier phospho-magnésien malgré sa perméabilité plus élevée. Deux éléments d'explication peuvent être avancés :

- une plus forte fraction d'eau liée, qui pourrait conduire à une hygrométrie interne plus faible,
- un environnement chimique qui affecte moins les propriétés de piégeage du piègeur.

Cependant, pour une application à l'immobilisation de déchets tritiés, le choix de la matrice devra également prendre en compte la compatibilité chimique entre le liant, les constituants du déchet et les matériaux présents dans l'environnement proche dans un site de stockage.



## PERSPECTIVES

A l'issue de ce travail de thèse, des questions restent en suspens concernant les interactions entre le piègeur et la matrice cimentaire, les performances de piégeage du dihydrogène et du tritium ainsi que la durabilité des matériaux formulés.

### **1. Influence du piègeur sur l'hydratation des ciments phospho-magnésien et sulfo-alumineux**

Il a été montré que le piègeur retarde l'hydratation du ciment sulfo-alumineux, mais accélère celle du ciment phospho-magnésien. Des hypothèses ont été avancées pour expliquer ces effets opposés. Leur validation passera par une analyse fine de l'évolution au cours du temps du pH et de la composition de la solution interstitielle de pâtes de ciment exemptes de piègeur, ou l'incorporant à différentes teneurs. Cette évolution devra être mise en regard de celle de la phase solide. Les assemblages minéralogiques formés à différents stades de l'hydratation pourront être caractérisés par diffraction des rayons X et quantifiés par analyse Rietveld. La nature des phases amorphes ou nanocristallines éventuellement formées pourra être précisée par un recours plus grand aux analyses spectroscopiques (RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  pour le ciment phospho-magnésien, RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  pour le ciment sulfo-alumineux, spectroscopie Raman).

### **2. Réactivité du piègeur en milieu cimentaire**

En première approche, la réactivité du piègeur et de ses constituants a été étudiée dans des milieux de composition simplifiée : solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique de pH variable entre 3 et 11, solutions de sulfate de calcium de pH ajusté à 8 ou 11, solutions de dihydrogénophosphate de potassium ou nitrate de magnésium de pH ajusté à 4 ou 8. Pour poursuivre ce travail, il conviendra de s'intéresser aux autres ions présents dans les solutions interstitielles des pâtes de ciment sulfo-alumineux ( $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ) ou phospho-magnésien ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ), pris séparément, puis en compétition les uns avec les autres, pour différentes valeurs de pH.

Les premières briques d'une modélisation de la réactivité de surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  ont été posées, avec la définition d'un modèle de sorption à deux sites pour décrire l'ionisation de surface du  $\gamma\text{-MnO}_2$  en fonction du pH. Il pourrait être intéressant d'explicitier l'origine de ces deux types sites. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- existence de manganèse aux degrés d'oxydation III et IV ,
- sites relatifs aux blocs de pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et de ramsdellite  $\text{R-MnO}_2$ , dont l'intercroissance aléatoire génère la nsutite ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ).

La première hypothèse pourrait être testée grâce à la réalisation d'analyses XPS du piègeur, la seconde par l'étude et la modélisation de la réactivité de surface de la pyrolusite et de la ramsdellite.

L'amélioration du modèle de complexation de surface de la nsutite passera par la prise en compte de la sorption des principaux cations et anions présents dans les milieux cimentaires d'intérêt. Pour ce faire, il sera nécessaire d'établir leur isotherme de sorption à différents pH. Ces courbes pourront alors servir de données d'entrée pour l'ajustement des valeurs des constantes de sorption.

### **3. Piégeage du dihydrogène et du tritium**

Afin de simplifier les essais, le dihydrogène a été utilisé comme simulant non radioactif du tritium pour tester les performances de piégeage. L'influence de la composition chimique du piègeur (sorption d'ions, déstabilisation éventuelle du carbonate d'argent) sur la vitesse initiale de piégeage a ainsi pu être déterminée. Dans la suite, il sera également important de préciser son influence sur la capacité de piégeage. La connaissance de ce paramètre est en effet nécessaire pour optimiser le taux d'incorporation du piègeur dans la matrice cimentaire en fonction des émanations de gaz attendues.

Tous les essais de piégeage ayant été conduits avec du dihydrogène, il conviendra de vérifier que les résultats obtenus restent valides avec du tritium. Pour ce faire, des essais de conditionnement de barreaux d'inconel tritiés sont prévus au CEA de Cadarache dans le cadre du projet MACH<sup>3</sup>, ainsi que la mesure du coefficient de diffusion du tritium gazeux dans les différentes matrices cimentaires.

Une resaturation graduelle du matériau sur le site de stockage ne pouvant être exclue pendant la durée de vie des colis de déchets tritiés, le taux de saturation de la porosité des matrices cimentaires pourra varier au cours du temps. L'effet de l'hygrométrie interne sur le piégeage du tritium devra donc être déterminé. La question de la réversibilité du piégeage du tritium par suite d'échange isotopique devra également être instruite. Enfin, le tritium pouvant aussi se trouver en phase aqueuse (sous la forme HTO), il sera intéressant de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans les différentes matrices élaborées.

### **4. Durabilité des matrices cimentaires phospho-magnésiennes et sulfo-alumineuses**

Les ciments phospho-magnésiens et sulfo-alumineux sont des liants relativement récents pour lesquels les données de durabilité sont beaucoup moins nombreuses que celles relatives aux ciments Portland et composés. Il sera nécessaire d'étudier leur évolution dans l'environnement d'un site de stockage où ils pourront se trouver en contact avec des bétons conventionnels beaucoup plus alcalins. Il conviendra également de préciser les répercussions éventuelles de cette évolution sur le piégeage du tritium.

Pour terminer, soulignons que ce travail, dédié aux déchets tritiés, ouvre également des perspectives pour le conditionnement d'autres déchets radioactifs :

- des déchets métalliques susceptibles de se corroder en matrice cimentaire,
- des déchets fortement irradiants, ou possédant une teneur élevée en émetteurs alpha.

L'ajout de piègeur à la matrice cimentaire, en limitant les émanations de dihydrogène, pourrait permettre d'augmenter le taux d'incorporation de ces déchets, de limiter le foisonnement des colis produits et de préserver ainsi la ressource de stockage.

# **Annexes**



## Annexe A : La gestion des déchets nucléaires en France

Des déchets radioactifs sont produits par l'industrie nucléaire. Ces déchets doivent être gérés afin de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou dissémination de matières radioactives. Le stockage vise à isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité. Pour que celui-ci soit efficace, il est important de maîtriser toutes les étapes de la gestion des déchets radioactifs, de leur production à leur stockage définitif.

En France, les déchets radioactifs sont classés suivant deux paramètres :

- Le niveau de radioactivité, celui-ci est exprimé en Becquerels (Bq) par gramme. Les déchets radioactifs sont classés selon 4 catégories : haute activité (HA), moyenne activité (MA), faible activité (FA) et très faible activité (TFA).
- La période radioactive, elle représente le temps nécessaire pour que l'activité initiale d'une quantité d'un radionucléide donné soit divisée par deux. On distingue trois catégories [31] :
  - Les déchets dits à vie très courte (VTC), contenant des radionucléides dont la période est inférieure à 100 jours.
  - Les déchets dits à vie courte (VC), constitués principalement de radionucléides dont la période est inférieure ou égale à 31 ans.
  - Les déchets dits à vie longue (VL), qui contiennent une quantité importante de radionucléides dont la période est supérieure à 31 ans.







Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	 Gestion par décroissance radioactive	 Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)

Figure A.1 : Gestion des déchets radioactifs en fonction de leur catégorie en France [31]

## Annexe B : Techniques de caractérisation

### B.1. Analyse de la fraction liquide

Les compositions des fractions liquide des différentes suspensions étudiées dans le chapitre IV sont déterminés à l'aide de différentes techniques analytiques :

- La pH-métrie
- L'ICP-AES
- La chromatographie ionique

#### ❖ La pH-métrie

Le pH des suspensions est déterminé à l'aide d'un pH mètre Consort C931. Celui-ci est préalablement étalonné à partir d'étalon IUPAC de pH 1.28, 4.05, 6.67, 9.18 et 12.45 à 25°C.

#### ❖ L'ICP-AES

Les solutions sont analysées par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES) afin de déterminer leurs compositions élémentaires. L'ICP-AES utilisé dans ce travail est un spectromètre ICAP 6000 commercialisé par Thermofisher. Une gamme d'étalonnage contenant les éléments à doser (K, Ca, Mg) est préparée par dilution de solution mère à 1g/L fournie par Sigma Aldrich.

Les échantillons sont ensuite analysés directement ou dilués préalablement dans une solution d'acide nitrique à 2%. L'incertitude sur les mesures par ICP-AES est de 5%.

#### ❖ La chromatographie ionique

La chromatographie ionique a été utilisée pour doser les anions présents dans les solutions ainsi que les ions sodium. Les appareils utilisés dans ce travail sont des chromatographes 930 Compact IC Flex de Methrom équipés de colonnes pour doser les anions ou les cations.

La chromatographie anionique est utilisée pour doser les ions sulfate, phosphate et nitrate. L'éluant utilisé est un mélange de  $\text{NaHCO}_3$  1 mmol/L/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,2 mmol/L. La colonne utilisée est une Metrosep A Supp 5 (250/0.4).

La chromatographie cationique est utilisée pour doser les ions sodium. L'éluant utilisé est une solution d'acide nitrique à 5 mmol/L. La colonne utilisée est une Metrosep C Supp 1 (250/0.4). Le détecteur utilisé est un conductimètre. Un supprimeur permet d'abaisser la conductivité de la phase éluante.

### B.2. Analyse de la fraction solide

Différentes techniques analytiques sont utilisées pour caractériser le solide :

- La diffraction des rayons X
- L'analyse thermogravimétrique
- La RMN-MAS  $^{31}\text{P}$
- La microscopie électronique à balayage

#### ❖ La diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé dans ce travail est un Panalytical X'pert Pro équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur linéaire X'celerator comportant 122 détecteurs ponctuels alignés. Les échantillons sont ensuite analysés en réflexion avec la configuration

classique de Bragg-Brentano. L'acquisition est réalisée sur une plage de déplacements angulaires  $2\theta$  compris entre  $5^\circ$  et  $70^\circ$ , avec des pas de  $0,017^\circ$  et une durée totale d'analyse de 3 h.

#### ❖ L'Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil Netzsch TGA/DSC STA 409 PC. La perte de masse de l'échantillon est enregistrée lors d'une rampe de température de 25 à  $1\ 000^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous flux d'azote ( $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

#### ❖ La RMN-MAS $^{31}\text{P}$

Les spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance I 400 MHz (champ magnétique de 9,4 Tesla) à une fréquence de Larmor de 162 MHz. Le signal a été enregistré suite à une impulsion de  $2\ \mu\text{s}$  avec un angle d'impulsion de  $\pi/4$  et un temps de recyclage optimisé de 300 ou 600 secondes selon l'échantillon. Un découplage proton a été effectué en utilisant un champ radiofréquence de 70 kHz pendant l'acquisition. Ce découplage permet de simplifier les spectres en éliminant les interactions dipolaires hydrogène/hydrogène. Les spectres ont été acquis 8 fois. Les échantillons sont placés dans un rotor de 4 mm de diamètre en zircone. La fréquence de rotation a été fixée à 12.5 kHz. Une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% a été utilisée comme référence.

#### ❖ La microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de ce travail est un appareil FEI Inspect S50, utilisé en mode *high vacuum* avec une tension d'accélération de 15 kV. La distance de travail est de 9.7 mm.

Les analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (analyses EDX) sont réalisées avec un détecteur BRUKER X-Flash SSD  $10\ \text{mm}^2$ .

Dans le cas de l'observation de poudre, l'échantillon est fixé sur un plot, puis métallisé au carbone, avant d'être observé. Une cartographie élémentaire est réalisée sur cet échantillon, afin d'étudier la dispersion de l'argent dans celui-ci.

Préalablement à leur observation au MEB, les pâtes de ciment subissent un arrêt d'hydratation par rinçage à l'isopropanol. Les échantillons sont ensuite séchés durant au minimum 7 jours dans une enceinte à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  dont l'humidité relative est fixée à 23 % par une solution saturée d'acétate de potassium. Les échantillons sont par la suite imprégnés dans une résine époxy (EPO-TEK 301), puis sont polis sous éthanol avec différentes granulométries (jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$  sur pâte diamantée). Les sections polies sont par la suite métallisées au carbone, avant d'être observées au microscope électronique à balayage.

### **B.3. Analyse de la phase gazeuse**

#### ❖ La micro-chromatographie en phase gazeuse

Le micro-chromatographe en phase gazeuse utilisé dans ce travail est un appareil Micro-GC Fusion de Inficon composé d'un injecteur, d'une colonne Restek Rt-Msieve 5a de 10 m chauffée à  $80^\circ\text{C}$  et d'un détecteur à conductibilité thermique. Le gaz vecteur utilisé est de l'argon et la perte de charge dans la colonne est de 20 psi.



Un système de connexion directe permet de relier de façon étanche le réacteur à la boucle d'injection de l'analyseur. Le vide (<15 mbar) est alors fait dans la boucle d'injection et le circuit de raccordement au réacteur. La vanne du réacteur (assurant son confinement) est ouverte et la pression dans la boucle d'injection est mesurée. Le gaz est ensuite injecté dans l'appareil pour l'analyse.

❖ **La chromatographie en phase gazeuse**

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est un appareil Agilent Technologie 7820 A. Les caractéristiques de la méthode d'analyse sont les suivantes :

- colonne Molecular Sieve 13X 5a 45-60 Mesh (2mx1/8"x2.0mm SS)
- gaz vecteur = argon
- température du four = 50°C
- débit du gaz vecteur = 20 mL/min
- détecteur de type catharomètre.

Le chromatographe en phase gazeuse est utilisé pour analyser le ciel gazeux d'ampoules en verre ou de réacteurs en acier inoxydable.

✓ Cas des ampoules

L'ampoule est connectée de façon étanche à la boucle d'injection du chromatographe en utilisant un raccord Rotulex. La boucle d'injection et le circuit de raccordement à l'ampoule sont placés en dépression (<15 mbar). Le confinement de l'ampoule est rompu, de sorte que le gaz qu'elle contient se détende dans le circuit de raccordement et la boucle d'injection. La pression dans la boucle d'injection est mesurée, puis le gaz est injecté dans la colonne.

Une présence importante d'oxygène et d'azote dans les ampoules témoigne en général d'un problème d'étanchéité (entrée d'air lors du scellement sous argon, fuites dues à des fêlures des ampoules ou lors de la connexion à l'analyseur (plus rare)), ce qui conduit à invalider un certain nombre de mesures.

✓ Cas du réacteur

Le réacteur est relié de façon étanche à la boucle d'injection de l'analyseur. Puis le vide dans la boucle d'injection et le circuit de raccordement au réacteur est fait. La vanne du réacteur (assurant le confinement du réacteur) est ouverte, la pression dans la boucle d'injection est mesurée, puis le gaz est injecté dans l'appareil pour l'analyse.

## Annexe C : Base de données utilisée dans ce travail – extrait concernant les espèces ajoutées

La base de données utilisée dans ce travail est la base de données Minteq à laquelle les espèces suivantes ont été ajoutées dans le formalisme de Chess :

### ❖ Sites de surface

```
>Mn1-O[-] {
  composition = 1 >Mn1-OH, -1 H[+]
  logK = -4.19(25)
}
>Mn1-OH2[+] {
  composition = 1 >Mn1-OH, 1 H[+]
  logK = 2.49(25)
}
>Mn2-O[-] {
  composition = 1 >Mn2-OH, -1 H[+]
  logK = 0.92(25)
}
```

### ❖ Espèces minérales

```
AgOH {
  composition = -1 H[+], 1 Ag[+], 1 H2O
  logK = -6.3(25)
}
Ag3PO4 {
  composition = 3 Ag[+], 1 PO4[3-]
  logK = 17.5500(25)
  vol.weight = 6418.89 kg/m3
}
Anhydrite {
  composition = 1 Ca[2+], 1 SO4[2-]
  logK = 4.357(25)
  vol.weight = 2963.47 kg/m3
}
Gypsum {
  composition = 1 Ca[2+], 1 SO4[2-], 2 H2O
  logK = 4.5810(25)
  vol.weight = 2305.16 kg/m3
}
Hemihydrate {
  composition = 1 Ca[2+], 1 SO4[2-], 0.5 H2O
  logK = 3.59 (25)
}
Portlandite {
  composition = -2 H[+], 1 Ca[2+], 2 H2O
  logK = -22.8(25)
  vol.weight = 2241.43 kg/m3
}
```

```

Nsutite {
  composition = -3 H[+], 0.25 O2(aq), 1 Mn[3+], 1.5 H2O
  logK = 3.9970(25)
  site >Mn1-OH {
    exch.cap. = 1.97 umol/m2
  }
  site >Mn2-OH {
    exch.cap. = 3.92 umol/m2
  }
}

```

❖ Espèces aqueuses

```

Ag(CO3)2[3-] {
  composition = 1 Ag[+], 2 CO3[2-]
  logK = 2.16 (25)
}
AgCO3[-] {
  composition = 1 Ag[+], 1 CO3[2-]
  logK = 2.69 (25)
}
CaCO3(aq) {
  composition = 1 Ca[2+], 1 CO3[2-]
  logK = 3.2(25)
  radius = 3.0e-10
}
CaHCO3[+] {
  composition = 1 Ca[2+], 1 CO3[2-], 1 H[+]
  logK = 11.4(25)
  radius = 4.0e-10
}
CaOH[+] {
  composition = 1 Ca[2+], 1 H2O, -1 H[+]
  logK = -12.78(25)
  radius = 4.0e-10
}
H2SO4(aq) {
  composition = 1 SO4[2-], 2 H[+]
  logK = -1.0209(25)
}
NaOH(aq) {
  composition = 1 Na[+], 1 H2O, -1 H[+]
  logK = -14.2(25)
  radius = 3.0e-10
}

```

## Annexe D : Réactivité de la nsutite en milieu aqueux

### D.1. Mise en évidence de la réactivité de surface de la nsutite

La réactivité de la nsutite est mise en évidence lors du dosage d'une suspension de nsutite dans un électrolyte support.

Pour cela,  $400 \pm 2$  mg de nsutite sont mis en suspension dans 160 mL d'eau ultra-pure. La suspension est introduite dans un réacteur double enveloppe, permettant de réguler la suspension à 25°C. Le réacteur est fermé hermétiquement à l'aide d'un couvercle au travers duquel l'électrode de pH et la burette sont introduites. La suspension est agitée et dosée par une solution d'hydroxyde de sodium à 10 mmol/L préparées à partir de pastilles. Le titrage se fait à l'aide d'un titrateur automatique 809 Titrande de Methrom équipée d'une électrode de pH préalablement étalonnée à partir d'étalon IUPAC de pH 6.86, 9.18 et 12.45 à 25°C. Le titrage est programmé sur le titrateur à l'aide du logiciel tiamo 2.1, le détail des conditions du dosage sont les suivantes :

- Température : 25°C
- Dérive de signal autorisée : 50 mV/min
- Temps d'attente minimum entre 2 ajouts : 120 s
- Temps d'attente maximum entre 2 ajouts : 3600 s
- Incrément minimum : 10  $\mu$ L
- Incrément maximum : 50  $\mu$ L
- Vitesse de dosage : 1 mL/min
- Volume d'arrêt : 20 mL

### D.2. Le modèle de la couche diffuse

Le dosage d'une suspension de nsutite dans un électrolyte support a permis de mettre en évidence une réactivité de surface de la nsutite. Afin de simuler cette réactivité, le modèle de la couche diffuse a été choisi pour sa simplicité et le faible nombre de paramètres à ajuster. Il est basé sur de nombreuses hypothèses simplificatrices [244].

La surface du solide est considérée plane et infinie afin de négliger les effets de bords. Les charges ponctuelles présentes sur le solide sont réparties de manière uniforme sans localisation précise. Les ions sorbés sont considérés comme faisant partie intégrante du solide (c'est-à-dire qu'ils forment des complexes de sphère interne) et participent directement à la densité surfacique de charge  $Q_p$ .

Deux couches sont considérées dans ce modèle :

- **la première couche**, directement en contact avec le solide, possède une épaisseur notée  $x_D$  (Figure D.2. 1). Elle est composée de molécules d'eau fortement structurées et immobilisées par des liaisons hydrogènes. Le potentiel est considéré constant à l'intérieur de cette première couche ( $\Psi_D = \Psi_0$ ). Les contre-ions, notamment ceux de l'électrolyte, ne peuvent pas y pénétrer. La distance minimale d'approche de ces ions est la distance  $x_D$ , le plan d'abscisse  $x_D$  est nommé plan d'Helmholtz (OHP).
- **la deuxième couche** appelée couche diffuse, possède une épaisseur  $K^{-1}$ . Elle contient des contre-ions qui n'interagissent pas avec le solide.

La constante diélectrique de l'eau est considérée uniforme dans toute la solution. Le potentiel  $\Psi(x)$  est relié à l'énergie moyenne  $W_i(x)$ , nécessaire pour apporter un ion  $X_i$  de la solution de l'infini à la distance  $x$ , suivant l'équation suivante :

$$W_i(x) = Z_i \cdot F \cdot \Psi(x) \quad \text{Eq.D.2. 1}$$

En utilisant l'équation de Boltzman, pour décrire les charges dans la couche diffuse, et l'équation de Poisson, pour relier le potentiel électrique à la charge d'espace, Gouy [260] et Chapman [261] ont pu établir la relation entre la densité de charge  $Q_D$  et le potentiel  $\Psi$  (Eq.D.2. 2).

$$Q_D = (8 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh \left( \frac{Z \cdot \Psi \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \right) \quad \text{Eq.D.2. 2}$$

Où  $I$  représente la force ionique du milieu (mol/L),  $\varepsilon$  la constante diélectrique de l'eau ( $\varepsilon = 78,5$  à  $25^\circ\text{C}$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $z$  la valence de l'électrolyte,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Le profil de décroissance du potentiel en fonction de la distance  $x$  au solide est donné lorsque  $x$  est supérieur à  $x_D$  par l'Eq.D.2. 3.

$$\Psi(x) = \Psi_D \cdot \exp(-\kappa x) \quad \text{Eq.D.2. 3}$$

Où  $\kappa$  est l'inverse de l'épaisseur de la couche diffuse et est exprimé suivant l'expression suivante:

$$\kappa = \left[ \frac{2 \cdot e^2 \cdot F^2 \cdot I \cdot 10^3}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ en } \text{cm}^{-1} \quad \text{Eq.D.2. 4}$$

La décroissance reflète l'écrantage de la charge de surface par l'excès de contre-ions dans la solution.

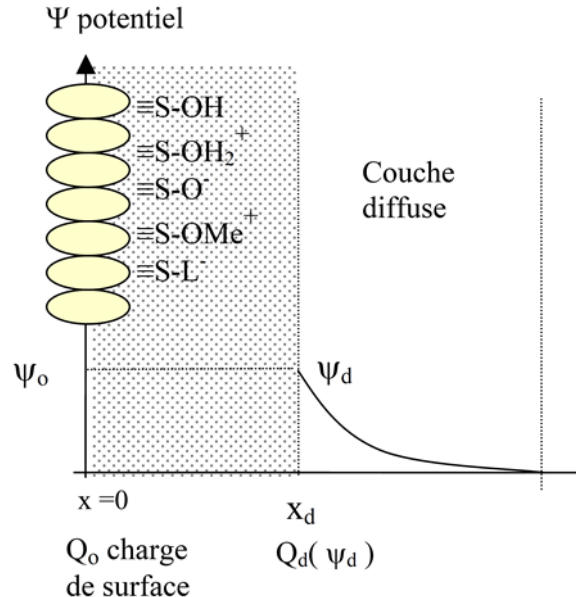


Figure D.2. 1: Représentation schématique de l'interface oxyde/solution pour le modèle de la couche diffuse (DLM) (localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés, évolution du potentiel de surface  $\Psi$  en fonction de la distance  $x$  de la surface au point de la solution) [243]

### D.3. Détermination du point de charge nulle de la nsutite

La détermination du point de charge nulle (PZC) d'un solide permet d'estimer son caractère acido-basique. Lorsqu'aucune sorption spécifique n'a lieu, le point de charge nulle correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule [243], autrement dit :

$$\text{A pH} = \text{PZC}, Q_H = 0 \text{ ou } [\equiv M - OH_2^+] = [\equiv M - O^-]$$

Le point de charge nulle est le pH pour lequel les protons et les ions hydroxydes sont adsorbés à la surface du solide en quantité égale.

Différentes méthodes existent pour déterminer le point de charge nulle. Dans ce travail, deux méthodes ont été utilisées :

- la méthode du titrage par masse
- la méthode de titrage en batch ( $\text{pH}_{\text{ini}} - \text{pH}_{\text{final}}$ )

#### ❖ Méthode du titrage par masse

Lorsque l'on augmente la masse de solide dans une suspension contenant initialement un électrolyte à pH neutre, le pH évolue si celui-ci est différent du point de charge nulle. A partir d'une certaine concentration de solide, le pH atteint une valeur limite, qui correspond au point de charge nulle [262 ; 263].

Cette méthode a été utilisée pour mesurer le point de charge nulle du  $\gamma\text{-MnO}_2$  utilisé dans ce travail (Nsutite Merck). L'électrolyte choisi est une solution de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 mol/L. Des masses de nsutite ont été introduites dans différents volumes de cet électrolyte afin de faire varier le rapport massique nsutite/ $\text{NaNO}_3$  entre 0,01 et 20 %.

Lorsque ce rapport massique est supérieur à 10 %, le pH d'équilibre ne varie plus. Le point de charge nulle de la nsutite peut ainsi être déduit. Il est de 2,6 (Figure D.3. 1).

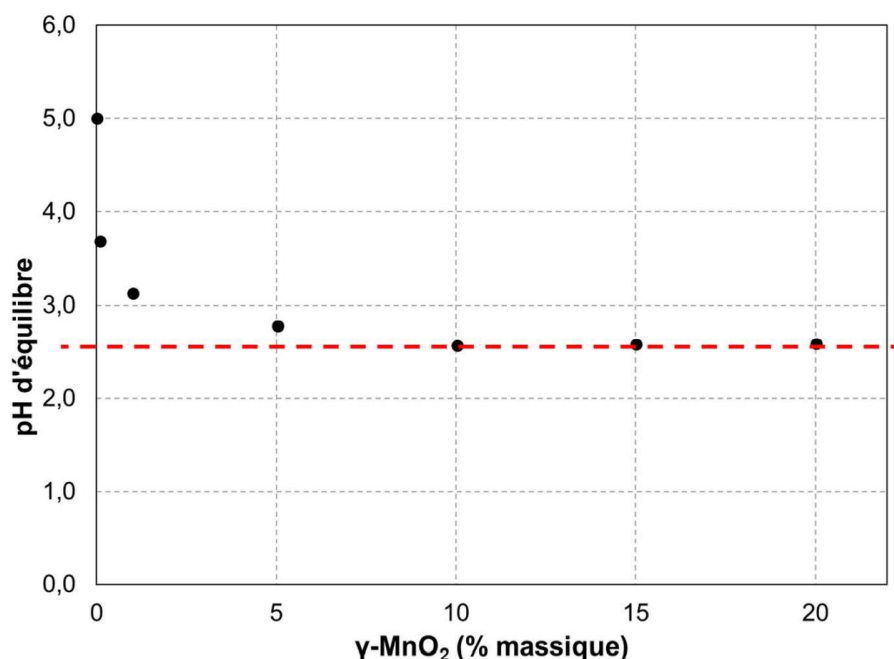


Figure D.3. 1 : Détermination du point de charge nulle de la nsutite par la méthode du titrage en masse

❖ Méthode de titrage en batch (pH<sub>ini</sub>-pH<sub>final</sub>)

Le principe de cette méthode est de préparer différentes suspensions solide/liquide avec des solutions de différent pH initial et de mesurer le pH de ces solutions à l'équilibre.

A l'équilibre,

$$Q \text{ (mol/L)} = [\equiv M - OH_2^+]_s - [\equiv M - O^-]_s = ([X^-] - [H^+]_{final}) - ([Y^+] - [OH^-]_{final}) \quad \text{Eq. D. 3. 1}$$

Avec X, l'anion de l'acide ajouté et Y, le cation de la base ajoutée.

$$\text{Initialement, } [X^-] - [Y^+] = [OH^-]_{initial} - [H^+]_{initial}$$

L' Eq. D. 3. 1 peut finalement s'écrire:

$$Q \text{ (mol/L)} = ([OH^-]_{initial} - [H^+]_{final}) - ([H^+]_{final} - [OH^-]_{initial}) \quad \text{Eq. D. 3. 2}$$

Si le pH est égal au point de charge nulle, Q est nulle, c'est-à-dire que  $[H^+]_{initial} = [H^+]_{final}$ . Le pH est alors constant.

Si le pH initial est inférieur au point de charge nulle, le pH à l'équilibre a tendance à diminuer et, à l'inverse, si le pH initial est supérieur au point de charge nulle, le pH à l'équilibre a tendance à augmenter.

Des suspensions de nsutite/NaNO<sub>3</sub> à 0,1 mol/L (électrolyte) sont préparées (V = 40 mL de NaNO<sub>3</sub> à 0,1 mol/L, masse de nsutite = 0,2 g). Le pH est ajusté entre 2 et 11 (pH<sub>initial</sub>) à l'aide d'une solution de HNO<sub>3</sub> 0,1M ou NaOH 0,1M. La suspension est agitée durant 24 h, puis le pH de la solution est mesuré (pH<sub>final</sub>). La courbe ΔpH (pH<sub>initial</sub>-pH<sub>final</sub>) en fonction du pH initial est ensuite tracée (Figure D.3. 2). Le pH initial pour lequel ΔpH est égal à 0 est le point de charge nulle.

Le PZC de la nsutite déterminé par cette méthode est compris entre 2 et 3,5. Il peut également être observé sur la Figure D.3. 2, qu'à partir d'un pH initial supérieur à 9, la différence ΔpH augmente. Deux hypothèses peuvent justifier cette observation : une carbonatation de la solution et/ou une adsorption des ions sodium à la surface du γ-MnO<sub>2</sub>.

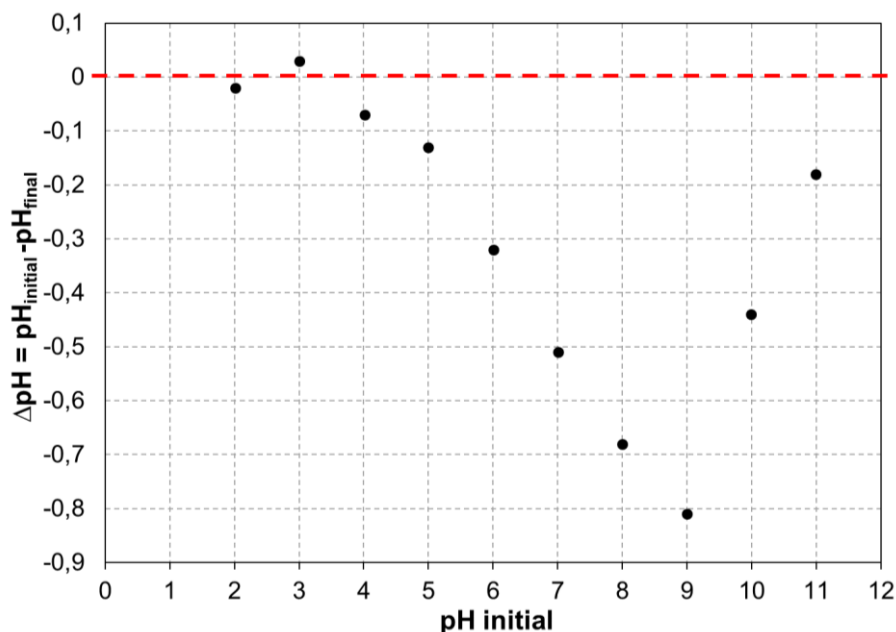


Figure D.3. 2 : Détermination du point de charge nulle de la nsutite par titrage en batch (pH<sub>initial</sub> - pH<sub>final</sub>)



Lorsque le pH est égal au point de charge nulle, la charge protonique s'annule. A partir de l'Eq. D. 3. 2, il est possible de déterminé la charge protonique pour chaque pH initial. La Figure D.3. 3 présente la charge protonique de la nsutite en fonction du pH initial, celle-ci est nulle pour un pH d'environ  $2,5 \pm 0,1$  correspondant au point de charge nulle.

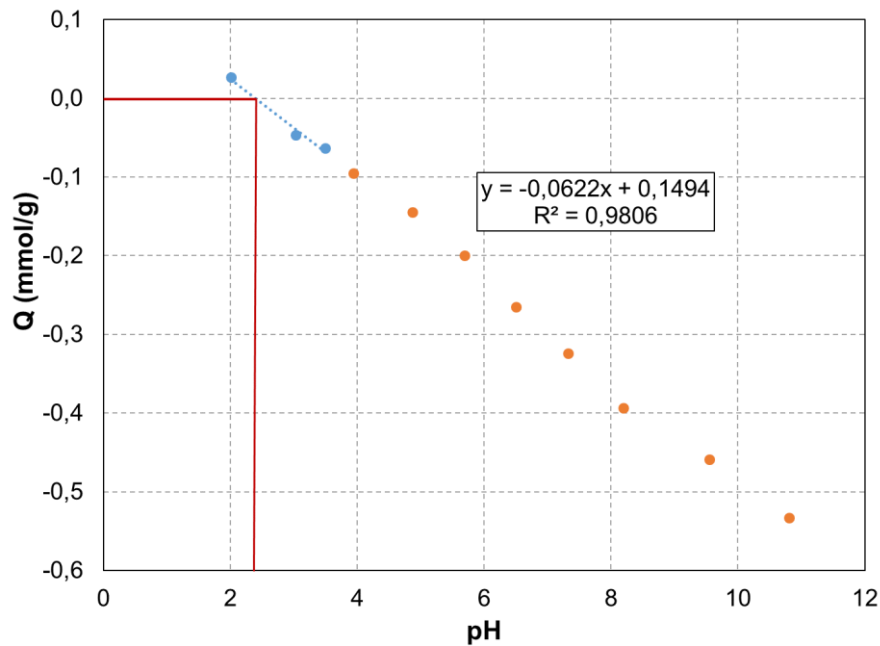


Figure D.3. 3 : Détermination du pH pour lequel la charge protonique de la nsutite est nulle

La méthode du titrage en masse et la méthode de titrage en batch donnent des valeurs de point de charge nulle en bon accord. Le point de charge nulle de la nsutite utilisée dans ce travail est donc de  $2,6 \pm 0,1$ .

## Annexe E : Réactivité du piègeur en milieu cimentaire simplifié

Des essais de mise en contact du piègeur, et de son constituant majoritaire la nsutite, dans des solutions interstitielles cimentaires simplifiées sont réalisés au cours de ce travail. Ces essais ont pour objectif d'étudier le comportement du piègeur et de la nsutite vis-à-vis des principaux ions présents dans ces solutions.

### E.1. Détermination du temps d'équilibrage des différents systèmes étudiés

#### ❖ Système piègeur/ $\text{CaSO}_4$

Six suspensions sont préparées par introduction de 400 mg de piègeur dans 20 mL d'une solution de sulfate de calcium à 5 mmol/L. Les suspensions sont maintenues sous agitation pendant 1 h, 2 h, 4 h, 5 h, 24 h et 48 h puis filtrées sur Büchner à 0.45  $\mu\text{m}$ . La fraction liquide collectée est analysée par ICP-AES (dosage des ions calcium et argent) et par chromatographie ionique (dosage des sulfates).

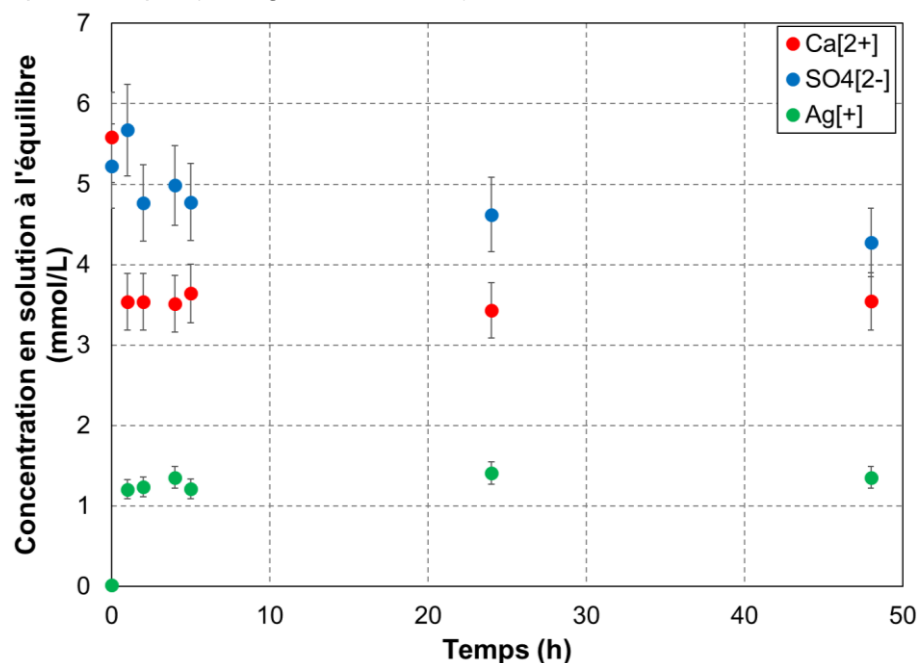


Figure E. 1. 1 : Détermination du temps d'équilibrage lors de la mise en contact du piègeur avec une solution de sulfate de calcium ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de piègeur = 400 mg,  $[\text{CaSO}_4] = 5$  mmol/L)

La Figure E. 1. 1 présente l'évolution des concentrations en solution. L'équilibre est considéré comme atteint au bout de 2 h.

#### ❖ Système piègeur/ $\text{KH}_2\text{PO}_4$

Dix suspensions sont préparées par introduction de 400 mg de piègeur dans 20 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de potassium à 10 mmol/L. Les suspensions sont maintenues sous agitation pendant 15 min, 30 min, 1 h, 3 h, 5 h, 24 h, 7 j, 11 j, 21 j et 27 j, puis filtrées sur Büchner à 0.45  $\mu\text{m}$ . La fraction liquide collectée est analysée par ICP-AES (dosage des ions potassium et argent) et par chromatographie ionique (dosage des phosphates).

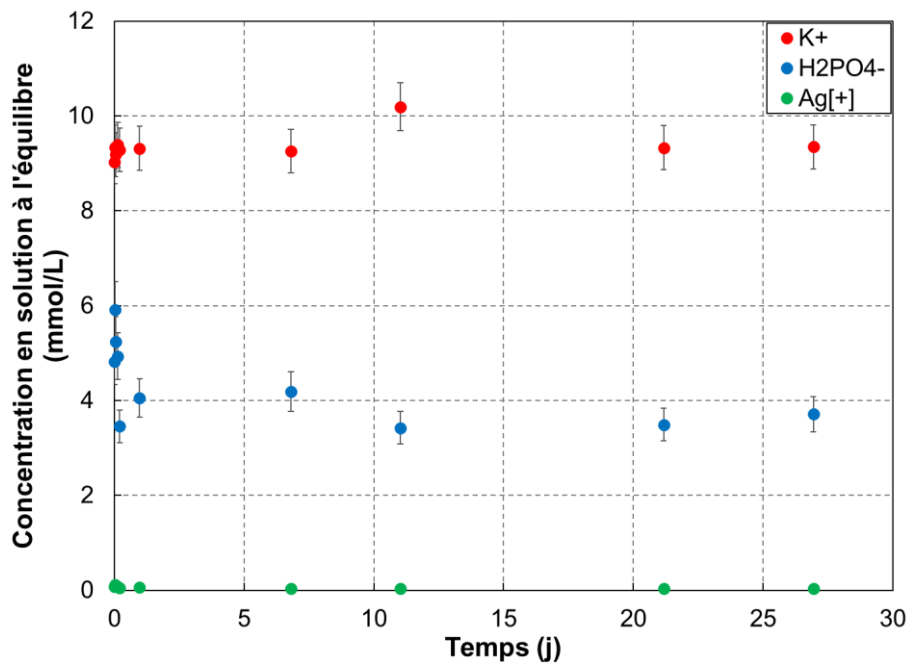


Figure E. 1. 2 : Détermination du temps d'équilibre lors de la mise en contact du piègeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de piègeur = 400 mg,  $[KH_2PO_4] = 10$  mmol/L)

L'évolution des concentrations en solution est présentée sur la Figure E. 1. 2, celle du pH sur la Figure E. 1. 3. L'équilibre est considéré comme atteint au bout de 11 j.

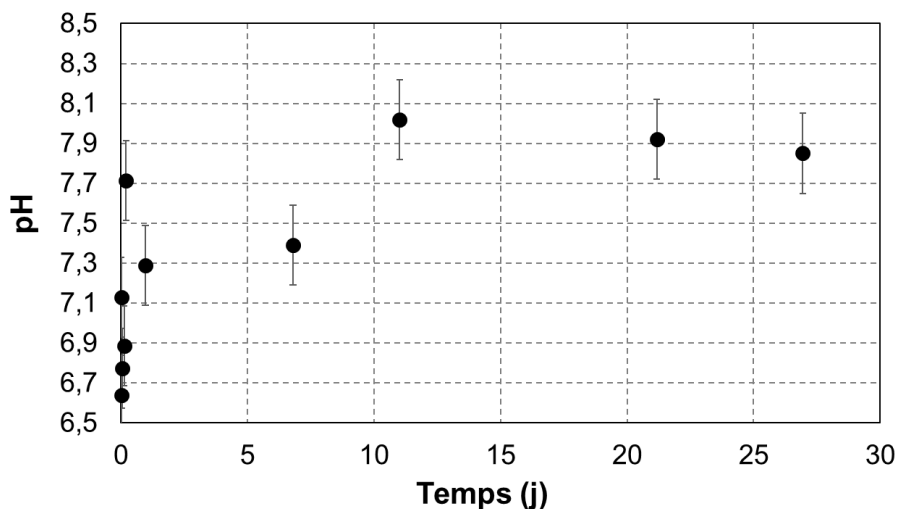


Figure E. 1. 3 : Evolution du pH lors de la mise en contact du piègeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de piègeur = 400 mg,  $[KH_2PO_4] = 10$  mmol/L)

#### ❖ Système piègeur/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Dix suspensions sont préparées par introduction de 400 mg de piègeur dans 20 mL d'une solution de nitrate de magnésium à 10 mmol/L. Les suspensions sont maintenues sous agitation pendant 15 min, 30 min, 1 h, 3 h, 5 h, 24 h, 7 j, 11 j, 21 j et 27 j, puis filtrées sur Büchner à 0.45  $\mu$ m. La fraction liquide collectée est analysée par ICP-AES (dosage des ions magnésium et argent) et par chromatographie ionique (dosage des nitrates). La Figure E. 1. 4 et la Figure E. 1. 5 présentent respectivement l'évolution des concentrations en solution et du pH. La valeur de pH à 12 jours est surprenante. En effet, une baisse de près de 2 unités est observée comparée aux autres valeurs, sans répercussion sur les concentrations en solution. Cette valeur serait donc à confirmer. L'équilibre est considéré comme atteint après 21 j.

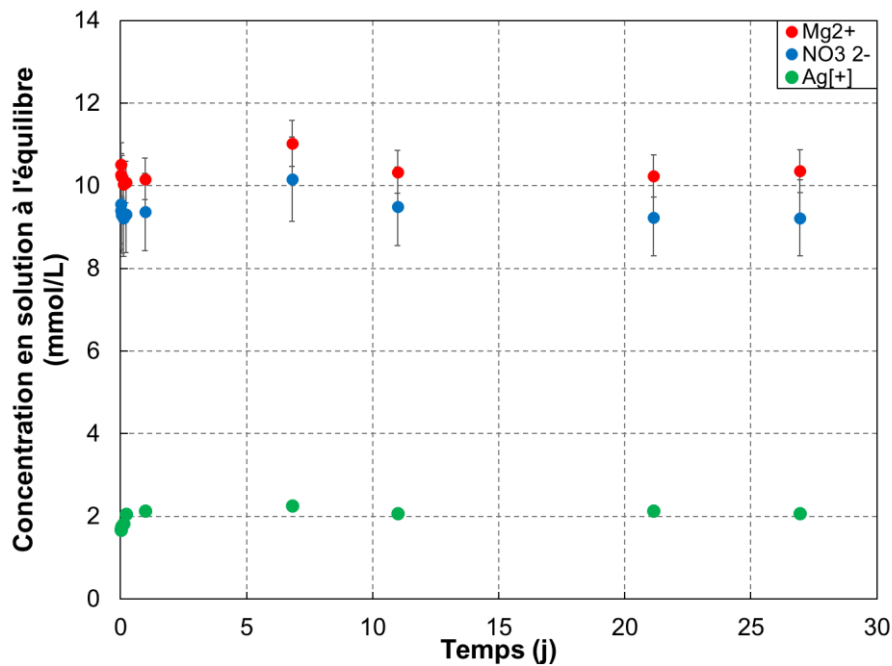


Figure E. 1. 4 : Détermination du temps d'équilibrage lors de la mise en contact de piègeur dans une solution de nitrate de magnésium ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de piègeur = 400 mg,  $[Mg(NO_3)_2] = 10$  mmol/L)

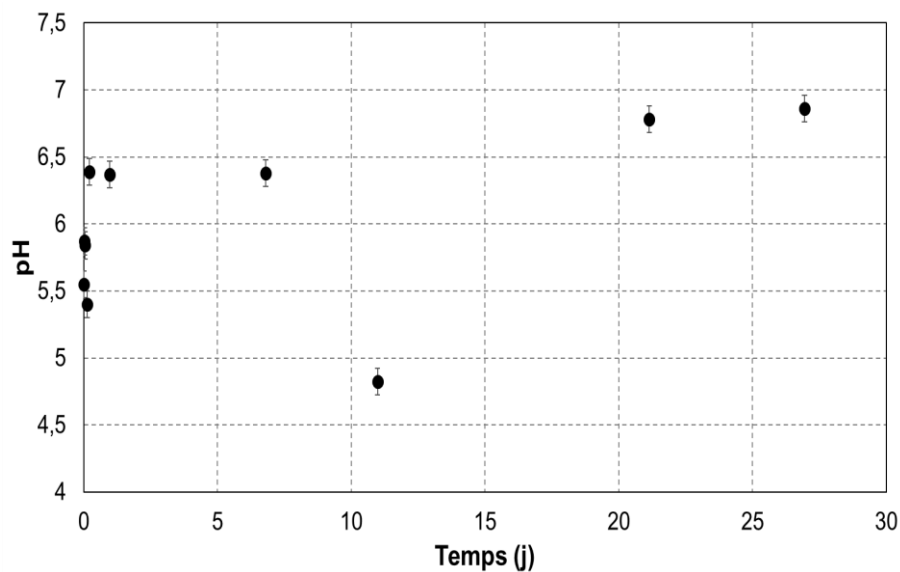


Figure E. 1. 5 : Evolution du pH lors de la mise en contact du piègeur dans une solution de nitrate de potassium ( $L/S = 50$  (mL/g),  $V = 20$  mL, masse de piègeur = 400 mg,  $[Mg(NO_3)_2] = 10$  mmol/L)

## E.2. Protocole expérimental des essais de mise en contact du piègeur (ou nsutite) avec des solutions cimentaires simplifiées

Le protocole expérimental pour ces essais est le suivant :

- 400 mg de piègeur (ou de nsutite) sont introduit dans 20 mL de solutions interstitielles cimentaires simplifiées (sulfate de calcium dans le cas de ciment sulfo-alumineux, dihydrogénophosphate de potassium et nitrate de magnésium dans le cas de ciment phospho-magnésien).
- Le pH de la suspension est ensuite ajusté à l'aide d'acide nitrique à 10 mol/L et 1 mol/L et d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L, afin d'obtenir le pH souhaité (pH de 8 ou 11 dans

le cas de ciment sulfo-alumineux et pH de 4 ou 8 dans le cas de ciment phospho-magnésien).

- La suspension est ensuite agitée jusqu'à l'équilibre
- Le pH de la suspension est mesuré. Deux options se présentent alors :

Le pH de la suspension est différent de celui attendu	Le pH de la suspension correspond au pH attendu
Le pH est alors ajusté avec de l'acide nitrique ou de l'hydroxyde de sodium et la suspension est à nouveau agitée jusqu'à l'équilibre.	La suspension est alors filtrée sur Büchner à 0,45 µm afin de séparer la fraction liquide et solide. La fraction liquide est analysée par ICP-AES pour doser les cations et par chromatographie ionique pour doser les anions. La fraction solide est rincée à l'isopropanol et séchée pendant 8 jours à 21°C et 23% H.R.. Elle est ensuite analysée par diffraction des rayons X.

Le protocole expérimental mis en œuvre pour étudier l'interaction entre le piègeur (ou la nsutite) et les ions calcium et sulfate est présenté sur la Figure E. 2. 1.

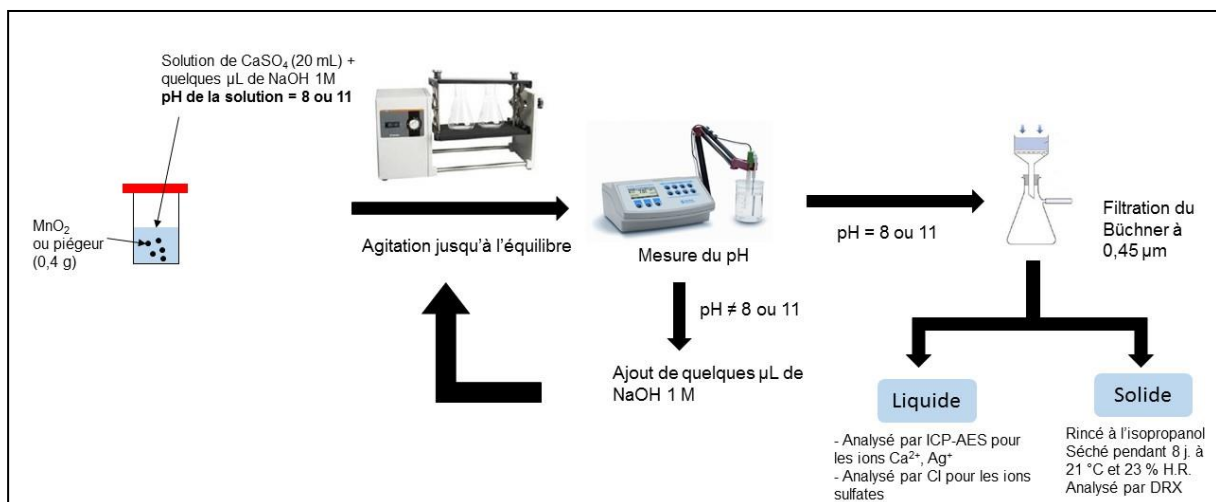


Figure E. 2. 1 : Protocole expérimental pour les essais de mise en contact du piègeur et de nsutite dans une solution de sulfate de calcium

### E.3. Résultats des essais de mise en contact du piégeur (ou nsutite) avec des solutions cimentaires simplifiées

❖ Cas de la nsutite  
 ✓ Nsutite/CaSO<sub>4</sub>

Tableau E.3. 1 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)

pH = 8								
	Concentrations initiales				Concentrations finales			pH
	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> + ultra-pure	0,0	1,4	5,6	5,6	0,0	1,4	4,1	8,12
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 2,5 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	2,5	4,0	8,9	8,9	0,0	3,9	8,6	7,99
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 5 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	5,0	6,4	12,1	12,1	0,6	5,8	11,6	7,92
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 7,5 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	7,5	9,0	10,7	10,7	2,6	8,1	12,6	7,81
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 10 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	10,0	11,5	12,4	12,4	4,4	10,3	13,5	7,82
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 15 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	15,0	16,5	11,7	11,7	9,5	14,4	13,0	7,90

Tableau E.3. 2 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)

pH = 11								
	Concentrations initiales				Concentrations finales			pH
	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> + ultra-pure	0,0	1,5	10,1	10,1	0,0	1,5	5,1	11,02
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 2,5 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	2,5	4,0	11,1	11,1	0,0	4,0	10,8	11,35
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 5 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	5,0	6,6	12,1	12,1	0,0	6,2	13,7	10,97
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 7,5 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	7,5	9,0	13,8	13,8	0,3	7,8	15,8	10,98
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 10 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	10,1	11,6	14,3	14,3	2,0	10,0	15,6	10,83
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 15 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	15,0	16,5	14,3	14,3	6,7	14,7	15,5	10,81

Lors de la mise en contact de la nsutite dans de l'eau ultra-pure, des ions sulfates sont libérés en solution. Ils proviennent du processus de fabrication de la nsutite, ils sont donc pris en compte dans la concentration initiale en ions sulfate des différentes solutions de sulfate de calcium.

✓ Nsutite/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

**Tableau E.3. 3 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 4										
	Concentrations initiales					Concentrations finales				pH
	K <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	K <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> + ultra-pure	0,0	0,0	1,6	0,0	1,6	0,7	1,0	2,0	-	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	1,0	1,0	1,2	0,2	1,0	2,0	0,1	1,2	-	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	2,0	2,0	1,1	0,1	1,0	1,4	0,2	1,4	-	4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 4 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	4,0	4,0	1,0	0,0	1,0	2,8	1,1	1,1	-	3,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 6 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	6,0	6,0	1,0	0,0	1,0	4,1	2,7	1,3	-	4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 8 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	8,0	8,0	1,3	0,0	1,3	5,7	4,5	1,3	-	4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	10,0	10,0	1,5	0,0	1,5	7,6	6,4	1,6		4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 25 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	25,0	25,0	1,7	0,0	1,7	21,8	21,4	1,9		3,9

**Tableau E.3. 4 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 8										
	Concentrations initiales					Concentrations finales				pH
	K <sup>+</sup> (mmol/L)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	K <sup>+</sup> (mmol/L)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> + ultra-pure	0,0	0,0	5,7	0,1	5,6	0,1	0,0	4,4		7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	1,0	1,0	5,6	0,0	5,6	0,2	0,2	3,8		7,8
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	2,0	2,0	6,4	0,0	6,4	0,6	0,7	4,6		7,8
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 4 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	4,0	4,0	7,6	0,0	7,6	1,4	2,1	6,1		7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 6 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	6,0	6,0	8,9	0,0	8,9	2,8	3,7	7,4		7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 8 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	8,0	8,0	11,4	0,0	11,4	4,8	5,6	10,2		7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	10,0	10,0	12,9	0,0	12,9	6,0	8,1	11,6		7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 25 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	25,0	25,0	25,7	0,0	25,7	19,7	22,1	24,9		7,9



✓ Nsutite/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**Tableau E.3. 5 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 4										
	Concentrations initiales					Concentrations finales				pH
	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> + ultra-pure	0,0	0,0	1,6	0,0	1,6	0,0	0,2	0,0		4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	1,0	2,0	2,2	0,0	2,2	1,1	2,2	2,6		4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	2,0	4,0	2,0	0,0	2,0	2,1	3,9	2,3		4
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	4,0	8,1	2,0	0,0	2,0	4,3	7,8	2,1		3,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	6,0	11,9	2,2	0,0	2,2	6,2	11,7	2,5		3,8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	8,0	16,0	2,2	0,0	2,2	8,4	15,6	2,4		3,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	10,0	20,0	2,0	0,2	1,7	10,4	20,7	2,4		4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	25,0	50,0	2,0	0,0	2,0	27,6	49,7	2,5		3,9

**Tableau E.3. 6 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 8										
	Concentrations initiales					Concentrations finales				pH
	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> + ultra-pure	0,0	0,0	5,7	0,1	5,6	0,0	0,0	4,4		7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	1,0	2,0	8,5	0,0	8,5	0,0	2,5	8,0		7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	2,0	4,0	9,5	0,0	9,5	0,1	4,6	9,1		7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	4,0	8,1	10,6	0,0	10,6	1,4	9,4	11,2		7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	6,0	11,9	10,9	0,0	10,9	2,8	13,1	11,2		7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	8,0	16,0	11,3	0,0	11,3	5,8	18,6	12,5		7,8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	10,0	20,2	9,5	0,0	9,2	7,1	21,9	12,2		7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25 mM + $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	25,0	50,0	10,3	0,0	10,3	23,3	58,3	12,3		7,8

❖ Cas du piègeur  
 ✓ Piègeur/CaSO<sub>4</sub>

**Tableau E.3. 7 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 8									
	Concentrations initiales				Concentrations finales				pH
	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piègeur + eau ultra-pure	0,0	0,0	1,2	1,2	0,0	0,6	1,2	0,2	8
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 2,5 mM + Piègeur	2,5	2,5	1,4	1,4	1,1	2,2	1,4	1,6	8
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 5 mM + Piègeur	5,0	5,0	1,4	1,4	3,1	4,4	1,4	2,0	7,57
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 7,5 mM + Piègeur	7,5	7,5	1,5	1,5	5,6	7,0	1,5	2,3	7,76
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 10 mM + Piègeur	10,0	10,0	1,4	1,4	7,5	9,0	1,4	2,3	7,57
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 15 mM + Piègeur	15,0	15,0	1,5	1,5	11,9	13,6	1,5	2,7	7,03

**Tableau E.3. 8 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 11									
	Concentrations initiales				Concentrations finales				pH
	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piègeur + eau ultra-pure	0,0	0,0	4,5	4,5	0,0	0,7	4,5	0,0	11,13
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 2,5 mM + Piègeur	2,5	2,5	7,0	7,0	0,1	3,2	6,8	0,0	11,06
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 5 mM + Piègeur	5,0	5,0	8,4	8,4	1,0	5,0	8,6	0,0	11,07
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 7,5 mM + Piègeur	7,5	7,5	9,2	9,2	3,1	7,6	9,3	0,0	10,91
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 10 mM + Piègeur	10,0	10,0	9,7	9,7	5,3	9,6	10,0	0,0	10,99
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O 15 mM + Piègeur	15,0	15,0	9,9	9,9	9,9	14,5	10,4	0,0	11

✓ Piégeur/ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 

Tableau E.3. 9 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piégeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piégeur = 400 mg, T = 25°C)

pH = 4											
	Concentrations initiales					Concentrations finales					pH
	K <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	K <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piégeur + eau ultra-pure	0,0	0,0	0,0	11,5	11,5	0,2	0,0	0	-	13,6	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1 mM + Piégeur	1,0	1,0	0,0	14,4	14,4	2,3	0,0	0	16,2	14,6	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2 mM + Piégeur	2,0	2,0	7,2	15,8	8,7	3,4	0,0	8,8	26,2	12,7	4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 4 mM + Piégeur	4,0	4,0	0,0	12,9	12,9	4,5	0,1	0	14,4	11,3	3,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 6 mM + Piégeur	6,0	6,0	0,0	8,6	8,6	7,9	0,9	0	13,3	7,2	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 8 mM + Piégeur	8,0	8,0	0,0	9,8	9,8	9,0	2,6	0	9,9	5,9	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 mM + Piégeur	10,0	10,0	0,0	9,2	9,2	10,2	3,7	0	9,4	5,4	4,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 25 mM + Piégeur	25,0	25,0	0,0	7,7	7,7	26,4	18,1	0	8,4	3,4	4,1

Tableau E.3. 10 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piégeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piégeur = 400 mg, T = 25°C)

pH = 8												
	Concentrations initiales						Concentrations finales					pH
	K <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	HO <sup>-</sup> (mmol/L)	K <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piégeur + eau ultra-pure	0,0	0,0	0,6	2,0	1,4	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	2,43	8
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1 mM + Piégeur	1,0	1,0	0,0	2,3	2,3	0,0	1,8	0,0	0,3	8,0	2,88	8
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2 mM + Piégeur	2,0	2,0	0,3	1,8	1,5	0,0	2,1	0,0	0,2	2,3	1,56	7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 4 mM + Piégeur	4,0	4,0	0,0	2,3	2,3	0,0	9,1	0,4	0,3	3,5	0,06	7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 6 mM + Piégeur	6,0	6,0	1,0	1,6	0,6	0,0	6,1	0,0	0,5	-	0,04	7,9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 8 mM + Piégeur	8,0	8,0	2,9	0,0	0,0	2,9	7,9	3,0	2,5	-	0,03	8,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 mM + Piégeur	10,0	10,0	3,5	1,5	0,0	2,0	9,6	4,5	3,8	2,4	0,03	8,1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 25 mM + Piégeur	25,0	25,0	18,2	0,6	0,0	17,6	24,2	15,3	15,9	8,5	0,03	8,1

✓ Piégeur/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**Tableau E.3. 11 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piégeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 4 en acidifiant avec de l'acide nitrique (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piégeur = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 4 – acidification HNO <sub>3</sub>							
	Concentrations initiales			Concentrations finales			pH
	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piégeur + eau ultra-pure	0,0	11,5	11,5	0,0	-	13,6	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mM + Piégeur	1,0	25,9	23,9	1,2	-	18,0	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 mM + Piégeur	2,0	17,4	13,4	2,1	-	14,6	4
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 mM + Piégeur	4,0	19,9	11,9	4,2	-	12,8	4
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 mM + Piégeur	5,9	23,8	12,0	5,9	-	12,0	4,2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 mM + Piégeur	7,9	27,8	11,9	8,4	-	13,2	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 mM + Piégeur	9,9	32,9	13,1	10,6	-	13,1	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25 mM + Piégeur	24,8	63,0	13,4	27,1	-	15,5	4

**Tableau E.3. 12 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piégeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 4 en acidifiant avec de l'acide chlorhydrique (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piégeur = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 4 – acidification HCl											
	Concentrations initiales					Concentrations finales					pH
	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piégeur + eau ultra-pure	0,00	0,00	0	7,05	7,05	0,02	0,06	0,24	-	< l.d.	4,0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mM + Piégeur	0,99	1,98	0	21,72	21,72	1,04	2,30	0,24	-	< l.d.	4,2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 mM + Piégeur	1,97	3,95	0	24,49	24,49	2,14	4,33	0,30	-	< l.d.	4,2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 mM + Piégeur	3,96	7,92	0	18,31	18,31	4,53	8,65	0,31	-	< l.d.	4,2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 mM + Piégeur	5,86	11,72	0	18,31	18,31	5,62	12,41	0,30	-	< l.d.	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 mM + Piégeur	7,79	15,58	0,20	24,62	24,42	7,91	16,58	0,49	-	< l.d.	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 mM + Piégeur	9,82	19,64	0	17,20	17,20	10,32	21,07	0,28	-	< l.d.	4,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25 mM + Piégeur	24,58	49,17	0	17,49	17,49	28,23	53,93	0,31	-	< l.d.	4,1

**Tableau E.3. 13 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 8 en acidifiant avec de l'acide nitrique (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 8 – acidification HNO <sub>3</sub>										
	Concentrations initiales					Concentrations finales				pH
	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piégeur + eau ultra-pure	0,000	2,045	0,598	1,446		0,000	-	-	2,431	8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mM + Piégeur	1,001	4,478	9,163		6,686	1,033	-	-	0,778	7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 mM + Piégeur	2,017	6,027	1,146	0,847		2,054	-	-	1,695	8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 mM + Piégeur	4,018	10,278	1,445	0,797		4,159	-	-	2,071	7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 mM + Piégeur	5,961	12,921	0,000	0,999		5,951	-	-	2,469	7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 mM + Piégeur	7,951	18,389	2,339	0,149		8,224	-	-	1,059	8,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 mM + Piégeur	9,949	22,388	1,842	0,647		10,265	-	-	1,880	8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25 mM + Piégeur	24,894	52,276	2,587		0,099	26,780	-	-	1,474	7,9

**Tableau E.3. 14 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 8 en acidifiant avec de l'acide chlorhydrique (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C)**

pH = 8 – acidification HCl												
	Concentrations initiales						Concentrations finales					pH
	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	OH <sup>-</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	Ag <sup>+</sup> (mmol/L)	
Piégeur + eau ultra-pure	0,0	0,0	0,0	2,6	2,6		0,0	0,0	0,0	-	0,00	8,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mM + Piégeur	1,0	2,0	0,0	2,5	2,5		1,1	5,5	0,2	-	0,00	8,0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 mM + Piégeur	2,0	4,0	0,5	4,5	4,0		2,1	4,3	0,8	-	0,73	7,8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 mM + Piégeur	4,0	8,0	0,6	4,0	3,4		4,1	8,7	0,9	-	0,75	7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 mM + Piégeur	5,9	11,8	0,0	8,4	8,4		6,3	14,7	0,2	-	0,75	8,0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 mM + Piégeur	8,0	16,0	1,0	0,4	0	0,6	7,9	17,7	1,3	-	0,70	7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 mM + Piégeur	10,0	20,0	0,0	1,5	1,5		10,9	22,6	0,2	-	1,88	8,0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25 mM + Piégeur	24,9	49,9	1,1	1,7	0,6		25,0	55,9	1,7	-	0,67	7,9

# REFERENCES

- [1] « BP Statistical Review of World Energy », 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bp.com/statisticalreview>.
- [2] Agence internationale de l'énergie, « Data and statistics : world -Balance 2018 », 2020.
- [3] « Association Nucléaire Mondiale », <https://www.world-nuclear.org/>.
- [4] « Science et vie ».
- [5] CEA, UCCS, et LML, *Appel à Projet ANDRA : MATrices Cimentaires pour le piégeage du tritium (3H) Cement-Based Matrix for tritium trapping*. 2015.
- [6] D. Lambertin, C. Cau Dit Coumes, F. Frizon, et C. Jousset-Dubien, « Hydrogen-trapping material, method of preparation and uses », International Patent WO 2010 066811.
- [7] K. Galliez, « Étude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O », Theses, Université de Nantes, 2012.
- [8] ASN, « Livre blanc du tritium », 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.asn.fr/sites/tritium/>.
- [9] « IRSN », [IRSN.fr](http://IRSN.fr).
- [10] J. A. Hagger, F. A. Atienzar, et A. N. Jha, « Genotoxic, cytotoxic, developmental and survival effects of tritiated water in the early life stages of the marine mollusc, *Mytilus edulis* », *Aquat. Toxicol.*, vol. 74, p. 205-217, 2005, doi: 10.1016/j.aquatox.2005.05.013.
- [11] A. N. Jha, Y. Dogra, A. Turner, et G. E. Millward, « Impact of low doses of tritium on the marine mussel, *Mytilus edulis*: Genotoxic effects and tissue-specific bioconcentration », *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 586, p. 47-57, 2005, doi: 10.1016/j.mrgentox.2005.05.008.
- [12] D. Gudkov et L. S. Kipnis, « Long-Term Effect of Tritiated Water on the Biological Indicators of *Daphnia magna* », *Hydrobiol. J.*, vol. 32, p. 1-21, 1996.
- [13] M. Higuchi, K. Komatsu, et A. Mukade, « Assessment of tritium effect on brine shrimp, *Artemia salina*, reared in a model ecosystem contaminated with tritiated water », *Radiat. Eff. Aquat. Org. Jpn. Sci. Soc. Press*, p. 13-25, 1980.
- [14] A. Real, S. Sundell-Bergman, J. F. Knowles, D. S. Woodhead, et I. Zinger, « Effects of ionising radiation exposure on plants, fish and mammals: relevant data for environmental radiation protection », *J. Radiol. Prot.*, vol. 24, p. 123-137, 2004, doi: 10.1088/0952-4746/24/4A/008.
- [15] B. Cruz-Ramos et V. S. Carino, « Effects of tritiated water on the digestive tract of *Pila luzonica* embryos », *The Nucleous*, vol. 27, p. 63-70, 1989.
- [16] I. Suyama, H. Etoh, T. Maruyama, Y. Kato, et R. Ichikawa, « Effects of ionizing radiation on the early development of *Oryzias* eggs », *J. Radiat. Res. (Tokyo)*, vol. 22, p. 125-133, 1981, doi: 10.1269/jrr.22.125.
- [17] Y. Hyodo-Taguchi et N. Egami, « Damage to Spermatogenic Cells in Fish Kept in Tritiated Water », *Radiat. Res.*, vol. 71, p. 641-652, 1977, doi: 10.2307/3574632.
- [18] H. Etoh et Y. Hyodo-Taguchi, « Effects of tritiated water on germ cells in Medaka Embryos », *Radiat. Res.*, vol. 93, p. 332-339, 1983, doi: 10.2307/3575989.
- [19] Y. Hyodo-Taguchi et H. Etoh, « Effects of tritiated water on germ cells in Medaka: II. Diminished reproductive capacity following embryonic exposure », *Radiat. Res.*, vol. 106, p. 321-330, 1986, doi: 10.2307/3576740.
- [20] J. W. Laskey, J. L. Parrish, et D. F. Cahill, « Some effects of lifetime parental exposure to low levels of tritium on the F<sub>2</sub> generation », *Radiat. Res.*, vol. 56, p. 171-179, 1973, doi: 10.2307/3573801.
- [21] J. W. Laskey et S. J. Bursian, « Some effects of chronic tritium exposure during selected ages in the rat », *Radiat. Res.*, vol. 67, p. 314-323, 1976, doi: 10.2307/3574420.
- [22] X.-Z. Sun, M. Inouye, H. Yamamura, et Y. Fukui, « Short communication: Effects of prenatal treatment with tritiated water on the developing brain in mouse », *Int. J. Radiat. Biol.*, vol. 71, p. 309-313, 1997, doi: 10.1080/095530097144193.

- [23] B. Wang et X.-Y. Zhou, « Effects of prenatal exposure to low-dose  $\beta$ -radiation from tritiated water on the neurobehavior of Mice », *J. Radiat. Res. (Tokyo)*, vol. 36, p. 103-111, 1995, doi: 10.1269/jrr.36.103.
- [24] D. T. Abbott et M. Mix, « Radiation effects of tritiated seawater on development of the Goose Barnacle, *Pollicipes Polymerus* », *Health Phys.*, vol. 36, p. 283-287, 1979, doi: 10.1097/00004032-197903000-00006.
- [25] D. McCubbin, K. S. Leonard, T. A. Bailey, J. Williams, et P. Tossell, « Incorporation of organic tritium (3H) by marine organisms and sediment in the severn estuary/Bristol Channel (UK) », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 42, p. 852-863, 2001, doi: 10.1016/S0025-326X(01)00039-X.
- [26] « IFREMER ». [www.ifremer.fr](http://www.ifremer.fr).
- [27] ANDRA, « PNGMDR 2013-2015 : La gestion des déchets tritiés liquides et gazeux du secteur non électronucléaire. Etat d'avancement à fin 2013 ». 2013.
- [28] « La gazette nucléaire N°255 », 2010. [www.gazettenucleaire.org](http://www.gazettenucleaire.org).
- [29] ANDRA, « Inventaire National des Matières et Déchets radioactifs ». 2009.
- [30] K. Liger, « Les déchets tritiés », in *Le traitement des déchets d'assainissement-démantèlement*, CEA, p. 141-144.
- [31] ANDRA, « Inventaire National des Matières et déchets radioactifs ». 2020.
- [32] J. Pamela, J.-M. Bottereau, D. Canas, C. Decanis, K. Liger, et F. Gaune, « ITER tritiated waste management by the Host state and first lessons learned for fusion development », *Fusion Eng. Des.*, vol. 89, p. 2001-2007, 2014, doi: 10.1016/j.fusengdes.2013.12.006.
- [33] D. Canas, C. Decanis, K. Liger, D. Dall'ava, et J. Pamela, « Classification methodology for tritiated waste requiring interim storage », *Fusion Sci. Technol.*, vol. 67, p. 290-295, 2015, doi: 10.13182/FST14-T13.
- [34] ACRO, « Gestion des déchets radioactifs : les leçons du Centre de Stockage de la Manche (C.S.M) », Héraultville-Saint-Clair, RAP090625(01)-CSM-v1.1, 2009.
- [35] *LOI n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*. 2006.
- [36] P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, et R. Köster, « Le conditionnement par cimentation des déchets liquides radioactifs », Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, KfK 4800f, 1992.
- [37] C. Cau Dit Coumes, F. Frizon, N. Moulin, G. Ranc, P. Bouniol, et C. Gallé, « Les ciments comme matériaux de confinement », in *Le Conditionnement des Déchets Nucléaires, Monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire, Commissariat à l'Energie Atomique*, Le Moniteur., Paris, 2008, p. 71-89.
- [38] C. Richet, P. Lovera, P. Le Bescop, C. Galle, H. Peycelon, et al., « Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons - Applications au colis cimentés », CEA, 2004.
- [39] E. P. Gause, E. Veakis, et J. Smalley, « Characterization of the Class B stable radioactive waste packages of the New England Nuclear Corporation », Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), Management of radioactive wastes, and non-radioactive wastes from nuclear facilities (E5100) 15047412, 1983.
- [40] C. Tognazzi, « Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation », Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Toulouse, 1998.
- [41] F. Manonne, « Immobilization of tritiated waste water by hydraulic cements: a survey of the state of the art », Nuclear Science and Technology, EUR 11230 EN, 1987.
- [42] F. Manonne, « Management of tritium contaminated wastes: a survey of alternative options », Nuclear Science and Technology, EUR 12526 EN, 1990.
- [43] L. N. Dinh, M. A. Schildbach, J. L. Herberg, A. P. Saab, J. C. Weigle, et al., « Hydrogen uptake of DPB getter pellets », *J. Nucl. Mater.*, vol. 382, p. 51-63, 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.09.013.
- [44] T. J. Shepodd et B. L. Phillip, « Materials for the scavenging of hydrogen at high temperatures », US Patent n° 5 703 378, 1997.



- [45] T. J. Shepodd et W. R. Even Jr., « Polymer formulations for gettering hydrogen », US Patent n°6 110 397, 2000.
- [46] J. D. Le May, L. M. Thompson, H. M. Smith, et J. R. Schicker, « Hydrogen gettering packing material, and process for making same », US Patent n°6 291 061 B1, 2001.
- [47] M. Balooch, W.-E. Wang, et J. D. LeMay, « Thermochemical properties of the hydrogen getter DEB », *J. Nucl. Mater.*, vol. 270, p. 248-252, 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00781-8.
- [48] R. L. Courtney et L. A. Harrah, « Organic hydrogen getters Part I », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, p. 175-186, 1977.
- [49] R. E. Trujillo et R. L. Courtney, « Organic hydrogen getters: Part 2 Hydrogenation rates of solid alkynes on palladium-calcium carbonate catalysts », *J. Mater. Sci.*, vol. 12, p. 937-945, 1977, doi: 10.1007/BF00540976.
- [50] V. Chaudron, « Étude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique », Institut national polytechnique de Lorraine, 1998.
- [51] K. Yokota, M. Fukui, et T. Tanaka, « Catalytic removal of nitric oxide with hydrogen and carbon monoxide in the presence of excess oxygen », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 121-122, p. 273-277, 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00305-X.
- [52] J. Prigent, M. Latroche, E. Leoni, et V. Rohr, « Hydrogen trapping properties of Zr-based intermetallic compounds in the presence of CO contaminant gas », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, p. S801-S803, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.10.199.
- [53] A. Kozawa, « Hydrogen gas absorber made of MnO<sub>2</sub> catalyzed with palladium or platinum salts », *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, n° 7, p. 416-418, 1978.
- [54] A. Kozawa, « Reaction Mechanism of Hydrogen Absorbers Made of Manganese Dioxide », *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, vol. 44, p. 572-577, 1976, doi: <https://doi.org/10.5796/kogyobutsurikagaku.44.572>.
- [55] A. Kozawa et K. V. Kordesch, « Silver-catalysed MnO<sub>2</sub> as hydrogen absorber », *Electrochimica Acta*, vol. 26, n° 10, p. 1489-1493, 1981, doi: 10.1016/0013-4686(81)90020-7.
- [56] X. Lefebvre, K. Liger, et M. Troulay, « Procédé et dispositif de réduction du dégazage de déchets tritiques issus de l'industrie nucléaire », CA Patent n°2 797 079, 2013.
- [57] K. Janberg et F. Petrucci, « Dry storage in casks at the site of Super-Phenix -- The special problem of the tritium getter-process within a transport and storage cask filled with absorber rods », Berlin, 1995, p. 285-287.
- [58] A. Kozawa et K. V. Kordesch, « Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber », US Patent n°4 252 666, 1981.
- [59] C. Chlique, D. Lambertin, K. Galliez, V. Labed, A. Dannoux-Papin, et al., « Effect of gamma irradiation on MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O hydrogen getter », *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, p. 162-167, 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.11.128.
- [60] P. Ruetschi, « Long-life alkaline primary battery », US Patent n°4 136 236, 1979.
- [61] P. Ruetschi, « Alkaline primary cell », US Patent n°4 172 183, 1979.
- [62] P. Ruetschi, « Long-life alkaline primary battery », US Patent n°4 192 914, 1980.
- [63] F. Schmit, « Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine », Catalyse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2014.
- [64] K. B. Krauskopf, « Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 9, p. 1-32, 1956, doi: 10.1016/0016-7037(56)90055-2.
- [65] S. Bajpai et M. Chaudhuri, « Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand », *J. Environ. Eng.*, vol. 125, p. 782-784, 1999, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:8(782).
- [66] S. T. El-Wakeel, R. S. El-Tawil, H. A. M. Abuzeid, A. E. Abdel-Ghany, et A. M. Hashem, « Synthesis and structural properties of MnO<sub>2</sub> as adsorbent for the removal of lead (Pb<sup>2+</sup>) from aqueous solution », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 72, p. 95-103, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.008.

- [67] M. Liu, G. Lv, L. Mei, X. Wang, X. Xing, et L. Liao, « Degradation of Tetracycline by Birnessite under Microwave Irradiation », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 1-5, 2014, doi: 10.1155/2014/409086.
- [68] S. Chong, Y. Wu, C. Liu, Y. Chen, S. Guo, et al., « Cryptomelane-type MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube hybrids as bifunctional electrode material for high capacity potassium-ion full batteries », *Nano Energy*, vol. 54, p. 106-115, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.072.
- [69] H. A. Jahn et E. Teller, « Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci.*, vol. 161, n° 905, p. 220-235, 1937, doi: 10.1098/rspa.1937.0142.
- [70] K. Galliez, P. Deniard, D. Lambertin, S. Jobic, et F. Bart, « Influence of MnO<sub>2</sub> polymorphism form on MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O hydrogen getter », *J. Nucl. Mater.*, vol. 438, n° 1-3, p. 261-267, 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.053.
- [71] P. Rossi, « Pyrolusite », *Encyclopaedia Universalis*. .
- [72] A. Biswal, B. Chandra Tripathy, K. Sanjay, T. Subbaiah, et M. Minakshi, « Electrolytic manganese dioxide (EMD): a perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 72, p. 58255-58283, 2015, doi: 10.1039/C5RA05892A.
- [73] Y. Chabre et J. Pannetier, « Structural and electrochemical properties of the proton /  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> system », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 23, n° 1, p. 1-130, 1995, doi: 10.1016/0079-6786(94)00005-2.
- [74] P. M. De Wolff, « Interpretation of some  $\gamma$ -MnO diffraction patterns », *Acta Crystallogr.*, vol. 12, n° 4, p. 341-345, 1959, doi: 10.1107/S0365110X59001001.
- [75] L. I. Hill et A. Verbaere, « On the structural defects in synthetic  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>s », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 12, p. 4706-4723, 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.08.037.
- [76] N. Ohama et Y. Hamaguchi, « Determination of the Exchange Integrals in  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 30, p. 1311-1318, 1971, doi: 10.1143/JPSJ.30.1311.
- [77] A. M. Byström, E. W. Lund, L. K. Lund, et M. Hakala, « The crystal structure of ramsdellite, an orthorhombic modification of MnO<sub>2</sub>. », *Acta Chem. Scand.*, vol. 3, p. 163-173, 1949, doi: 10.3891/acta.chem.scand.03-0163.
- [78] L. S. D. Glasser et L. Ingram, « Refinement of the crystal structure of groutite – MnOOH », *Acta Crystallogr.*, vol. 24, n° 9, p. 1233-1236, 1968, doi: 10.1107/S0567740868004036.
- [79] C. Klingsberg et R. Roy, « Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH », *Am. Mineral.*, vol. 44, n° 7-8, p. 819-838, 1959.
- [80] D. R. Dasgupta, « Oriented transformation of manganite during heat treatment », *Mineral. Mag.*, vol. 35, p. 131-139, 1965.
- [81] L. A. H. MacLean et F. L. Tye, « The Structure of Fully H-Inserted  $\gamma$ -Manganese Dioxide Compounds », *J. Solid State Chem.*, vol. 123, p. 150-160, 1996, doi: 10.1006/jssc.1996.0163.
- [82] W. C. Maskell, J. E. A. Shaw, et F. L. Tye, « Manganese dioxide electrode—IV. Chemical and electrochemical reduction of an electrolytic  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> », *Electrochimica Acta*, vol. 26, p. 1403-1410, 1981, doi: 10.1016/0013-4686(81)90009-8.
- [83] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2<sup>e</sup> éd. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [84] L. Zhang, M. Su, et Y. Wang, « Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China », *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, p. 15-21, 1999, doi: 10.1680/adcr.1999.11.1.15.
- [85] J. H. Sharp, C. D. Lawrence, et R. Yang, « Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what? », *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, p. 3-13, 1999, doi: 10.1680/adcr.1999.11.1.3.
- [86] F. P. Glasser et L. Zhang, « High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, p. 1881-1886, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00649-4.
- [87] A. S. Wagh, D. Singh, S. Y. Jeong, et R. V. Strain, « Ceramicrete stabilization of low-level mixed wastes, a complete story », présenté à Proceeding 18th Annual DOE Low-Level Radioactive Waste Management Conference, Salt LakeCity, UT, USA, 1997.
- [88] A. S. Wagh, *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications*, 2nd edition. Elsevier, 2016.

- [89] E. Weill et J. Bradik, « Magnesium phosphate cement systems », US Patent n°4 756 762A, 1988.
- [90] E. Soudée et J. Péra, « Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, p. 315-321, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00254-9.
- [91] D. Hou, H. Yan, J. Zhang, P. Wang, et Z. Li, « Experimental and computational investigation of magnesium phosphate cement mortar », *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, p. 331-342, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.200.
- [92] C. K. Chau, F. Qiao, et Z. Li, « Microstructure of magnesium potassium phosphate cement », *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, p. 2911-2917, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.12.035.
- [93] A. S. Wagh, *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications*. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2004.
- [94] S. A. Walling et J. L. Provis, « Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 7, p. 4170-4204, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00463.
- [95] B. Xu, B. Lothenbach, et H. Ma, « Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate mortars: Effect of the ratio between fly ash and magnesia », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, p. 169-177, 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.04.002.
- [96] H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, A. Mesbah, D. Lambertin, C. Cannes, et al., « Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid », *Cem. Concr. Res.*, vol. 87, p. 77-86, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.04.010.
- [97] F. Xing, Z. Ding, et Z.-J. Li, « Effect of additives on properties of magnesium phosphosilicate cement », *Adv. Cem. Res.*, vol. 23, p. 69-74, 2011, doi: 10.1680/adcr.9.00019.
- [98] Q. Yang et X. Wu, « Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete », *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, p. 389-396, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00230-0.
- [99] J. Formosa, J. M. Chimenos, A. M. Lacasta, et M. Niubó, « Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid in chemically bonded phosphate ceramics formulation », *Ceram. Int.*, vol. 38, p. 2483-2493, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.11.017.
- [100] X.-Y. Duan, S.-Z. Lv, Z.-Y. Lai, S.-C. Mou, et Q.-L. Liao, « Preparation of a multi-composite retarder and its effect on properties of magnesium phosphate cement », *Wuhan Ligong Daxue XuebaoJournal Wuhan Univ. Technol.*, vol. 36, p. 20-25, 2014, doi: 10.3963/j.issn.1671-4431.2014.10.005.
- [101] Y. Tan, H. Yu, Y. Li, C. Wu, J. Dong, et J. Wen, « Magnesium potassium phosphate cement prepared by the byproduct of magnesium oxide after producing Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from salt lakes », *Ceram. Int.*, vol. 40, p. 13543-13551, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.063.
- [102] A. Viani, K. Sotiriadis, P. Šašek, et M.-S. Appavou, « Evolution of microstructure and performance in magnesium potassium phosphate ceramics: Role of sintering temperature of MgO powder », *Ceram. Int.*, vol. 42, p. 16310-16316, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.182.
- [103] C. Qian et J.-M. Yang, « Effect of Disodium Hydrogen Phosphate on Hydration and Hardening of Magnesium Potassium Phosphate Cement », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 23, p. 1405-1411, 2011, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000305.
- [104] Y. Li, T. Shi, et B. Chen, « Experimental Study of Dipotassium Hydrogen Phosphate Influencing Properties of Magnesium Phosphate Cement », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 28, p. 04015170, 2016, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001461.
- [105] Y. Li et B. Chen, « Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement », *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, p. 977-983, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.103.
- [106] B. Xu, H. Ma, H. Shao, Z. Li, et B. Lothenbach, « Influence of fly ash on compressive strength and micro-characteristics of magnesium potassium phosphate cement mortars », *Cem. Concr. Res.*, vol. 99, p. 86-94, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.008.
- [107] L. J. Gardner, S. A. Bernal, S. A. Walling, C. L. Corkhill, J. L. Provis, et N. C. Hyatt, « Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, p. 78-87, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.01.015.

- [108] B. Xu, B. Lothenbach, et F. Winnefeld, « Influence of wollastonite on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 131, p. 106012, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106012.
- [109] Q. Yang, B. Zhu, et X. Wu, « Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete », *Mater. Struct.*, vol. 33, p. 229-234, 2000, doi: 10.1007/BF02479332.
- [110] F. Qiao, C. K. Chau, et Z. Li, « Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material », *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, p. 695-700, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.039.
- [111] J. Bensted, « Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavement-characterization and durability aspects-discussion », *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, p. 595-596, 1994.
- [112] G. Mestres, M. Abdolhosseini, W. Bowles, S.-H. Huang, C. Aparicio, et al., « Antimicrobial properties and dentin bonding strength of magnesium phosphate cements », *Acta Biomater.*, vol. 9, p. 8384-8393, 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2013.05.032.
- [113] G. Mestres et M.-P. Ginebra, « Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties », *Acta Biomater.*, vol. 7, p. 1853-1861, 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2010.12.008.
- [114] H. Zhou, A. K. Agarwal, V. K. Goel, et S. B. Bhaduri, « Microwave assisted preparation of magnesium phosphate cement (MPC) for orthopedic applications: A novel solution to the exothermicity problem », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, p. 4288-4294, 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.06.034.
- [115] A. Zurz, I. Odler, et B. Dettki, « Investigations on Phosphate Cements Hardening at Room Temperature », *Mater. Res. Soc. Symp. Proceeding*, vol. 179, p. 69, 1989, doi: 10.1557/PROC-179-69.
- [116] D. Singh, A. S. Wagh, M. Tlustochowicz, et S. Y. Jeong, « Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes », *Waste Manag.*, vol. 18, n° 2, Art. n° 2, 1998, doi: 10.1016/S0956-053X(98)00018-X.
- [117] I. Buj, J. Torras, M. Rovira, et J. de Pablo, « Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals », *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, p. 789-794, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.077.
- [118] A. S. Wagh, S. Y. Sayenko, V. A. Shkuropatenko, R. V. Tarasov, M. P. Dykiy, et al., « Experimental study on cesium immobilization in struvite structures », *J. Hazard. Mater.*, vol. 302, p. 241-249, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.049.
- [119] D. B. Stefanko et C. A. Langton, « Magnesium monopotassium phosphate grout for P-reactor vessel in-situ decommissioning », Savannah River National Laboratory Report SRNL-STI-2010-00333, 2010.
- [120] C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, P. Antonucci, C. Cannes, et S. Delpech, « Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal », *J. Nucl. Mater.*, vol. 453, p. 31-40, 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.06.032.
- [121] D. Singh, D. Barber, A. S. Wagh, R. V. Strain, et M. Tlustochowicz, « Stabilization and disposal of argonne-west low-level mixed wastes inceramicrete waste forms », présenté à Proceedings of waste management 98 Conference, Tucson, USA, 1998.
- [122] J. Mayberry, L. Dewitt, R. Darnelle, R. Konynenburg, D. Singh, et al., « Technical Areas Status for low-level mixed final waste forms vol.1 », DOE/MWIP 3, 1992.
- [123] A. S. Wagh, R. Strain, S. Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, et D. Singh, « Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics », *J. Nucl. Mater.*, vol. 265, p. 295-307, 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00650-3.
- [124] A. Wagh, D. Singh, K. Patel, S. Jeong, et J. Park, « Salt waste stabilization in chemically bonded phosphate ceramics », Final report to Miwed Waste Focus Area of U.S. Department of Energy, 1999.
- [125] D. Singh, K. Patel, A. Wagh, et S. Jeong, « Proceeding Spectrum '98 Conference », Denver, USA, 1998, p. 553-560.

- [126] A. J. Rao, K. R. Pagilla, et A. S. Wagh, « Stabilization and Solidification of Metal-Laden Wastes by Compaction and Magnesium Phosphate-Based Binder », *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 50, p. 1623-1631, 2000, doi: 10.1080/10473289.2000.10464193.
- [127] Z. Shucong, X. Dong, G. Appiah-Sefah, M. Pan, et D. Zhou, « Analysis of Changes in Hydration Products During Solidification/Stabilization Process of Heavy Metals in the Presence of Magnesium Potassium Phosphate Cement », *J. Appl. Sci. Eng.*, vol. 17, p. 413-421, 2014, doi: 10.6180/jase.2014.17.4.08.
- [128] Z. Shucong, X. H. Dong, P. N. Nkrumah, Y. Su, et D. K. Zhou, « Effects of fly ash on the solidification/stabilization of heavy metals with magnesium potassium phosphate cement », *Int. J. Earth Sci. Eng.*, vol. 7, p. 1274-1279, 2014.
- [129] J.-R. Wang, B.-G. Ma, X. Li, H.-N. Li, et Z. Tian, « The solidification and hydration products of magnesium phosphate cement with Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> », *Gongneng Cailiao Journal Funct. Mater.*, vol. 45, p. 05060-05064, 2014, doi: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.05.014.
- [130] Y. Su, J. Yang, D. Liu, S. Zhen, N. Lin, et Y. Zhou, « Solidification/stabilization of simulated cadmium-contaminated wastes with magnesium potassium phosphate cement », *Environ. Eng. Res.*, vol. 21, p. 15-21, 2016, doi: 10.4491/eer.2015.092.
- [131] Y.-J. Du, M.-L. Wei, K. R. Reddy, F. Jin, H.-L. Wu, et Z.-B. Liu, « New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization », *J. Environ. Manage.*, vol. 146, p. 179-188, 2014, doi: 10.1016/j.jenvman.2014.07.035.
- [132] X. Xu, J. Yang, et Y. Gu, « Properties of magnesium potassium phosphate cement containing heavy metal Pb », *J. Build. Mater.*, vol. 19, p. 29-34, 2016, doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2016.01.005.
- [133] B. Xu, B. Lothenbach, A. Leemann, et F. Winnefeld, « Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio », *Cem. Concr. Res.*, vol. 108, p. 140-151, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.013.
- [134] M. Le Rouzic, T. Chaussadent, L. Stefan, et M. Saillio, « On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 96, p. 27-41, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.033.
- [135] H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, D. Lambertin, C. Cannes, et al., « Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid », *Cem. Concr. Res.*, vol. 109, p. 159-174, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.010.
- [136] A. Viani, M. Pérez-Estébanez, S. Pollastri, et A. F. Gualtieri, « In situ synchrotron powder diffraction study of the setting reaction kinetics of magnesium-potassium phosphate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, p. 344-352, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.10.007.
- [137] C. K. Chau, F. Qiao, et Z. Li, « Potentiometric Study of the Formation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 24, p. 586-591, 2012, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000410.
- [138] B. Xu, F. Winnefeld, J. Kaufmann, et B. Lothenbach, « Influence of magnesium-to-phosphate ratio and water-to-cement ratio on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 123, p. 105781, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105781.
- [139] B. Lothenbach, B. Xu, et F. Winnefeld, « Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates », *Appl. Geochem.*, vol. 111, p. 104450, 2019, doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104450.
- [140] N. R. Sandor Popovics and Michael Penko, « Rapid Hardening Cements for Repair of Concrete », *ACI Mater. J.*, vol. 84, 1987, doi: 10.14359/15163.
- [141] A. K. Sarkar, « Investigation of Reaction/Bonding Mechanisms in Regular and Retarded Magnesium Ammonium Phosphate Cement Systems », *Ceram. Trans.*, vol. 40, p. 281-288, 1994.
- [142] D. V. Ribeiro et M. R. Morelli, « Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix », *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, p. 3094-3102, 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.03.013.

- [143] P. Sengupta, G. Swihart, R. Dimitrijevic, et M. Hossain, « The crystal structure of lünebergite », *Am. Mineral.*, vol. 76, p. 1400-1407, 1991.
- [144] D. A. Hall, R. Stevens, et B. El-Jazairi, « The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, p. 455-465, 2001.
- [145] E. Soudée, « Liants phospho-magnésiens : mécanisme de prise et durabilité », Travaux Universitaires - Thèse de doctorat, INSA Lyon, 1999.
- [146] H. Lahalle, « Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens », Université de Bourgogne Franche-Comté, 2016.
- [147] L. Acher, « Etude du comportement sous irradiation  $\gamma$  et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs », Université Paris-Saclay, 2017.
- [148] S. Takagi, M. Mathew, et W. E. Brown, « Water-rich hydrates. The structures of dimagnesium potassium hydrogenbis(arsenate) 15-hydrate and dimagnesium potassium hydrogenbis(phosphate) 15-hydrate », *Acta Crystallogr. B*, vol. 38, p. 44-50, 1982, doi: 10.1107/S0567740882002015.
- [149] N. Yang, C. Shi, J. Yang, et Y. Chang, « Research Progresses in Magnesium Phosphate Cement-Based Materials », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 26, p. 04014071, 2014, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000971.
- [150] R. Q. Liu, D. Q. Chen, et T. B. Hou, « Study on preparation and setting time of magnesium potassium phosphate cement », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1049, p. 251-255, 2014.
- [151] H. Ma, B. Xu, J. Liu, H. Pei, et Z. Li, « Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste », *Mater. Des.*, vol. 64, p. 497-502, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.07.073.
- [152] Y. Li, J. Sun, et B. Chen, « Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement », *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, p. 177-183, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.136.
- [153] B. Xu, H. Ma, et Z. Li, « Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio », *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, p. 1-9, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.019.
- [154] Z. Q. Qi, T. H. Wang, J. H. Ding, et S. H. Zhang, « Study on the drying shrinkage property of magnesium phosphate cement », *Mater. Sci. Forum*, vol. 852, p. 1468-1472, 2016.
- [155] M. Xue, H. Wang, X. Xiao, et J. Cao, « Influence of m(P)/m(M) mass ratio on properties of magnesium phosphate cement and its mechanism analysis », vol. 46, p. 23090-23095, 2015, doi: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.23.019.
- [156] P. K. Mehta, « Magnesium oxide additive for producing self-stress in mass concrete », Paris, France, 1980, vol. 3, p. 6-9.
- [157] M. Pourbaix, J. Van Muylder, et N. de Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques: à 25° C.* Gauthier-Villars et Cie, 1963.
- [158] S. Delpech, C. Cannes, N. Barré, Q. T. Tran, C. Sanchez, et al., « Kinetic Model of Aluminum Behavior in Cement-Based Matrices Analyzed by Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, p. C717-C727, 2017, doi: 10.1149/2.0211713jes.
- [159] D. Lambertin, *MACH3 Project*. 2015.
- [160] M. Ewart Brown, L. Glasser, et J. Larson, « High temperature thermal properties of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: Phase transitions and decompositions », *Thermochim. Acta*, vol. 30, p. 233-246, 1979, doi: 10.1016/0040-6031(79)85057-1.
- [161] C. Chlique, D. Lambertin, F. Frizon, P. Deniard, et S. Jobic, « Effect of temperature on the  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/"Ag<sub>2</sub>O" hydrogen getter structure », *Fusion Eng. Des.*, vol. 112, p. 475-479, 2016, doi: 10.1016/j.fusengdes.2016.06.014.
- [162] M. Le Rouzic, T. Chaussadent, G. Platret, et L. Stefan, « Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 91, p. 117-122, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.11.008.

- [163] S. Zhang, H.-S. Shi, S.-W. Huang, et P. Zhang, « Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, p. 35-40, 2013, doi: 10.1007/s10973-011-2170-9.
- [164] K. J. D. MacKenzie et M. E. Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*. Burlington: Elsevier, 2002.
- [165] T. Yan, W. Guan, J. Tian, P. Wang, W. Li, et al., « Improving the photocatalytic performance of silver phosphate by thermal annealing: Influence of acetate species », *J. Alloys Compd.*, vol. 680, p. 436-445, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.142.
- [166] S. Mustafa, M. I. Zaman, et S. Khan, « pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO<sub>2</sub> », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 301, p. 370-375, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.05.020.
- [167] W. Yao et F. J. Millero, « Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, p. 536-541, 1996, doi: 10.1021/es950290x.
- [168] M. Kawashima, Y. Tainaka, M. Koyama, et T. Takamatsu, « Phosphate adsorption onto hydrous manganese(IV) oxide in the presence of divalent cations », *Water Res.*, vol. 20, p. 471-475, 1986, doi: 10.1016/0043-1354(86)90195-8.
- [169] A. E. Moore et H. F. W. Taylor, « Crystal structure of ettringite », *Acta Crystallogr.*, vol. 26, p. 386-393, 1970, doi: 10.1107/S0567740870002443.
- [170] A. M. Cody, H. Lee, R. D. Cody, et P. G. Spry, « The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·26H<sub>2</sub>O », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, p. 869-881, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.023.
- [171] H. Poellmann, St. Auer, H.-J. Kuzel, et R. Wenda, « Solid solution of ettringites », *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, p. 422-430, 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90107-K.
- [172] G. Renaudin, F. Kubel, J.-P. Rivera, et M. François, « Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O », *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, p. 1937-1942, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00199-4.
- [173] G. Renaudin, J.-P. Rapin, B. Humbert, et M. François, « Thermal behaviour of the nitrated AFm phase Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and structure determination of their intermediate hydrate Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O », *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, p. 307-314, 2000.
- [174] I. Baur et C. A. Johnson, « The solubility of selenate-AFt (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSeO<sub>4</sub>·37.5H<sub>2</sub>O) and selenate-AFm (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSeO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O) », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, p. 1741-1748, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00151-0.
- [175] B. Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Renaudin, A. Mesbah, et al., « Iron in carbonate containing AFm phases », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, p. 311-323, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.017.
- [176] A. Mesbah, M. François, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, Y. Filinchuk, et al., « Crystal structure of Kuzel's salt 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1/2CaSO<sub>4</sub>·1/2CaCl<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O determined by synchrotron powder diffraction », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, p. 504-509, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.01.015.
- [177] A. Mesbah, J.-P. Rapin, M. François, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, et al., « Crystal Structures and Phase Transition of Cementitious Bi-Anionic AFm-(Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) Compounds: Crystal Structures and Phase Transition », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, p. 261-268, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04050.x.
- [178] H. Pöllmann et S. Auer, « Cr<sup>6+</sup>-containing phases in the system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O at 23°C », *J. Solid State Chem.*, vol. 185, p. 82-88, 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2011.10.022.
- [179] M. L. D. Gougar, B. E. Scheetz, et D. M. Roy, « Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review », *Waste Manag.*, vol. 16, p. 295-303, 1996, doi: 10.1016/S0956-053X(96)00072-4.
- [180] V. Albino, R. Cioffi, M. Marroccoli, et L. Santoro, « Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization », *J. Hazard. Mater.*, vol. 51, p. 241-252, 1996, doi: 10.1016/S0304-3894(96)01828-6.
- [181] M. Okushima, R. Kondo, H. Mugurame, et Y. Ono, « Development of expansive cement with calcium sulphotoaluminate cement clinker », Tokyo, Japon, 1968, p. 419-438.



- [182] J. Majling, J. Strigáč, et D. M. Roy, « Generalized Bogue computations to forecast the mineralogical composition of sulfoaluminate cements based on fly ashes », *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, p. 27-34, 1999, doi: 10.1680/adcr.1999.11.1.27.
- [183] S. Sahu et J. Majling, « Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash », *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, p. 1065-1072, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90030-2.
- [184] N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro, et G. L. Valenti, « Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate », *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, p. 113-126, 1995, doi: 10.1016/0008-8846(94)00119-J.
- [185] K. Quillin, « Performance of belite–sulfoaluminate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, p. 1341-1349, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00543-9.
- [186] J. Beretka, B. De Vito, L. Santoro, N. Sherman, et G. L. Valenti, « Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, p. 1205-1214, 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90181-8.
- [187] S. Berger, G. Aouad, C. Cau Dit Coumes, P. Le Bescop, et D. Damidot, « Leaching of calcium sulfoaluminate cement pastes by water at regulated pH and temperature: Experimental investigation and modeling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, p. 211-220, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.06.014.
- [188] A. M. Néville, *Propriétés des bétons*, Eyrolles. Paris, 2000.
- [189] I. Odler, *Special Inorganic Cements*. London, 2000.
- [190] F. Hanic, I. Kaprálik, et A. Gabrisová, « Mechanism of hydration reactions in the system C4A3S-CS-CaO-H<sub>2</sub>O referred to hydration of sulphoaluminate cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, p. 671-682, 1989, doi: 10.1016/0008-8846(89)90038-0.
- [191] V. Kasselouri, P. Tsakiridis, Ch. Malami, B. Georgali, et C. Alexandridou, « A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, p. 1726-1736, 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00168-9.
- [192] S. Berger, C. Cau Dit Coumes, P. Le Bescop, et D. Damidot, « Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulphoaluminate cements with variable gypsum contents », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, p. 149-160, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.10.001.
- [193] D. Torrén-Martín, L. Fernández-Carrasco, et S. Martínez-Ramírez, « Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy », *Cem. Concr. Res.*, vol. 47, p. 43-50, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.01.015.
- [194] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E. R. Losilla, et al., « In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction », *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, p. 12-19, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.10.009.
- [195] F. P. Glasser et L. Zhang, « Calculation of chemical water demand for hydration of calcium sulfoaluminate cement, 4th International Symposium on Cement and Concrete Proceedings », Shanghai, China, 1998, p. 38-44.
- [196] F. Winnefeld et B. Lothenbach, « Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, p. 1239-1247, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.08.014.
- [197] F. Winnefeld et S. Barlag, « Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 101, p. 949-957, 2010, doi: 10.1007/s10973-009-0582-6.
- [198] K. L. Scrivener, P. Juilland, et P. J. M. Monteiro, « Advances in understanding hydration of Portland cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, p. 38-56, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
- [199] F. Winnefeld, L. H. J. Martin, C. J. Müller, et B. Lothenbach, « Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements », *Constr. Build. Mater.*, vol. 155, p. 154-163, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217.
- [200] S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini, et C. Cosentino, « Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources », *Mater. Struct.*, vol. 49, p. 453-466, 2016, doi: 10.1617/s11527-014-0510-5.

- [201] J. Majling, P. Znášik, A. Gabrišová, et Š. Svetík, « The influence of anhydrite activity upon the hydration of calcium sulphoaluminate cement clinker », *Thermochim. Acta*, vol. 92, p. 349-352, 1985, doi: 10.1016/0040-6031(85)85888-3.
- [202] F. Winnefeld et S. Barlag, « Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker », *ZKG Int.*, vol. 62, p. 42-53, 2009.
- [203] M. García-Maté, A. G. De la Torre, L. León-Reina, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, et I. Santacruz, « Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, p. 53-61, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003.
- [204] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M. A. G. Aranda, et Á. G. De la Torre, « Hydration of belite–ye’elimite–ferrite cements with different calcium sulfate sources », *Adv. Cem. Res.*, vol. 28, p. 529-543, 2016, doi: 10.1680/jadcr.16.00030.
- [205] S. Sahu, J. Havlica, V. Tomková, et J. Majling, « Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates », *Thermochim. Acta*, vol. 175, p. 45-52, 1991, doi: 10.1016/0040-6031(91)80244-D.
- [206] J. Pera, J. Ambroise, E. Holard, et G. Beauvent, « Influence of the type of calcium sulfate on the properties of calcium sulfoaluminate cement », Durban, South Africa, 2003, vol. 3, p. 1129-1135.
- [207] Y. M. Wang, M. Z. Su, et L. Zhang, *Sulphoaluminate cement*. Peking University Press, 1999.
- [208] L. Zhang, « Microstructure and performance of calcium sulfoaluminate cements », University of Aberdeen, 2000.
- [209] C. Cau Dit Coumes, O. Farcy, P. Antonucci, J.-B. Champenois, D. Lambertin, et A. Mesbah, « Design of self-desiccating binders using CSA cement: influence of the cement composition and sulfate source », *Adv. Cem. Res.*, vol. 31, p. 178-194, 2019, doi: 10.1680/jadcr.18.00100.
- [210] I. A. Chen et M. C. G. Juenger, « Understanding expansion in calcium sulfo-aluminate-belite cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, p. 51-60, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/h.cemconres.2011.07.010>.
- [211] P. Chaunsali et P. Mondal, « Influence of calcium sulfoaluminate (CSA) cement content on expansion and hydration behavior of various ordinary Portland cement-CSA Blends », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, p. 2617-2624, 2015, doi: 10.1111/jace.13645.
- [212] J. Bizzozero, C. Gosselin, et K. L. Scrivener, « Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate », *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, p. 190-202, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.011.
- [213] D. Mathieu et R. Phan Tan Luu, *Approche méthodologique des mélanges, dans Plans d’expériences – Application à l’entreprise*, Editions Technip,. Paris: J.J. Driesbecke, J. Fine, G. Saporta Editeurs, 1997.
- [214] D. Mathieu, J. Nony, et R. Phan Tan Luu, *Logiciel Nemrod-W version 2000-D*. Marseille: LPRAI.
- [215] T. L. Ávalos-Rendón, E. A. P. Chelala, C. J. Mendoza Escobedo, I. A. Figueroa, V. H. Lara, et L. M. Palacios-Romero, « Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, p. 79-85, 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.020.
- [216] F. Paulik, J. Paulik, et M. Arnold, « Thermal decomposition of gypsum », *Thermochim. Acta*, vol. 200, p. 195-204, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)85115-C](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)85115-C).
- [217] S. Devasahayam et V. Strezov, « Thermal decomposition of magnesium carbonate with biomass and plastic wastes for simultaneous production of hydrogen and carbon avoidance », *J. Clean. Prod.*, vol. 174, p. 1089-10995, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.017>.
- [218] M. Olszak-Humienik et M. Jablonski, « Thermal behavior of natural dolomite », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 119, p. 2239-2248, 2015, doi: 10.1007/s10973-014-4301-6.
- [219] S. Berger, « Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc. De l’hydratation à la durabilité. », Thèse de doctorat de l’Université de Lille 1, 2009.
- [220] T. Wagner, D. A. Kulik, F. F. Hingerl, et S. V. Dmytrieva, « GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models », *Can. Mineral.*, vol. 50, p. 1173-1195, 2012, doi: 10.3749/canmin.50.5.1173.

- [221] D. A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F. F. Hingerl, et al., « GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes », *Comput. Geosci.*, 2012, doi: 10.1007/s10596-012-9310-6.
- [222] « <https://www.empa.ch/web/s30/cemdata> ». .
- [223] L. A. Hardie, « The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure », *Am. Mineral.*, vol. 52, p. 171-200, 1967.
- [224] J. H. Perry, *Chemical engineering handbook*, 5th Edition., vol. Section 3. Mc Graw Hill, 1984.
- [225] P. Bénard, C. Cau Dit Coumes, S. Garrault, A. Nonat, et S. Courtois, « Dimensional stability under wet curing of mortars containing high amounts of nitrates and phosphates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, p. 1181-1189, 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.04.001.
- [226] M. Dhoury, « Influence des ions lithium et borate sur l'hydratation de ciments sulfo-alumineux : application au conditionnement de résines échangeuses d'ions boratées », Université Montpellier, 2015.
- [227] R. Liu, H. Liu, Z. Qiang, J. Qu, G. Li, et D. Wang, « Effects of calcium ions on surface characteristics and adsorptive properties of hydrous manganese dioxide », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, p. 275-280, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2008.11.051.
- [228] T. C. Powers, « A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete », Washington D.C., 1947, vol. 27, p. 178-188.
- [229] R. G. Patel, D. C. Killoh, L. J. Parrott, et W. A. Gutteridge, « Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste », *Mater. Struct.*, vol. 21, p. 192-197, 1988, doi: 10.1007/BF02473055.
- [230] L. J. Parrott et D. C. Killoh, « Prediction of cement hydration », 1984, vol. 35, p. 41-53.
- [231] R. E. Spears, « The 80 percent solution to inadequate curing problems », *Concr. Int.*, vol. 5, p. 15-18, 1983.
- [232] O. M. Jensen, P. F. Hansen, E. E. Lachowski, et F. P. Glasser, « Clinker mineral hydration at reduced relative humidities », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, p. 987-992, 2011.
- [233] O. M. Jensen, « Thermodynamic limitation of self-desiccation », *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, p. 157-164, 1995.
- [234] M. Wyrzykowski et P. Lura, « Effect of relative humidity decrease due to self-desiccation on the hydration kinetics of cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, p. 75-81, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.04.003.
- [235] R. J. Flatt, G. W. Scherer, et J. W. Bullard, « Why alite stops hydrating below 80% relative humidity », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, p. 987-992, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.06.001.
- [236] S. Parc, D. Nathon, Y. Tardy, et P. Vieillard, « Estimated solubility products and fields of stability for cryptomelane, nsutite, birnessite, and lithiophorite based on natural lateritic weathering sequences », *Am. Mineral.*, vol. 74, p. 466-475, 1989.
- [237] J. W. Murray, « The surface chemistry of hydrous manganese dioxide », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 46, p. 357-371, 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90045-9.
- [238] J. W. Murray, « The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 39, p. 505-519, 1975, doi: 10.1016/0016-7037(75)90103-9.
- [239] L. S. Balistrieri et J. W. Murray, « The surface chemistry of  $\delta\text{MnO}_2$  in major ion sea water », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, p. 1041-1052, 1982, doi: 10.1016/0016-7037(82)90057-6.
- [240] J. G. Catts et D. Langmuir, « Adsorption of Cu, Pb and Zn by  $\delta\text{MnO}_2$ : applicability of the site binding-surface complexation model », *Appl. Geochem.*, vol. 1, p. 255-264, 1986, doi: 10.1016/0883-2927(86)90010-7.
- [241] H. S. Posselt, F. J. Anderson, et W. J. Weber, « Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 2, p. 1087-1093, 1968, doi: 10.1021/es60023a005.
- [242] T. W. Healy et L. R. White, « Ionizable surface group models of aqueous interfaces », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 9, p. 303-345, 1978, doi: 10.1016/0001-8686(78)85002-7.
- [243] M. Duc, « Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : application au cas des apatites et des oxy-hydroxydes », Ecole Centrale Paris, 2006.

- [244] W. Stumm, C. P. Huang, et S. R. Jenkins, « Specific Chemical Interaction Affecting the Stability of Dispersed Systems », *Croat. Chem. Acta*, vol. 42, p. 223-245, 1970.
- [245] B. F. Turner et J. B. Fein, « Prototit: A program for determining surface protonation constants from titration data », *Comput. Geosci.*, vol. 32, p. 1344-1356, 2006, doi: 10.1016/j.cageo.2005.12.005.
- [246] P. J. Pretorius et P. W. Linder, « The adsorption characteristics of  $\delta$ -manganese dioxide : a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of  $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  », *Appl. Geochem.*, vol. 16, p. 1067-1082, 2001.
- [247] D. D. Wagman et al., « The NBS tables of chemical thermodynamic properties : Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units », *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 11, 1982.
- [248] E. Giffaut, M. Grivé, Ph. Blanc, Ph. Vieillard, E. Colàs, et al., « Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie », *Applied Geochemistry*, vol. 49, p. 225-236, oct. 2014, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.05.007.
- [249] R. M. Smith et A. E. Martell, « Critical Stability Constants: Inorganic Complexes ». 1976.
- [250] W. G. Baldwin, « Phosphate equilibria. II. Studies on the silver phosphate electrodes », *Ark. Kemi*, vol. 31, p. 407-414, 1969.
- [251] P. Vieillard et Y. Tardy, « Thermochemical Properties of Phosphates », in *Phosphate Minerals*, J. O. Nriagu et P. B. Moore, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, p. 171-198.
- [252] F. G. Zharovskii, « The solubility of phosphates », in *Trudy Kom Anal Khim Akad Nauk SSSR 3*, 1951, p. 101-115.
- [253] M. Fetizon, M. Golfier, et P. Mourgues, « Sur le mecanisme d'oxydation des alcools par le carbonate d'argent sur celite. », *Tetrahedron Lett.*, vol. 13, n° 43, Art. n° 43, 1972, doi: 10.1016/S0040-4039(01)94337-0.
- [254] L. Xiang, H. Zhu, et R. Zhou, « Effect of Ca/Al Ratio on Stabilization/Solidification of Lead-Contaminated Soil by Ettringite », *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2018, p. 1-8, 2018, doi: 10.1155/2018/3612962.
- [255] P. Bouniol, « Effets d'irradiation dans les matrices cimentaires », in *Le conditionnement des déchets nucléaires*, Editions Le Moniteur., Paris, 2008, p. 82-86.
- [256] D. Chartier, J. Sanchez-Canet, L. Bessette, S. Esnouf, et J.-P. Renault, « Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation », *J. Nucl. Mater.*, vol. 511, p. 183-190, 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.09.024.
- [257] J. A. LaVerne, M. A. Ryan, et T. Mu, « Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 78, p. 1148-1152, 2009.
- [258] P. Y. Jiang, R. Nagashi, T. Yotsuyanagi, Y. Katsumura, et K. Ishigure, « Gamma radiolysis study of concentrated nitric acid solutions », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, p. 93-95, 1994.
- [259] ANDRA, « Spécifications d'acceptation des colis de déchets radioactifs au centre de l'Aube, spécifications générales », ACO.SP.ASRE.99.001, 2008.
- [260] M. Gouy, « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte », *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, p. 457-468, 1910, doi: 10.1051/jphysap:019100090045700.
- [261] D. L. Chapman, « A contribution to the theory of electrocapillarity », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 25, p. 475-481, 1913, doi: 10.1080/14786440408634187.
- [262] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, et A. Alum, « Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, p. 10017-10023, 2011, doi: 10.1021/ie200271d.
- [263] J. S. Noh et J. A. Schwarz, « Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 130, p. 157-164, 1989, doi: 10.1016/0021-9797(89)90086-6.



# Liste des Figures

## Chapitre I : La gestion des déchets tritiés

Figure I. 1 : Type de liaison dans le cas a) d'un TOL non échangeable b) d'un TOL échangeable [8].....	8
Figure I. 2 : Bioaccumulation et bioamplification des PCB dans les organismes marins [26] – Bioamplification visible pour le plancton (premier maillon de la chaîne), puis bioamplification au cours de la chaîne alimentaire .....	9
Figure I. 3 : Stratégies possible pour la gestion des déchets tritiés [5] .....	11
Figure I. 4 : Structure de la birnessite ( $\delta$ -MnO <sub>2</sub> ) [67] .....	17
Figure I. 5 : Structure de la Cryptomélane ( $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> ) de type KMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> [68] .....	17
Figure I. 6 : Structure de a) la pyrolusite, b) la ramsdellite et c) la nsutite [72] .....	18
Figure I. 7 : Piégeur MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , rapport massique 85/15 .....	19
Figure I. 8 : Influence de la phase MnO <sub>2</sub> utilisée lors du mélange MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sur le piégeage de l'hydrogène (avec avancement $\alpha = n_{\text{piégé}}/n_0$ ) [7] .....	20
Figure I. 9 : Structure de la groutite [7] .....	21
Figure I. 10 : Structure de la manganite [7] .....	22
Figure I. 11 : Mécanisme de piégeage du dihydrogène proposé par Kozawa [54] .....	23
Figure I. 12 : Mécanisme de piégeage du dihydrogène proposé par Chabre et Pannetier ramsdellite, P = pyrolusite, G = groutite, M = manganite , $0 < x < 5$ pour la ramsdellite et $0.5 < x < 1$ pour la groutite [73] .....	24
Figure I. 13 : Mécanisme de piégeage du dihydrogène proposé par Galliez [7] .....	25
Figure I. 14 : Cinétique de piégeage du piégeur $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O à différentes humidités (T = 20°C).....	27
Figure I. 15 : Objectifs de la thèse .....	29

## Chapitre II : Influence du piégeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien

Figure II. 1 : Localisation dans le diagramme ternaire {MgO, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O} des compositions de pâtes de ciment phospho-magnésien étudiées antérieurement à notre travail [133] .....	36
Figure II. 2 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapport molaire Mg/P = 8 et de rapport E/C = 0.5 [46] .....	37
Figure II. 3 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapport molaire Mg/P = 4 et de rapport E/C = 10 [46] .....	37
Figure II. 4 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapport molaire Mg/P = 1 et de rapport E/C = 100 [46] .....	38
Figure II. 5 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapport molaire Mg/P = 2.7 et de rapport E/C = 5 [51] .....	38
Figure II. 6 : Influence du pH sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) lors de la réaction de 50 mmol/L d'ions magnésium, 50 mmol/L de phosphates, 100 mmol/L de chlorures et des concentrations croissantes de KOH à 20°C [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de $\pm 0.2$ unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales).....	39

Figure II. 7 : Influence du rapport molaire Mg/P sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) lors de la réaction de 100 mmol/L d'ions potassium et phosphate avec 50 à 150 mmol/L d'ions magnésium à 20°C [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de $\pm 0.2$ unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales) .....	39
Figure II. 8 : Influence du rapport E/C sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) pour un rapport molaire initial Mg/P égal à 1 et une température de 20°C [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de $\pm 0.2$ unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales). .....	40
Figure II. 9 : Influence de la température sur les concentrations finales en solution (A) et les phases précipitées (B) lors de la mise en contact de 1 g K-struvite dans 100 g d'eau, (C) DRX après 30 jours de réaction (B : bobierrite, C : cattite, S : K-struvite, 1 : $MgKPO_4 \cdot H_2O$ , * : phase non identifiée) [139] (les courbes en pointillés correspondent à des simulations réalisées en supposant une variation de $\pm 0.2$ unités log sur les valeurs des produits de solubilité ; les points correspondent à des mesures expérimentales). .....	40
Figure II. 10 : Distribution granulaire de l'oxyde de magnésium utilisé .....	45
Figure II. 11 : Distribution granulaire des cendres volantes de la centrale de Carling .....	46
Figure II. 12 : Distribution granulaire du piègeur utilisé .....	46
Figure II. 13 : Observation au microscope électronique à balayage (e- secondaires) d'un grain de piègeur (gauche) – analyse EDS du manganèse (centre) et de l'argent (droite) .....	47
Figure II. 14 : Diffractogrammes du piègeur ( $\gamma$ - $MnO_2/Ag_2CO_3$ ) et du $\gamma$ - $MnO_2$ .....	47
Figure II. 15 : Influence du piègeur sur la prise VICAT d'une pâte de ciment phosphomagnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 0 et 10%) .....	51
Figure II. 16 : Influence du piègeur sur l'évolution de la conductivité d'une pâte de ciment au cours du temps (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 0 et 10%, T = 25°C) .....	52
Figure II. 17 : Influence du piègeur sur l'évolution de la conductivité d'une suspension de ciment phospho-magnésien au cours du temps (Mg/P = 1, E/C = 10, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 5 et 10%, T = 25°C).....	53
Figure II. 18 : Influence du piègeur sur les flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation, la conductivité et la prise VICAT d'une pâte de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 5 et 10%, T = 25°C) – les droites verticales représentent les temps de fin de prises des deux matériaux .....	54
Figure II. 19 : Influence du piègeur sur la chaleur cumulée lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 5 et 10%) en l'absence ou en présence de piègeur .....	54
Figure II. 20 : Diffractogramme de la pâte de ciment phospho-magnésien sans piègeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04) .....	55
Figure II. 21 : Diffractogrammes de la pâte de ciment phospho-magnésien avec piègeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[B(OH)_3]/C$ = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 10%).....	56
Figure II. 22 : Evolution qualitative des teneurs en MgO, $KH_2PO_4$ et K-struvite dans les pâtes de ciment phospho-magnésien avec et sans piègeur au cours de l'hydratation (Mg/P = 1, E/C	



= 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)	56
.....	
Figure II. 23 : Thermogrammes et DTG du KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> entre 20 et 1000°C	57
Figure II. 24 : Thermogramme du piégeur γ-MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> entre 25 et 1000°C [161]	58
Figure II. 25 : Thermogramme et DTG du carbonate d'argent entre 25 et 1000°C	58
Figure II. 26 : Dérivée de la perte de masse de pâte de ciment phospho-magnésien sans piégeur à différentes échéances d'hydratation (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04)	60
Figure II. 27 : Dérivée de la perte de masse de pâte de ciment phospho-magnésien avec piégeur à différentes échéances d'hydratation (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)	60
Figure II. 28 : Spectres RMN-MAS du 31P des phases d'intérêt pour l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien [146]	61
Figure II. 29 : Spectres RMN-MAS du 31P d'échantillons de mortier phospho-magnésien âgés de 30 min à 28 j (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)	61
Figure II. 30 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04)	62
Figure II. 31 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment phospho-magnésien avec piégeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 10%)	63
Figure II. 32 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/C (MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) au cours de l'hydratation pour les pâtes avec et sans piégeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)	64
Figure II. 33 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/Eau totale au cours de l'hydratation pour les pâtes avec et sans piégeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)	65
Figure II. 34 : Comparaison de l'évolution de l'assemblage minéralogique donné par les différentes techniques de caractérisation lors de l'hydratation d'une pâte de ciment phosphomagnésien sans et avec piégeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%) – Les lignes verticales représentent le temps de début et de fin de prise VICAT des pâtes de ciment phospho-magnésien	66
Figure II. 35 : Influence du piégeur sur le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien lors de la première heure d'hydratation (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%)	68

### **Chapitre III : Le ciment sulfo-alumineux : choix d'une composition, influence du piégeur sur l'hydratation**

Figure III. 1: Structure de l'ettringite [170]. A-Colonne [Ca <sub>3</sub> (Al,Fe)(OH) <sub>6</sub> .12H <sub>2</sub> O <sup>3+</sup> ], structure parallèle au plan c , B- Vue suivant le plan a-b, canaux contenant des ions sulfate et des molécules d'eau entre les colonnes	74
Figure III. 2 : Simulation thermodynamique de l'hydratation d'un mélange ye'elimité/anhydrite dans des proportions massiques variant de 100/0 à 50/50 [197]. M désigne le rapport molaire CaSO <sub>4</sub> /ye'elimité	77

Figure III. 3 : Influence du taux de gypse du liant sur le rapport E/C minimal permettant l'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux (Composition du clinker : SiO <sub>2</sub> 9.25%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 29.36%, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.29%, CaO 42.91%, MgO 2.78%, SO <sub>3</sub> 9.45%, TiO <sub>2</sub> 1.21 %, perte au feu 0.51% - C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S 54.8%, C <sub>2</sub> S 27.4%, CS 4.4%, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13.5 %) [86] .....	78
Figure III. 4 : Flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation à 20°C de pâtes de ciment ye'elimate/gypse dans des rapports molaires compris entre 1:0 et 1:4 (1 g de solide pour 2 g d'eau) a) sur les première 30 min, b) sur 0-18 h [197] .....	79
Figure III. 5 : Etude par microcalorimétrie isotherme de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux (C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S 68.1%, CA 3.2%, CA <sub>2</sub> 0.7%, C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> 1.4%, C <sub>2</sub> AS 19.1%, β-C <sub>2</sub> S 1.7%, CT 3.9%, M 0.6%) additionné de gypse (G), d'anhydrite (A), ou d'un mélange gypse/anhydrite (20/80 m/m) (A2G) en présence d'eau (rapport E/C = 0.74, rapport molaire CaSO <sub>4</sub> /ye'elimate = 0.8, T = 20°C) [199] .....	80
Figure III. 6 : Domaine expérimental d'étude et localisation des expériences réalisées (réseau simplexe de Scheffé) .....	84
Figure III. 7 : Distributions granulaires du clinker, du gypse et de l'anhydrite déterminées par granulométrie laser .....	87
Figure III. 8 : Caractérisation de la minéralogie du clinker sulfo-alumineux par diffraction des rayons X .....	87
Figure III. 9 : Caractérisation de la minéralogie de l'anhydrite par diffraction des rayons X ...	88
Figure III. 10 : Thermogramme et DTG de l'anhydrite utilisé dans cette étude entre 25 et 1000°C.....	88
Figure III. 11 : Analyse thermogravimétrique des fractions solides des suspensions cimentaires – pertes de masse sur la plage de température 25 – 800°C .....	90
Figure III. 12 : Pics de diffraction caractéristiques sélectionnés pour l'étude des phases cristallisées présentes dans les différents échantillons .....	91
Figure III. 13 : Récapitulatif du mode opératoire utilisé pour réaliser les essais .....	92
Figure III. 14 : Diffractogrammes des fractions solides des différentes suspensions cimentaires après un mois d'agitation à température ambiante .....	94
Figure III. 15 : Variations des aires normalisées de pics de diffraction caractéristiques de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de la strätlingite en fonction de la composition initiale du liant (composition des ciments aux sommets A : Clinker 95%, CaSO <sub>4</sub> 5%; B : Clinker 80%, CaSO <sub>4</sub> 20%, C : Clinker 80%, CaSO <sub>4</sub> 5%, CaO 15%) .....	96
Figure III. 16 : Analyse de la fraction solide des suspensions cimentaires après un mois d'agitation à température ambiante – dérivée de la masse (rapportée à la masse initiale) en fonction de la température (E : ettringite ; M : monosulfoaluminate, S : strätlingite, A : hydroxyde d'aluminium (AH <sub>3</sub> ), K = katoite (C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> )) .....	98
Figure III. 17 : Influence de la composition initiale du liant sur l'assemblage minéralogique formé à l'équilibre thermodynamique - Suspensions cimentaire E/C = 6 .....	99
Figure III. 18 : Influence de la composition initiale du ciment sur le rapport molaire Ca/Si des C-S-H formés (gauche) et sur la composition de la phase AFm précipitée (droite) .....	99
Figure III. 19 : Comparaison des masses d'ettringite, monosulfoaluminate et strätlingite calculées par simulation thermodynamique en fonction de la composition initiale du ciment et des aires normalisées des pics de diffraction mesurées expérimentalement (composition des ciments aux sommets A : Clinker 95%, CaSO <sub>4</sub> 5%; B : Clinker 80%, CaSO <sub>4</sub> 20%, C : Clinker 80%, CaSO <sub>4</sub> 5%, CaO 15%) .....	102
Figure III. 20 : Evolution de la demande chimique en eau du ciment en fonction de sa composition : comparaison de l'expérience à la simulation thermodynamique .....	104

Figure III. 21 : Comparaison des cinétiques de dissolution du gypse (gauche) et de l'anhydrite (droite) dans l'eau déminéralisée – introduction de concentrations croissantes de sulfate de calcium dans de l'eau déminéralisée maintenue sous agitation à 25°C .....	106
Figure III. 22 : Démarche expérimentale pour l'étude de l'influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (dans les essais avec gypse, l'eau apportée par cette phase est comptabilisée dans le calcul du rapport E/C) .....	107
Figure III. 23 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur les flux de chaleur dégagés lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) .....	109
Figure III. 24 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la chaleur cumulée dégagée lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) .....	110
Figure III. 25 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la minéralogie du liant (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) - caractérisation par DRX .....	111
Figure III. 26 : Caractérisation de la minéralogie des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) par analyse thermogravimétrique .....	112
Figure III. 27 : Thermogrammes des différentes pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) en fonction de leur échéance d'hydratation. ....	113
Figure III. 28 : Influence de la source de sulfate de calcium et du rapport E/C sur la quantité d'eau liée dans un ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) ....	114
Figure III. 29 : Observation MEB de sections polies de pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium, E/C = 0.6) âgées de 1 j et préparés avec de l'anhydrite (gauche) ou du gypse (droite). (Anhydrite (1-clinker résiduel, 2-anhydrite résiduel, 3-zone microporeuse avec de l'ettringite, 4-zone dense contenant de l'hydroxyde d'aluminium). Gypse (1-clinker résiduel, 2-gypse résiduel, 3-hydrates) [209] .....	115
Figure III. 30 : Variations dimensionnelles et pondérales des éprouvettes conservées sous sac (température ambiante) ou en atmosphère humide (sous eau à température ambiante, ou à 100% H.R. et 38 °C) .....	117
Figure III. 31 : Influence du piègeur sur l'évolution des conductivités ioniques et des flux de chaleur des pâtes du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 0 à 15%, T = 25°C) .....	120
Figure III. 32 : Influence de la teneur en piègeur sur la chaleur cumulée dégagée lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 0 à 15%, T = 25°C) .....	120
Figure III. 33 : Influence du piègeur sur la conductivité en suspension du ciment sulfoalumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 10, taux d'incorporation massique du piègeur = 0, 10 et 20%, T = 25°C) .....	121
Figure III. 34 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la minéralogie de la pâte de ciment sulfo-alumineux sans piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6) .....	122
Figure III. 35 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la minéralogie de la pâte de ciment sulfo-alumineux avec 10% de piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 10%) .....	123
Figure III. 36 : Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la ye'elimité {131}, de l'anhydrite {020}, de l'ettringite {100}, du monosulfoaluminate {003} et de la strätlingite {006} normalisée par l'aire du pic {111} du silicium dans le cas des pâtes de ciment sulfo-alumineux sans et avec de piègeur ((80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 0 et 10%) .....	123

Figure III. 37 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux sans piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6) .....	124
Figure III. 38 : Evolution de l'assemblage minéralogique lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux avec piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 10%) .....	124
Figure III. 39 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6) .....	125
Figure III. 40 : Evolution de la quantité d'eau liée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piègeur = 10%) .....	125
Figure III. 41 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/C (clinker + anhydrite) au cours de l'hydratation pour les pâtes de ciment sulfo-alumineux avec et sans piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piègeur = 0 et 10%) .....	127
Figure III. 42 : Comparaison de l'évolution du rapport Eau liée/Eau totale au cours de l'hydratation pour les pâtes de ciment sulfo-alumineux avec et sans piègeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piègeur = 0 et 10%) .....	127
Figure III. 43 : Influence du piègeur sur le pH d'une pâte de ciment sulfo-alumineux lors de la première heure d'hydratation (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique de piègeur = 0 et 10%) .....	128
Figure III. 44 : Influence de l'hygrométrie relative sur le facteur de ralentissement de la cinétique d'hydratation de pâtes de ciment Portland ou composé (pour un même degré d'hydratation) [234].....	129

#### **Chapitre IV : Réactivité du piègeur en milieu cimentaire simplifié**

Figure IV. 1 : Isothermes de sorption des ions phosphate à la surface du $\beta$ -MnO <sub>2</sub> à 25°C ( $\Gamma$ designe la concentration d'ions phosphate dans le solide) [166] .....	135
Figure IV. 2 : Evolution de la charge de surface du $\delta$ -MnO <sub>2</sub> et du SiO <sub>2</sub> en fonction du pH de la solution [237].....	135
Figure IV. 3 : Dosage d'une suspension de nsutite/eau ultra-pure par de la soude à 10 mmol/L (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> = 400 mg) .....	136
Figure IV. 4 : Simulation des courbes de titrage du $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> en utilisant le modèle à un site de surface avec 2 pKa et en affinant les constantes $K_{f1}^0$ , $K_{f2}^0$ et $M_{tot}$ à l'aide du logiciel Protofit [245] .....	138
Figure IV. 5 : Simulation des courbes de titrage du $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> en utilisant le modèle à deux sites de surface .....	140
Figure IV. 6 : Structure non relaxée de la nsutite avec un assemblage arbitraire RRPRP [7] .....	141
Figure IV. 7 : Evolution de la nature des sites de surface du $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> en fonction du pH .....	141
Figure IV. 8 : Spéciation de surface en fonction du pH, prédit par le modèle de protonation à deux sites de surface établi pour le $\delta$ -MnO <sub>2</sub> [246] .....	142
Figure IV. 9 : Evolution de la densité de charge protonique de surface du $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> en fonction du pH .....	143
Figure IV. 10 : Réactivité du $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> vis-à-vis de différents cations lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	145

Figure IV. 11 : Isothermes de sorption des ions calcium, potassium, magnésium, sodium à la surface du $\gamma\text{-MnO}_2$ à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	146
Figure IV. 12 : Réactivité du $\gamma\text{-MnO}_2$ vis-à-vis de différents cations lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	147
Figure IV. 13 : Isothermes de sorption des ions potassium à la surface du $\gamma\text{-MnO}_2$ à des pH d'équilibre de 4 et 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	147
Figure IV. 14 : Réactivité du $\gamma\text{-MnO}_2$ vis-à-vis des ions calcium lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	148
Figure IV. 15 : Isothermes de sorption des ions calcium à la surface du $\gamma\text{-MnO}_2$ à des pH d'équilibre de 8 et 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	148
Figure IV. 16 : Réactivité du $\gamma\text{-MnO}_2$ vis-à-vis de différents anions lorsque le pH de la phase aqueuse de la suspension est égal à 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	150
Figure IV. 17 : Isothermes de sorption des ions sulfate à la surface du $\gamma\text{-MnO}_2$ à des pH d'équilibre de 8 et 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	151
Figure IV. 18 : Isothermes de sorption des ions dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate à la surface du $\gamma\text{-MnO}_2$ à des pH d'équilibre de 4 et 8 respectivement (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C) .....	151
Figure IV. 19 : Spéciation du phosphore en solution (en noir, simulation pour $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10$ mmol/L et en rouge, simulation pour $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 50$ mmol/L, ajout de NaOH et $\text{HNO}_3$ pour faire varier le pH) .....	152
Figure IV. 20 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système $\{\text{Ag}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}\}$ en fonction du pH (simulations pour des concentrations totales d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ de 5 et 10 mmol/L respectivement représentées par des lignes continues et des pointillés). Haut : espèces dissoutes ; bas : espèces solides .....	154
Figure IV. 21 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système $\{\text{Ag}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}\}$ en fonction du pH (simulation pour une concentration totale d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ de 50 mmol/L). Haut : espèces dissoutes ; bas : espèces solides .....	155
Figure IV. 22 : Diagrammes de prédominances des différences espèces du système $\{\text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}\}$ ( $[\text{Ag}_2\text{CO}_3]_{\text{init}} = 10$ mmol/L, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{init}} = 0$ mmol/L (ligne continue), 5 mmol/L (tirets) ou 10 mmol/L (points)). Haut : espèces dissoutes en solution, bas : espèces solides .....	157
Figure IV. 23 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système $\{\text{Ag}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{O}\}$ en fonction du pH ( $[\text{Ag}_2\text{CO}_3]_{\text{init}} = 10$ mmol/L, $[\text{PO}_4^{3-}] = 0$ mmol/L (ligne continue), 2,5 mmol/L (tirets), 5 mmol/L (points)). Haut : espèces dissoutes, bas : espèces solides ....	158
Figure IV. 24 : Diagrammes de prédominance des différences espèces du système $\{\text{Ag}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{O}\}$ en fonction du pH ( $[\text{Ag}_2\text{CO}_3]_{\text{init}} = 10$ mmol/L, $[\text{PO}_4^{3-}] = 20$ mmol/L). Haut : espèces dissoutes, bas : espèces solides .....	159
Figure IV. 25 : Influence du piègeur sur la concentration finale en solution des ions magnésium et nitrate (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, $[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = 10.8$ mmol/L, $[\text{MnO}_2] = 17$ g/L, T = 25°C) .....	161
Figure IV. 26 : Influence du piègeur sur la concentration finale en solution des ions potassium, hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, $[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = 10.8$ mmol/L, $[\text{MnO}_2] = 17$ g/L, T = 25°C) .....	163

Figure IV. 27 : Isothermes de sorption des ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate à la surface du piègeur et de la nsutite à des pH d'équilibre de 4 et 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur/ $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	164
Figure IV. 28 : Diffractogrammes des piègeurs après mise en contact avec une solution de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> à 25 mmol/L à pH = 4 (gauche) et à pH = 8 (droite) .....	165
Figure IV. 29 : Influence du piègeur sur la concentration finale en solution des ions calcium et sulfate (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, [Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 10.8 mmol/L, [MnO <sub>2</sub> ] = 17 g/L, T = 25°C) .	165
Figure IV. 30 : Isothermes de sorption des ions calcium et sulfate à la surface du piègeur à des pH d'équilibre de 8 et 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, [Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 10.8 mmol/L, [MnO <sub>2</sub> ] = 17 g/L, T = 25°C) .....	166
Figure IV. 31 : Isothermes de sorption des ions calcium à la surface du piègeur et de la nsutite à des pH d'équilibre de 8 et 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur/ $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	167
Figure IV. 32 : Diffractogrammes des piègeurs après mise en contact avec une solution de sulfate de calcium à 15 mmol/L à pH = 8 (gauche) et à pH = 11 (droite) .....	168
Figure IV. 33 : Influence du piègeur sur l'évolution des flux de chaleur des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piègeur = 0 à 15%).....	170
Figure IV. 34 : Influence du piègeur sur l'évolution des flux de chaleur des pâtes de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, taux d'incorporation massique du piègeur = 0 à 10%) .....	171

### **Chapitre V : Evaluation des performances de piégeage du piègeur**

Figure V. 1 : Influence du rinçage à l'isopropanol sur les propriétés de piégeage du piègeur ( $m_{\text{piégeur}} = 1$ g, $V_{\text{réacteur}} = 1$ L, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4/96%, T = 25°C) - les flèches indiquent les remplissages du réacteur .....	178
Figure V. 2 : Diffractogrammes du piègeur avant et après rinçage à l'isopropanol .....	179
Figure V. 3 : Influence de la mise en contact du piègeur avec des solutions de sulfate de calcium à pH 8 et pH 11 sur les propriétés de piégeage du piègeur ( $m_{\text{piégeur}} = 1$ g, $V_{\text{réacteur}} = 1$ L, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4/96%, T = 25°C).....	180
Figure V. 4 : Influence de la mise en contact du piègeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à pH 4 et pH 8 sur les propriétés de piégeage du piègeur ( $m_{\text{piégeur}} = 1$ g, $V_{\text{réacteur}} = 1$ L, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4/96%, T = 25°C) .....	181
Figure V. 5 : Essais d'irradiation des pâtes de ciment et mortiers (a : échantillon coulé dans un tube de centrifugation ; b : scellement de l'échantillon dans une ampoule en verre ; c : échantillon après scellement ; d : ampoules dans l'irradiateur Gammatec ; e : chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse du ciel gazeux des ampoules) .....	184
Figure V. 6 : Influence du matériau et de la dose intégrée sur la quantité de dihydrogène produite par radiolyse (les barres d'erreur représentent l'intervalle contenant la valeur vraie du paramètre mesuré avec un niveau de confiance de 95%) .....	185
Figure V. 7 : Fractions de dihydrogène piégées par les pâtes de ciment sulfo-alumineux incorporant 10% massique de piègeur .....	186
Figure V. 8 : Influence de la nature du ciment et de la dose intégrée sur le nombre de moles de dihydrogène fixé par gramme de piègeur dans les expériences d'irradiation .....	186
Figure V. 9 : Rendements de production radiolytique de dihydrogène pour les différents matériaux (normalisés par rapport à leur masse d'eau). La ligne en pointillés indique le rendement primaire de l'eau ( $4.4 \times 10^{-8}$ mol/J) .....	187

Figure V. 10 : Quantité de dioxygène produite par les différentes matrices étudiées (rapportée à la masse d'eau du matériau) .....	188
Figure V. 11 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium [157] - Les lignes (a) et (b) définissent le domaine de stabilité de l'eau .....	189
Figure V. 12 : Influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium ( $v$ , vitesse de corrosion en $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ ) [157] .....	190
Figure V. 13 : Dispositif de mesure du dihydrogène produit par les différents enrobés .....	193
Figure V. 14 : Quantité de dihydrogène relâchée par les mortiers sulfo-alumineux avec $\gamma\text{-MnO}_2$ ou piègeur .....	194
Figure V. 15 : Quantité de dihydrogène relâchée par les mortiers phospho-magnésiens avec $\gamma\text{-MnO}_2$ ou piègeur .....	194
Figure V. 16 : Comparaison des fractions de dihydrogène piégées dans les mortiers phosphomagnésien et sulfo-alumineux incorporant 10% (en masse) de piègeur .....	195
Figure V. 17 : Comparaison du nombre de moles de dihydrogène piégées par les mortiers phospho-magnésien et sulfo-alumineux incorporant 10% (en masse) de piègeur .....	195

## Annexes

Figure A. 1 : Gestion des déchets radioactifs en fonction de leur catégorie en France [31]	207
--	-----

Figure D.2. 1 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution pour le modèle de la couche diffuse (DLM) (localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés, évolution du potentiel de surface $\Psi$ en fonction de la distance $x$ de la surface au point de la solution) [243] .....	214
---	-----

Figure D.3. 1 : Détermination du point de charge nulle de la nsutite par la méthode du titrage enmasse.....	215
---	-----

Figure D.3. 2 : Détermination du point de charge nulle de la nsutite par titrage en batch ( $\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ) .....	216
---	-----

Figure D.3. 3 : Détermination du pH pour lequel la charge protonique de la nsutite est nulle .....	217
--	-----

Figure E. 1. 1 : Détermination du temps d'équilibrage lors de la mise en contact du piègeur avec une solution de sulfate de calcium ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ , $V = 20 \text{ mL}$ , masse de piègeur = 400 mg, $[\text{CaSO}_4] = 5 \text{ mmol/L}$ ) .....	218
---	-----

Figure E. 1. 2 : Détermination du temps d'équilibrage lors de la mise en contact du piègeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ , $V = 20 \text{ mL}$ , masse de piègeur = 400 mg, $[\text{KH}_2\text{PO}_4] = 10 \text{ mmol/L}$ ) .....	219
--	-----

Figure E. 1. 3 : Evolution du pH lors de la mise en contact du piègeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ , $V = 20 \text{ mL}$ , masse de piègeur = 400 mg, $[\text{KH}_2\text{PO}_4] = 10 \text{ mmol/L}$ ) .....	219
---	-----

Figure E. 1. 4: Détermination du temps d'équilibrage lors de la mise en contact de piègeur dans une solution de nitrate de magnésium ( $L/S = 50 \text{ (mL/g)}$ , $V = 20 \text{ mL}$ , masse de piègeur = 400 mg, $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 10 \text{ mmol/L}$ ) .....	220
--	-----

Figure E. 2. 1 : Protocole expérimental pour les essais de mise en contact du piègeur et de nsutite dans une solution de sulfate de calcium .....	221
---	-----





# Liste des Tableaux

## **Chapitre I : La gestion des déchets tritiés**

Tableau I. 1 : Stratégie de gestion des déchets tritiés produit lors des phases de fonctionnement et de démantèlement de l'installation ITER .....	10
Tableau I. 2 : Comparaison des différents types de piègeurs du dihydrogène [50] .....	15
Tableau I. 3 : Cristallographie de la pyrolusite, ramsdellite et nsutite .....	19

## **Chapitre II : Influence du piègeur sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien**

Tableau II. 1 : Composition chimique de l'oxyde de magnésium utilisé (incertitude $\pm 2\%$ pour les oxydes majeurs et $\pm 10\%$ pour les traces) .....	44
Tableau II. 2 : Composition des cendres volantes de la centrale thermique de Carling utilisées .....	45
Tableau II. 3 : Tableau récapitulatif des masses à peser pour un litre de formulation. ....	48
Tableau II. 4 : Influence du piègeur sur les temps de début et de fin de prise d'une pâte de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04, Taux d'incorporation massique du piègeur = 10%) .....	51
Tableau II. 5 : Température de déshydratation des différentes phases phospho-magnésiennes .....	59

## **Chapitre III : Le ciment sulfo-alumineux : choix d'une composition, influence du piègeur sur l'hydratation**

Tableau III. 1 : Composition chimique de différents clinkers (% massique). ....	75
Tableau III. 2 : Minéralogie des clinkers de ciment sulfo-alumineux et de ciment Portland [86] .....	76
Tableau III. 3 : Facteurs étudiés dans l'étude de mélange .....	84
Tableau III. 4 : Matrice d'expériences .....	85
Tableau III. 5 : Composition massique en oxydes du clinker sulfo-alumineux (données VICAT) .....	86
Tableau III. 6 : Composition de l'anhydrite utilisé dans cette étude.....	89
Tableau III. 7 : Masses de réactifs introduites dans 30 g d'eau déminéralisée et désaérée ..	89
Tableau III. 8 : Données d'entrée pour les simulations thermodynamiques, E/C = 6 .....	93
Tableau III. 9 : Aires normalisées par rapport au silicium des pics caractéristiques de l'ettringite ( $d = 9.77 \text{ \AA}$ ), du monosulfoaluminate ( $d = 8.97 \text{ \AA}$ ) et de la strätlingite ( $d = 6.27 \text{ \AA}$ ) .....	95
Tableau III. 10 : Coefficients des modèles décrivant les variations de l'aire normalisée de pics de diffraction caractéristiques de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de l'ettringite sur le domaine d'étude .....	95
Tableau III. 11 : Validation des modèles par analyse de la variance .....	96
Tableau III. 12 : Températures de déshydratation des phases cimentaires ([219] et références associées) .....	97
Tableau III. 13 : Comparaison des assemblages minéralogiques observés expérimentalement dans les suspensions après un mois d'agitation (tr : traces, + phase présente, ++ phase fortement présente) et calculés par simulation thermodynamique .....	101

Tableau III. 14 : Comparaison de la quantité d'eau liée par les différents ciments étudiés expérimentalement (exprimée sous la forme du rapport de la masse d'eau liée à la masse de ciment anhydre) à la demande chimique en eau calculée par simulation thermodynamique .....	103
Tableau III. 15 : Coefficients du modèle décrivant les variations de la teneur en eau liée par le ciment sur le domaine étudié .....	103
Tableau III. 16 : Validation du modèle de la teneur en eau liée par analyse de la variance	103
Tableau III. 17 : Masses à peser pour la préparation des pâtes de ciment (volumes de 1 L) .....	108
Tableau III. 18 : Répartition de l'eau dans un litre de pâte de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% de sulfate de calcium) après 90 j d'hydratation .....	114
Tableau III. 19 : Masses à peser pour la préparation de 1 L de pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6) incorporant du piégeur de 0 à 15% massique de la masse totale du liant .....	118
Tableau III. 20 : Influence du piégeur sur le temps de début et de fin de prise du ciment sulfoalumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piégeur = 0 et 10%) .....	119

#### **Chapitre IV : Réactivité du piégeur en milieu cimentaire simplifié**

Tableau IV. 1 : Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle au cours de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par de l'eau pure (ye'elinite 54%, bélite 19%, anhydrite 21%) [196] .....	133
Tableau IV. 2 : Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle au cours de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien (E/C = 1, Mg/P = 1) [146].....	133
Tableau IV. 3 : Formules chimiques et produits de solubilité des principaux minéraux impliqués dans l'érosion des roches avec du manganèse ([236] et références associées) .....	134
Tableau IV. 4 : Valeurs optimisées de $K_{f1}^0$ , $K_{f2}^0$ et $M_{tot}$ obtenues à l'aide du logiciel Protofit dans le cas de la simulation des courbes de titrages du $\gamma\text{-MnO}_2$ par une solution de NaOH 10 mmol/L .....	139
Tableau IV. 5 : Espèces ajoutées à la base de données dans le cadre de la simulation avec deux sites de surface pour le $\gamma\text{-MnO}_2$ .....	140
Tableau IV. 6 : Nature des sites de surface de la nsutite à des pH de 4, 8 et 11 .....	142
Tableau IV. 7 : Conditions expérimentales pour l'étude de la réactivité de la nsutite dans des milieux cimentaires simplifiés (V = 20 mL, masse de $\gamma\text{-MnO}_2$ = 400 mg, T = 25°C).....	144
Tableau IV. 8 : Détermination de la densité protonique de charge nette avec adsorption spécifique de cations à la surface de la nsutite en fonction du pH et du milieu dans laquelle elle est introduite .....	149
Tableau IV. 9 : Etude de la spéciation d'un système comprenant initialement 11 mmol/L de carbonate d'argent, 25 mmol/L de nitrate de magnésium et de pH fixé à 8 .....	162
Tableau IV. 10 : Masses à peser pour la préparation de 1 L de pâte de ciment sulfo-alumineux avec piégeur (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6, taux d'incorporation massique du piégeur = 10%) .....	169
Tableau IV. 11 : Masses à peser pour un litre de pâte de ciment phospho-magnésien avec piégeur (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, $[\text{B}(\text{OH})_3]/\text{C}$ = 0.04, taux d'incorporation massique du piégeur = 10%) .....	171

## **Chapitre V : Evaluation des performances de piégeage du piégeur**

Tableau V. 1 : Influence du rinçage à l'isopropanol sur la cinétique de piégeage initiale de H <sub>2</sub> (m <sub>piégeur</sub> = 1 g, V <sub>réacteur</sub> = 1 L, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4/96%, T = 25°C) .....	178
Tableau V. 2 : Influence de la mise en contact du piégeur avec une solution de sulfate de calcium à un pH de 8 ou de 11 sur la cinétique de piégeage initiale de H <sub>2</sub> (m <sub>piégeur</sub> = 1 g, V <sub>réacteur</sub> = 1 L, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4/96%, T = 25°C) .....	180
Tableau V. 3 : Influence de la mise en contact du piégeur avec une solution de dihydrogénophosphate de potassium à pH 4 ou pH 8 sur la cinétique de piégeage initiale de H <sub>2</sub> (m <sub>piégeur</sub> = 1 g, V <sub>réacteur</sub> = 1 L, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4/96%, T = 25°C) .....	181
Tableau V. 4 : Formulation des pâtes de ciment sulfo-alumineux (80% de clinker, 20% d'anhydrite, E/C = 0.6) incorporant le piégeur γ-MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou du γ-MnO <sub>2</sub> (pour 1 L) ....	183
Tableau V. 5 : Formulation des mortiers de ciment phospho-magnésien (Mg/P = 1, E/C = 0.51, Cv/C = 0.8, [B(OH) <sub>3</sub> ]/C = 0.04) incorporant le piégeur γ-MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou du γ-MnO <sub>2</sub> (pour 1 L) .....	183
Tableau V. 6 : Formulation des pâtes de ciment Portland (E/C = 0.6) incorporant le piégeur γ-MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou du γ-MnO <sub>2</sub> (pour 1 L) .....	185
Tableau V. 7 : Formulation (pour 100 mL) de mortier sulfo-alumineux avec du γ-MnO <sub>2</sub> ou du piégeur utilisée pour enrober un barreau d'aluminium métallique .....	191
Tableau V. 8 : Formulation (pour 100 mL) de mortier phospho-magnésien avec du γ-MnO <sub>2</sub> ou du piégeur utilisée pour enrober de la poudre d'aluminium métallique .....	191
Tableau V. 9 : Propriétés des mortiers phospho-magnésien et sulfo-alumineux (sans aluminium) .....	192

## **Annexes**

Tableau E.3. 1 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de γ-MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	222
Tableau E.3. 2 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de γ-MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	222
Tableau E.3. 3 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de γ-MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	223
Tableau E.3. 4 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de γ-MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	223
Tableau E.3. 5 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de γ-MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	224
Tableau E.3. 6 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact de la nsutite avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de γ-MnO <sub>2</sub> = 400 mg, T = 25°C) .....	224
Tableau E.3. 7 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piégeur avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piégeur = 400 mg, T = 25°C) .....	225

Tableau E.3. 8 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de sulfate de calcium à un pH d'équilibre de 11 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	225
Tableau E.3. 9 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 4 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	226
Tableau E.3. 10 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de dihydrogénophosphate de potassium à un pH d'équilibre de 8 (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	226
Tableau E.3. 11 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 4 en acidifiant avec de l'acide nitrique(L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	227
Tableau E.3. 12 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 4 en acidifiant avec de l'acide chlorhydrique (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	227
Tableau E.3. 13 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 8 en acidifiant avec de l'acide nitrique ((L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	228
Tableau E.3. 14 : Concentrations initiales et finales des essais de mise en contact du piègeur avec des solutions de nitrate de magnésium à un pH d'équilibre de 8 en acidifiant avec de l'acide chlorhydrique (L/S = 50 (mL/g), V = 20 mL, masse de piègeur = 400 mg, T = 25°C) .....	228

# Glossaire

## Le milieu nucléaire

**Activité** : l'activité d'un échantillon de matière radioactive est définie comme le nombre de désintégrations qui s'y produit par seconde. Elle est exprimée en Becquerel (Bq).

**ANDRA** : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs. C'est un établissement public à caractère industriel et commercial qui a en charge les opérations de gestion à long terme des déchets radioactifs.

**Becquerel** : unité d'activité. Un becquerel représente une désintégration par seconde.

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

**Colis** : conteneur (métal, béton, ...) non récupérable rempli de déchets radioactifs conditionnés.

**Conditionnement de déchets radioactifs** : ensemble des opérations qui consiste à mettre les déchets radioactifs sous une forme convenant à leur transport, leur entreposage ou leur stockage.

**Déchet nucléaire** : résidu non réutilisable issu de l'exploitation de l'énergie nucléaire. Il est essentiellement caractérisé par la présence de produits radioactifs émetteurs de rayonnements.

**Déchet radioactif** : substance radioactive pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée et dont l'activité est telle que son rejet et sa dispersion dans l'environnement ne sont pas autorisés.

**Entreposage** : stockage temporaire de déchets radioactifs.

**Formulation** : opération industrielle permettant la fabrication d'un matériau homogène et stable, possédant des propriétés finales spécifique répondant aux exigences d'un cahier des charges fonctionnel, en mélangeant diverses substances.

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

**Radioactivité** : propriété que possède certains noyaux atomiques instables de se transformer spontanément en d'autres atomes en émettant simultanément des particules de matière et de l'énergie.

**Stockage de déchets radioactifs** : opération consistant à placer les déchets radioactifs dans une installation spécialement aménagée pour les conserver de façon potentiellement définitive. Ce terme désigne également l'installation dans laquelle les déchets sont placés, sans projet de reprise ultérieure.

# Le milieu cimentaire

**Addition minérale** : matériau minéral finement divisé, qui peut être ajouté au matériau pour modifier certaines de ses propriétés. C'est notamment le cas par exemple des cendres volantes, les fumées de silices, le laitier de haut-fourneau.

**Cendres volantes** : résidus pulvérulents (particules fines entre 0,001 et 0,1 mm) qui résultent de la combustion du charbon dans les grandes chaudières industrielles et dans les chaudières de centrales électriques au charbon.

**Ciment** : liant hydraulique, qui mélangée avec un liquide, forme une pâte qui durcit à l'air ou dans l'eau.

**Rapport E/C** : rapport entre la masse d'eau de gâchage et la masse de ciment lors de la formulation du mortier.

**Eau de gâchage** : eau ajoutée au ciment anhydre afin de lui conférer son ouvrabilité à l'état frais et d'enclencher sa prise.

**Eau liée** : terme désignant l'eau chimiquement liée dans les hydrates (sous forme de groupements hydroxyle liés aux atomes de Ca, Al, Si, ou sous forme moléculaire comme l'eau de cristallisation) et l'eau adsorbée. L'eau liée est classiquement estimée par séchage du matériau à 25°C et 11% d'humidité relative (hygrométrie imposée par une solution saturée de LiCl.H<sub>2</sub>O). Elle correspond à un rapport massique eau/ciment (E/C) de l'ordre de 0.32 pour un ciment Portland.

**Eau non évaporable** : eau chimiquement liée, l'eau dans l'interfeuillet des hydrates, et l'eau adsorbée la plus liée. Elle est estimée par la méthode dite du « D-drying » (mise en équilibre du matériau à la tension de vapeur de la glace à -79°C), ou par séchage de l'échantillon à 105°C jusqu'à masse constante et correspond à un rapport E/C compris entre 0.20 et 0.25.

**Eau libre** : eau de gâchage excédentaire et facilement évaporable à une température inférieure ou égale à 105°C. Elle se situe dans la porosité du matériau.

**Demande chimique en eau** : quantité d'eau théorique nécessaire pour hydrater en totalité une masse de ciment donnée.

**Gâchage** : phase de fabrication des matériaux (bétons, mortier, ciment, ...) au cours de laquelle sont mélangés les différents constituants.

**Hydratation** : ensemble des réactions chimiques qui s'effectuent après mise en contact du ciment avec de l'eau et qui conduisent au processus de prise et de durcissement du matériau.

**Jeune âge** : période de l'hydratation de la pâte de ciment pendant laquelle celle-ci n'a pas encore durci.

**Mortier** : mélange d'eau, de ciment, de sable et éventuellement d'autres additions type cendres volantes, superplastifiant.

**Pâte de ciment** : mélange d'eau et de ciment.

**Ciment Portland** : nom générique désignant les ciments hydrauliques classiques. Ils sont obtenus par mouture de clinkers résultant de la cuisson d'un mélange précis de calcaire, argile et éventuellement d'autres constituants.

**Prise** : étape de l'hydratation des matériaux (mortiers, bétons, ciment, ...) durant laquelle le mélange passe de l'état liquide à l'état solide.



**Retardateur de prise** : composé qui permet de ralentir le temps de prise.

**Solution interstitielle** : fraction liquide présente dans la porosité du matériau (ciment, pâte de ciment, mortier, ...).

**Notations cimentaires :**

<b>C</b>	<b>A</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>F</b>	<b>T</b>	<b>H</b>
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O

**Phases cimentaires des ciments sulfo-alumineux :**

<b>C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S</b>	Ye'elinite
<b>C<sub>2</sub>S</b>	Bélite
<b>C<math>\overline{S}</math>H<sub>2</sub></b>	Gypse
<b>C<math>\overline{S}</math></b>	Anhydrite
<b>CA</b>	Aluminate monocalcique
<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b>	Mayenite
<b>C<sub>2</sub>(A,F)</b>	Brownmillerite
<b>C<sub>2</sub>AS</b>	Géhlénite
<b>C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub></b>	Merwinite
<b>γ-F</b>	Maghémite
<b>C<sub>3</sub>FT</b>	Pérovskite
<b>C<sub>3</sub>A.3C<math>\overline{S}</math>. H<sub>32</sub></b>	Ettringite
<b>C<sub>3</sub>A.C<math>\overline{S}</math>. H<sub>12</sub></b>	Monosulfoaluminate de calcium hydraté
<b>AH<sub>3</sub></b>	Hydroxyde d'aluminium – gibbsite
<b>C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub></b>	Strätlingite
<b>C-S-H</b>	Hydrosilicate de calcium
<b>CH</b>	Portlandite
<b>C<sub>3</sub>ASH<sub>4</sub></b>	Hydrogrenat
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	Katoite

**Phases cimentaires des ciments phospho-magnésien :**

<b>MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Struvite
<b>MgNaPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Na-Struvite
<b>MgKPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	K-struvite
<b>MgHPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</b>	Phosphorrösslerite
<b>MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	Newberyite
<b>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·22H<sub>2</sub>O</b>	Cattiite
<b>Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Lünebergite
<b>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</b>	Bobierite
<b>Mg<sub>2</sub>NaK(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O</b>	Hazenite
<b>MgKPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	
<b>MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</b>	Dittmarite
<b>Mg(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	Schertelite