



HAL
open science

Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland.

Philippe Benard

► **To cite this version:**

Philippe Benard. Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland.. Matériaux. Université de Bourgogne, 2005. Français. NNT : . hal-00015367

HAL Id: hal-00015367

<https://theses.hal.science/hal-00015367>

Submitted on 3 Aug 2006

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.



LABORATOIRE DE RECHERCHES
SUR LA REACTIVITE DES SOLIDES
UMR-UB-CNRS 5613

Thèse de doctorat

*Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau
de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland*

*Discipline : Sciences
Spécialité : Chimie-Physique*

Philippe BENARD

Thèse soutenue le 5 décembre 2005 devant la commission d'examen

*M. Jean-Claude MUTIN
Mme Daniele SORRENTINO
M. Wieslaw KURDOWSKI
Mlle Céline CAU-dit-COUMES
Mme Angélique VICHOT
M. André NONAT
Mme Sandrine GARRAULT*

*Directeur de Recherches CNRS
Senior Scientist LCR Lafarge,
Professeur Université de Cracovie,
Ingénieur de Recherches C.E.A.
Directeur Déléguée Recherche ATILH
Directeur de Recherches CNRS
Maître de Conférences Univ. de Bourgogne*

*Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Membre Invitée
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse*



Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Bourgogne au sein du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. Il a été proposé par le Commissariat à l'Energie Atomique et a pu être réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE avec l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

Je tiens à remercier très sincèrement Mlle Céline Cau-Dit-Coumes et Mr Christophe Guy, tous deux à l'origine de cette étude, pour m'avoir accordé leur confiance dès le début de mon DEA. Je remercie tout particulièrement Céline pour son intérêt, ses conseils et pour l'accueil qui m'a été réservé lors de mes différents séjours au CEA. J'associe à ses remerciements toute l'équipe de Cadarache : Hélène, Catherine, Maud, Laurent et Olivier.

Je suis très reconnaissant envers l'ATILH et particulièrement Mme Angélique Vichot pour avoir permis la réalisation de ce travail. Je tiens également à remercier Mme Vichot pour l'intérêt qu'elle a portée à mon travail durant ces trois années ainsi que pour l'organisation des journées de présentations et de visites très instructives chez les différents cimentiers.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mme Danielle Sorrentino, Senior Scientist au Laboratoire Central de Recherche du groupe Lafarge et à Mr Wieslaw Kurdowski, Professeur à l'Université de Cracovie pour avoir accepté de rapporter ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Jean-Claude Mutin pour avoir accepté de présider mon jury de thèse mais également pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses conseils avisés. J'adresse également mes remerciements à Mr Gilles Bertrand pour m'avoir accueilli au sein du LRRS.

Au laboratoire, les journées sont parfois longues (surtout en hiver) mais l'on s'y ennue rarement. Dans ces bureaux distribués le long d'un interminable couloir, on a toujours un petit quelque chose à partager avec ceux qui les occupent (des discussions scientifiques, des idées de manips, des commentaires sur le temps, un café, une tranche de bonne humeur...). C'est donc avec regrets mais pas sans espoir que je vais quitter ces lieux qui ont fait vivre mon quotidien ces quatre dernières années.

Dans ces lieux, j'ai eu la chance de croiser André Nonat dès le début de mon DEA. Merci André pour m'avoir intégré dans ton équipe et pour m'avoir guidé tout au long de ces

années. Je ne suis pas près d'oublier les idées et les nombreux conseils de toute nature que tu m'as donné. La co-direction de cette thèse a été assurée par Sandrine Garrault que je tiens à remercier chaleureusement pour tout le temps et tout l'intérêt qu'elle a pu consacrer à ce travail. Merci pour m'avoir soutenu et épaulé tout au long de ces années. Le travail et l'étudiant n'étaient pas facile, tu t'en es sortie comme un chef.

Dans l'équipe 'ciment', je voudrais également remercier Danièle Perrey pour son dévouement auprès de tous les thésards mais aussi pour sa force de caractère et pour sa bonne humeur quotidienne. Merci également à Isabelle Pochard et à Sylvie Pourchet pour leurs sourires et leurs encouragements tout au long de cette thèse. Merci à Agnès (Hercule woman) pour sa sympathie, son énergie, et pour tous les services qu'elle m'a rendues.

Merci à Pierre Bracconi pour avoir rappelé à mes papilles le goût de la cuisine du sud-est asiatique qui me manque tant.

Un grand merci à l'atelier et à l'équipe du rez de chaussée (Claude, Petit-Claude, Manu, Stéphane, Marie-Thérèse, Claudie, Michel, Farouk, Olivier...) pour tous les services rendus.

Je remercie tous mes collègues du bureau Laure, Maciej, Yannick pour m'avoir encouragé jusqu'à l'épreuve ultime et pour l'ambiance décontractée qui a régné dans le CR17. J'ai une pensée toute particulière pour mon p'tit Luc avec qui j'ai partagé rires et angoisses pendant une grande partie de mon séjour au labo. J'ai hâte de visionner le chef d'œuvre qu'il nous prépare 'Un entêté chez les teutons'. J'ai également une pensée pour les anciens parti(e)s avant moi, Hélène, Jean-Phi, Cédric, Teuf et Marta avec qui j'ai eu la chance de soutenir et pour ceux qui partiront plus tard Lin, Lan-Tam... Je n'oublie pas les autres thésard(e)s et ami(e)s des autres équipes avec qui j'ai passé des moments forts sympathiques : Yoyo et Mag, Gwen, Alexis, Aude, Anne, Vincent, Jérôme, Garruch, Seb, Jean-Louis, les pépettes du 3^{ème} Véro, Edith et Armelle, Jack B...

Elle est longue la liste de celles et ceux que j'ai croisé tous les jours pendant ces quatre années. Un grand merci à Sylvie B., Valérie, Carmen, Grand Luc, Bruno, Peter, Michel, Paul et les autres....

Je ne peux pas oublier tous mes copains d'enfance, d'adolescence, d'aujourd'hui et de demain pour m'avoir encouragés durant toute ces années : Pierrot, Mouss, Ben et sa fratrie, Francky, Steph, Fabio et Estouille, Fab, Lorenzo, Rany et Emilie, Mickey, Ricky 57, Lol, Une mention spéciale à Marie pour m'avoir soutenu et accompagné dans cette aventure.

Enfin je voudrais dire combien je suis reconnaissant à toute ma famille et en particulier à mon père, ma mère et ma sœur pour leur soutien indéfectible et quotidien. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	- 1 -
INTRODUCTION.....	- 10 -
PREMIERE PARTIE : REACTIVITE ET COHESION DU CIMENT PORTLAND : INFLUENCE DES FORTES CONCENTRATIONS EN NITRATES.....	- 19 -
I. L'HYDRATATION ET LA PRISE DU CIMENT	- 19 -
I.1. LA REACTIVITE DU CIMENT PORTLAND A TRAVERS CELLE DE SA PHASE PRINCIPALE : LE SILICATE TRICALCIQUE	- 19 -
I.1.a. Les réactions mises en jeu lors de l'hydratation du silicate tricalcique	- 19 -
I.1.a.i. Dissolution du silicate tricalcique.....	- 19 -
I.1.a.ii. Précipitation des hydrosilicates de calcium (C-S-H).....	- 21 -
I.1.a.iii. Précipitation de la portlandite.....	- 23 -
I.1.b. Aspect cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique / parallèle avec le ciment Portland..	- 24 -
I.1.b.i. Mise en évidence des différentes étapes de l'hydratation du silicate tricalcique par microcalorimétrie isotherme-	24 -
I.1.b.ii. Utilisation et limitations associées à l'étude de la réactivité du ciment Portland par microcalorimétrie	- 26 -
I.1.b.iii. Influence de la concentration en hydroxyde de calcium sur la germination et la croissance des C-S-H.	- 27 -
I.2. RELATION ENTRE L'HYDRATATION ET LA PRISE D'UNE PATE DE SILICATE TRICALCIQUE ET D'UNE PATE DE CIMENT	- 29 -
I.2.a. La coagulation	- 30 -
I.2.b. La rigidification	- 32 -
I.2.c. Caractérisation de la structure et des forces mises en jeu	- 33 -
I.2.d. Les forces à l'origine de la cohésion.....	- 34 -
II. INFLUENCE DES FORTES CONCENTRATIONS EN NITRATES ALCALINS SUR L'HYDRATATION ET LA COHESION DES PATES DE CIMENT.....	- 35 -
II.1. ETUDE DE L'HYDRATATION DES PATES DE CIMENT EN PRESENCE DE SOLUTIONS CONCENTREES EN NITRATES	- 36 -
II.1.a. Evolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium avec la concentration en nitrates alcalins-	38 -
II.1.b. Influence des nitrates alcalins	- 39 -
II.1.b.i. Influence des nitrates alcalins sur le temps indicatif t_{acc}	- 40 -
II.1.b.ii. Influence des nitrates alcalins sur le mode de croissance des C-S-H.....	- 41 -
II.1.c. Influence des nitrates alcalins sur l'hydratation du silicate tricalcique et d'un mélange aluminat tricalcique / gypse.....	- 43 -
II.1.c.i. Influence des nitrates alcalins sur l'hydratation du silicate tricalcique.....	- 43 -
II.1.c.ii. Influence des nitrates alcalins sur l'hydratation d'un mélange C_3A / 6% gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	- 45 -

II.1.d. Discussion	- 47 -
II.2. ETUDE DE LA RHEOLOGIE DES PATES DE CIMENT HYDRATEES AVEC DE FORTES CONCENTRATIONS EN NITRATE - 48 -	
II.2.a. Etude des propriétés élastiques en présence de nitrate de sodium.....	- 48 -
II.2.b. Etude des propriétés élastiques en présence de nitrate de potassium	- 50 -
II.2.c. Etude du comportement rhéologique de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de nitrates alcalins proche de leur solubilité	- 51 -
II.3. CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DES NITRATES ALCALINS	- 54 -
DEUXIEME PARTIE : INFLUENCE DES IONS ORTHO PHOSPHATE SUR L'HYDRATATION ET LA RHEOLOGIE DES PATES DE CIMENT	- 56 -
I. PHYSICO-CHIMIE DES ORTHO PHOSPHATES DE CALCIUM EN MILIEUX AQUEUX ET ETUDE DU SYSTEME CAO / SiO₂ / P₂O₅ / H₂O	- 57 -
I.1. CHIMIE DES ORTHO PHOSPHATES EN SOLUTION	- 57 -
I.2. CALCUL DE SPECIATION DES PHOSPHATES EN PHASE LIQUIDE.....	- 58 -
I.3. ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME CAO / SiO ₂ / P ₂ O ₅ / H ₂ O	- 61 -
II. ETUDE DE L'HYDRATATION DES PATES DE CIMENT EN PRESENCE DE PHOSPHATES ... - 63 -	
II.1. INFLUENCE DES PHOSPHATES SUR LA VITESSE D'HYDRATATION.....	- 63 -
II.2. INFLUENCE SUR LE MODE DE CROISSANCE DES C-S-H	- 65 -
III. ETUDE DE LA RHEOLOGIE DES PATES DE CIMENT EN PRESENCE DE PHOSPHATES.. - 67 -	
III.1. EVOLUTION DES MODULES ELASTIQUES AU JEUNE AGE	- 67 -
III.2. MISE EN EVIDENCE D'UNE RIGIDIFICATION PREMATUREE PAR PRECIPITATION D'UN PHOSPHATE DE CALCIUM	- 75 -
IV. SUIVI DES CONCENTRATIONS AU COURS DE L'HYDRATATION DE SILICATE TRICALCIQUE EN PRESENCE DE PHOSPHATE DE SODIUM ET DE PHOSPHATE DE POTASSIUM.....	- 78 -
IV.1. ETUDE DE LA DISSOLUTION DU SILICATE TRICALCIQUE A L/S=100000.....	- 79 -
IV.2. LES DIFFERENTES ETAPES DE L'HYDRATATION DU C ₃ S DANS L'EAU EN SUSPENSION DILUEE (L/S=200) : DEMARCHE SUIVIE QUANT A LA DETERMINATION DES VITESSES D'APPARITION DES IONS CALCIUM ET SILICATE . - 80 -	
IV.3. DETERMINATION DES QUANTITES DE PHOSPHATE A INTRODUIRE EN SOLUTION	- 82 -
IV.4. EVOLUTION DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DU C ₃ S EN PRESENCE DE PHOSPHATE EN SUSPENSION DILUEE A DIFFERENTS RAPPORTS LIQUIDE SUR SOLIDE	- 84 -
IV.5. DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES IONS ORTHO PHOSPHATE SUR LA DISSOLUTION DU SILICATE TRICALCIQUE	- 87 -
V. DISCUSSION GENERALE	- 95 -

VI. CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DES PHOSPHATES	- 98 -
TROISIEME PARTIE : INFLUENCE DU SYSTEME COMPLEXE PHOSPHATE / NITRATE SUR L'HYDRATATION ET LES PROPRIETES MECANIQUES DES PATES DE CIMENT	- 100 -
I. HYDRATATION ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN PRESENCE DU SYSTEME COMPLEXE PHOSPHATE / NITRATE.....	- 100 -
I.1. INFLUENCE DU SYSTEME COMPLEXE SUR L'HYDRATATION DU CIMENT	- 101 -
I.1.a. <i>Etude de l'hydratation des différents systèmes phosphate / nitrate : comparaison des résultats.....</i>	- 102 -
I.1.b. <i>Comparaison des retards à l'hydratation obtenus pour les différents systèmes</i>	- 104 -
I.2. INFLUENCE DES SOLUTIONS COMPLEXES PHOSPHATE / NITRATE SUR LA RHEOLOGIE DES PATES DE CIMENT AU JEUNE AGE	- 107 -
I.2.a. <i>Evolution temporelle de la cohésion pour différentes solutions phosphate / nitrate.....</i>	- 107 -
I.3. DISCUSSION	- 115 -
II. RESISTANCES MECANIQUES DE PATES DE CIMENT ET MORTIERS HYDRATES AVEC LE SYSTEME COMPLEXE PHOSPHATE / NITRATE.....	- 117 -
II.1. DIMENSIONNEMENT, MODE DE PREPARATION ET DE CONSERVATION DES EPROUVETTES DES PATES DE CIMENT ET MORTIERS	- 117 -
II.1.a. <i>Dimensionnement des éprouvettes.....</i>	- 117 -
II.1.b. <i>Modes de préparation et de conservation des éprouvettes.....</i>	- 118 -
II.1.c. <i>La presse</i>	- 119 -
II.2. RESISTANCE A LA COMPRESSION DES PATES DE CIMENT ET DE MORTIERS.....	- 119 -
II.2.a. <i>Cas des pâtes de ciment.....</i>	- 119 -
II.2.b. <i>Cas des mortiers de ciment.....</i>	- 122 -
II.3. RELATION RESISTANCE A LA COMPRESSION / DEGRE D'HYDRATATION	- 124 -
II.3.a. <i>Détermination de l'avancement réactionnel des échantillons.....</i>	- 124 -
II.3.b. <i>Cas des pâtes de ciment.....</i>	- 125 -
II.3.c. <i>Cas des mortiers.....</i>	- 126 -
II.4. CONCLUSION	- 127 -
QUATRIEME PARTIE : EVOLUTION DIMENSIONNELLE D'EPROUVETTES DE MORTIERS DE CIMENT CONSERVEES DANS DES MILIEUX ETANCHES ET AQUEUX.....	- 129 -
I. FABRICATION ET PRESENTATION DU DISPOSITIF DE SUIVI DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES	- 129 -
I.1. PREPARATION DES EPROUVETTES DE MORTIERS 4*4*16.....	- 129 -
I.2. DISPOSITIF DE SUIVI DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES	- 130 -
II. EVOLUTIONS DIMENSIONNELLES DES EPROUVETTES DE MORTIERS CONSERVEES SOUS AIR.....	- 131 -

II.1.	CAS DES EPROUVETTES HYDRATEES AVEC DES SOLUTIONS NE CONTENANT QUE DES SELS DE NITRATES ALCALINS	- 131 -
II.2.	CAS DES EPROUVETTES HYDRATEES AVEC LE SYSTEME COMPLEXE PHOSPHATE / NITRATE.....	- 132 -
III.	EVOLUTIONS DIMENSIONNELLES DES EPROUVETTES DE MORTIERS CONSERVEES EN IMMERSION SOUS EAU	- 133 -
III.1.	CAS DES EPROUVETTES HYDRATEES AVEC DES SELS DE NITRATE ALCALIN.....	- 133 -
III.2.	CAS DES EPROUVETTES HYDRATEES AVEC DIFFERENTES SOLUTIONS DE PHOSPHATE AVEC ET SANS NITRATE -	135 -
IV.	DISCUSSION	- 137 -
	CONCLUSION GENERALE	- 147 -
	ANNEXES	- 151 -
I.	LA RHEOMETRIE EN MODE DYNAMIQUE	- 151 -
I.1.	PRINCIPE DE LA RHEOMETRIE EN MODE DYNAMIQUE :	- 152 -
I.2.	LES DIFFERENTS TESTS DE LA RHEOMETRIE DYNAMIQUE.....	- 153 -
I.2.a.	<i>Le balayage en déformation</i>	- 153 -
I.2.b.	<i>Le balayage en temps</i>	- 154 -
I.2.c.	<i>Le balayage en fréquence</i>	- 154 -
I.3.	LE MATERIEL UTILISE	- 154 -
I.3.a.	<i>Le rhéomètre</i>	- 154 -
I.3.b.	<i>L'outil de mesure</i>	- 155 -
I.3.c.	<i>Protocole opératoire</i>	- 155 -
II.	LA SPECTROMETRIE TORCHE D'EMISSION ATOMIQUE.....	- 156 -
II.1.	PRINCIPE.....	- 156 -
II.2.	DESCRIPTION ET CARACTERE INNOVANT DU DISPOSITIF	- 157 -
II.3.	CONDITIONS OPERATOIRES	- 158 -
II.4.	A PROPOS DES EFFETS DE MATRICE	- 159 -
III.	LA MICROCALORIMETRIE ISOTHERME	- 159 -
III.1.	DESCRIPTIF DE L'APPAREIL UTILISE	- 159 -
III.1.a.	<i>Le microcalorimètre isotherme</i>	- 159 -
III.1.b.	<i>La canne calorimétrique</i>	- 160 -
IV.	DETERMINATION DES VOLUMES POREUX PAR POROSIMETRIE A INTRUSION DE MERCURE.....	- 160 -
V.	EVOLUTION DES FLUX THERMIQUES ET DES CHALEURS CUMULEES LORS DE L'HYDRATATION DE PATES DE CIMENT AVEC DU NITRATE DE SODIUM ET DU NITRATE DE POTASSIUM.....	- 162 -

**VI. DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU PHOSPHATE DE SODIUM
DODECAHYDRATE A 25°C..... - 164 -**

**VII. EVOLUTION DES FLUX THERMIQUES DE PATES DE CIMENT HYDRATEES AVEC
DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE PHOSPHATE DE SODIUM ET POTASSIUM..... - 165 -**

**VIII. EVOLUTION DES FLUX THERMIQUES DE PATES DE CIMENT HYDRATEES AVEC
DIFFERENTS SYSTEMES PHOSPHATE / NITRATE - 166 -**

**IX. EVOLUTION DES CHALEURS CUMULEES DE PATES DE CIMENT HYDRATEES AVEC
DIFFERENTS SYSTEMES PHOSPHATE / NITRATE - 168 -**

X. EQUILIBRES ET CONSTANTES THERMODYNAMIQUES UTILISES PAR PHREEQC - 169 -

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... - 171 -

Introduction

Ce travail consacré à l'étude de l'influence des fortes concentrations en phosphate sur la réactivité et les propriétés mécaniques et physiques des pâtes de ciment a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides à Dijon. Il fait l'objet d'un contrat de recherche conclu entre l'ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) et le C.E.A. (Commissariat à l'Energie Atomique). Cette étude a été suscitée par des travaux menés dans le cadre du projet STELLA qui vise à construire un atelier de cimentation des concentrats d'évaporation de la station de traitement des effluents liquides (STEL) du centre de Saclay. De façon plus générale, elle vise à répondre à des questions sur le rôle des phosphates, nitrates et alcalins fréquemment rencontrés lors du conditionnement de déchets nucléaires aqueux de forte salinité.

Contexte :

L'industrie nucléaire génère un certain nombre de déchets radioactifs qu'il est nécessaire de retraiter et de conditionner avant d'envisager leur stockage sur sites^{1,2}. Les objectifs des opérations de conditionnement sont de mettre les déchets sous une forme solide, stable, monolithique (réduction de la surface accessible et élimination des vides à l'intérieur des colis) et confinante de manière à constituer un colis qui satisfasse aux différentes normes en vigueur.

En France, les déchets radioactifs sont classés en quatre catégories (TFA, FA, MA, HA)³ en fonction de leur niveau de radioactivité et de la nature des radionucléides qu'ils contiennent^{4,5}. Les déchets à l'origine de ce travail sont des concentrats d'évaporation riches en phosphates provenant de la station de traitement des effluents liquides du C.E.N. de Saclay. Ils appartiennent à la catégorie FA qui regroupe les déchets de faible activité ne contenant que des radionucléides dont la période radioactive est inférieure à 30 ans.

¹ Physique, S. F. d. (1997). *les déchets nucléaires*, ed. R. Turlay; Paris.

² Guillaumont, R. (1997). "La gestion des déchets radioactifs. Cas de la France." *L'Actualité Chimique*, 8-9, 4-10.

³ TFA : très faible activité ; FA : faible activité , MA : moyenne activité, HA : haute activité

⁴ Ouzounian, G. (1998). "Les déchets radioactifs en France. Nature, classification et modalités de gestion." *Colloque Radioactivité, Nucléaire et Environnement*, 51-61.

⁵ www.andra.fr

Les concentrâts d'évaporation à l'origine de ce travail

Les concentrâts d'évaporation à l'origine de cette étude contiennent un nombre important d'espèces chimiques différentes. Parmi elles, les ions nitrate, borate, chlorure, sulfate, et phosphate sont les espèces les plus présentes. Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les gammes de concentrations dans lesquelles ils peuvent être rencontrés. Ces espèces proviennent principalement de leur forme acide associée. Ces acides sont en effet utilisés dans les différentes étapes du retraitement des combustibles nucléaires ainsi que pour des opérations de décontamination. Une étape préliminaire avant le conditionnement de ces déchets est l'élévation de leur pH avec de la soude pour atteindre une valeur de 11,5, pH compatible avec celui de la solution interstitielle d'une pâte de ciment⁶. Afin de limiter le volume des effluents à conditionner et ainsi réduire les coûts inhérents au stockage sur site, les effluents sont également concentrés par évaporation d'une partie de leur eau. La salinité des concentrâts d'évaporation obtenu a été fixée à 300 g.L⁻¹.

Espèces	NO ₃ ⁻	BO ₃ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺
Concentration / g.L ⁻¹	140 - 180	0 - 3	1 - 20	0,8 - 27	1 - 50	0,1 - 11

Tableau 1 : Composition des concentrâts d'évaporation étudiés (espèces majoritaires)

La teneur particulièrement élevée en ions ortho phosphate de ces déchets est due à l'utilisation en quantité importante d'acide phosphorique pour la décontamination du matériel ayant été en contact avec des éléments radioactifs.

La solution retenue pour immobiliser ces déchets a dû répondre à un certain nombre de critères : qualité des matériaux obtenus, coût de l'opération, faisabilité, cahier des charges établi par l'ANDRA tout en tenant compte de la quantité à traiter (environ 65 m³ / an une fois les effluents concentrés).

Après avoir utilisé des matrices à base de bitume pour le conditionnement de ces déchets, les ciments silico-calciques sont apparus comme étant des matrices d'enrobage potentiellement

⁶ Le pH d'une pâte de ciment est compris entre 12,5 et 13,5

plus intéressantes pour ce type de déchets^{7,8}. Les raisons à cela sont nombreuses : la sûreté du procédé associé à leur disponibilité, leur simplicité de mise en forme, leur bonne résistance mécanique, leur stabilité dans le temps et leur basicité qui permet d'insolubiliser la plupart des radionucléides sont leurs principales qualités. De plus, d'un point de vue économique, le matériau ciment est l'un des moins onéreux. Il a donc naturellement été retenu pour remplir le rôle de matrice pour l'immobilisation des concentrats d'évaporation en question.

Le ciment Portland en quelques mots :

En leur temps, les romains furent les premiers à fabriquer un liant hydraulique capable de faire prise sous l'eau en mélangeant de la chaux à des cendres volcaniques. Bien que connues depuis l'antiquité, les propriétés d'hydraulicité de ce mélange sont restées inexplicables pendant des siècles. Ce n'est qu'en 1817 que Louis Vicat en établit la théorie et révéla les principes de fabrication du ciment artificiel que nous utilisons encore aujourd'hui. En 1824, l'écossois Aspdin augmente la température de cuisson du ciment jusqu'en début de fusion des matériaux de base et donne au ciment le nom de Portland en référence à la pierre de cette région dont les propriétés étaient comparables.

Le constituant principal du ciment est le clinker. Ce dernier est issu de la cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile dans les proportions respectives d'environ 80 et 20 %. A ce clinker est ajoutée une faible quantité de sulfate de calcium (moins de 5%) pour obtenir le ciment. Cet ajout est destiné à augmenter le temps d'ouvrabilité du ciment en modifiant l'hydratation des phases aluminates.

D'un point de vue chimique, le ciment est un matériau comportant quatre phases principales qui constituent le clinker et dont les proportions varient selon son origine de production (Tableau 2).

⁷ Jorda, M., and Revertégat, E. (1995). "Les ciments pour le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs." *Clefs CEA*, 30, 47-61.

⁸ Atkins, M., and Glasser, F. P. (1992). "Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization." *Waste Management*, 12, 105-131.

Constituant	Nom	Notation cimentaire⁹	Formule brute	(% massique des différentes phases dans le clinker)
Alite	Silicate tricalcique	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	60-65
Bélite	Silicate bicalcique	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	10-20
Célite	Aluminate tricalcique	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	8-12
Célite II	Aluminoferrite tétracalcique	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂	8-10

Tableau 2 : Constituants et composition moyenne d'un clinker

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de travailler avec le même ciment que celui utilisé dans la formulation établie pour le conditionnement des concentrats. Ce ciment (CEM I PM-ES 52,5 R) a la caractéristique de contenir une forte proportion de phases silicates et par conséquent une teneur réduite en phases aluminates. Ce choix permet de limiter les risques de gonflement ettringitique¹⁰ qui pourrait intervenir suite aux réactions entre les phases aluminates et l'importante quantité de sulfates (Tableau 1) présente dans les déchets à immobiliser. Le Tableau 3 et le Tableau 4 présentent la composition du ciment utilisé.

⁹ Notation cimentaire : C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, H = H₂O

¹⁰ Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, ed. Thomas Telford; London.

Composition du ciment HTS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Proportion massique des différentes phases	22,95	2,70	1,90	68,05	0,80	0,16	0,17	2,25

Tableau 3 : Composition du ciment à haute teneur en silice utilisé pour ce travail.

phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	gypse
pourcentage	73,6	10,6	3,94	5,78	1,9

Tableau 4 : Pourcentage des différentes phases établi par la formule de Bogue¹⁸.

Objectif et contraintes

Comme nous l'avons vu précédemment, la composition des concentrats d'évaporation fait intervenir un grand nombre d'espèces différentes. Ces dernières sont bien connues pour perturber, chacune à leur manière, l'hydratation du ciment Portland. De plus, lors des essais de formulation réalisés au C.EA., il a été observé une influence particulière des ions ortho-phosphate sur l'hydratation des pâtes de ciment. Cette influence se traduit par un effet retardateur sur l'hydratation aux faibles concentrations en phosphate et par un effet accélérateur aux plus fortes¹¹. Un des objectifs de la thèse a donc été de comprendre ce comportement particulier. La littérature concernant l'influence des ions ortho phosphate sur la réactivité du ciment étant limitée, nous avons entrepris une étude approfondie sur ce sujet. L'objectif premier de notre travail a donc été de combler partiellement ce manque en cherchant à comprendre l'influence des fortes concentrations en ions ortho phosphate sur la réactivité et les propriétés mécaniques et physiques des pâtes de ciment Portland. Au cours de ce travail, nous nous sommes également attachés à proposer des mécanismes réactionnels ainsi que des interprétations permettant d'expliquer les différents comportements qui ont été observés. Pour cela et dans le but de simplifier le système étudié, nous avons exclusivement

¹¹ Cau Dit Coumes, C., and Courtois, S. (2003). "Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on hydration using response surface methodology." *Cement and Concrete Research*, 33(3), 305-316.

travaillé sur des pâtes de ciment sauf dans certains cas particuliers signalés à l'avance. Les différentes propriétés que nous avons étudiées sont en relation directe avec le comportement de la pâte de ciment tout au long de sa vie, tant dans les premiers instants suivant le gâchage de la pâte que sur des temps beaucoup plus long, correspondant au début du stockage.

Compte tenu du taux de salinité particulièrement élevé des concentrats d'évaporation (300 g.L⁻¹) mais également dans le but de se rapprocher au maximum du système réel qu'il représente, nous avons décidé d'étudier l'influence des ions ortho phosphate en ajoutant aux solutions d'hydratation une quantité de sel variable permettant de travailler à salinité constante de 300 g.L⁻¹. La présence importante de nitrate alcalin dans les concentrats d'évaporation (160 g.L⁻¹ en moyenne) nous a conduit à ajouter, en fonction du but recherché, soit du nitrate de sodium soit du nitrate de potassium.

Afin de distinguer l'influence de la concentration en phosphates et celle de la concentration en nitrates alcalins sur les différentes propriétés étudiées, nous détaillerons séparément l'influence de chacune de ces deux espèces puis nous nous focaliserons sur l'influence qu'elles peuvent avoir lorsqu'elles sont introduites conjointement dans les solutions d'hydratation.

Au cours de ce travail, deux phosphates différant uniquement par leur contre ion associé ont été utilisés : le phosphate de sodium et le phosphate de potassium. La raison à cela est double. Premièrement, l'objectif est de mettre en évidence un éventuel effet du contre ion sur les effets observés et donc de prévoir les conséquences d'une neutralisation des effluents à la potasse plutôt qu'à la soude, ensuite la solubilité du phosphate de sodium étant limitée, un domaine plus large de concentrations en phosphate pourra être balayé avec le phosphate de potassium.

Méthode

La procédure retenue pour l'élaboration de la matrice cimentaire (ciment + sable + concentrât) dans les ateliers de cimentation est la suivante :

- Les pulvérulents (ciment + sable) sont gâchés dans un malaxeur avec les concentrâts d'évaporation. L'eau nécessaire à l'hydratation du ciment est l'eau non évaporée encore contenue dans les concentrâts.
- Le mortier est alors transféré dans un conteneur en béton fibre équipé d'une paroi en polyéthylène. Ce conteneur a également pour rôle de constituer une barrière de confinement vis à vis du milieu extérieur.
- Le colis que constitue le conteneur et le déchet enrobé qu'il contient est alors destiné à être expédié sur le Centre de Stockage de l'Aube (CSA) géré par l'ANDRA.

L'enrobé doit satisfaire un certain nombre de contraintes relatives à sa mise en œuvre industrielle ainsi qu'à l'acceptation ultérieure du colis sur le centre de stockage.

L'une d'entre elles porte sur le temps de prise de l'enrobé. Entre le début et la fin de prise, le colis ne doit subir aucun choc violent qui risquerait de provoquer la fissuration de la matrice au jeune âge. De plus, il est souhaitable que le temps de prise n'excède pas 24 heures afin d'assurer un rendement de la chaîne de conditionnement, et qu'il reste supérieur à 6 heures pour éviter tout risque de prise dans le malaxeur en cas de dysfonctionnement.

La mise en œuvre d'un tel procédé en 'continu' (préparation de l'enrobé dans le malaxeur et vidange dans le conteneur) nécessite également que l'enrobé possède une fluidité suffisante et constante le plus longtemps possible. Lors d'une intervention sur le malaxeur en raison d'une panne du système de motorisation ou de vidange, il faut être assuré de pouvoir malaxer l'enrobé après l'intervention. Par ailleurs, la vidange d'un enrobé fluide est aisée, ce qui limite la rétention dans le malaxeur et permet de minimiser l'eau de rinçage. Enfin, à l'issue des 24 heures qui suivent le gâchage, le ressuage, qui se manifeste par l'apparition d'une pellicule d'eau à la surface du matériau suite à un tassement de l'ensemble de la structure solide doit être nul, ce phénomène étant préjudiciable à l'homogénéité de l'enrobé.

Pour cela, nous examinerons dans un premier temps la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment en fonction de la nature et de la concentration des ajouts présents dans les solutions d'hydratation. Les suivis seront réalisés avec un microcalorimètre isotherme, technique très bien adaptée et largement utilisée dans les laboratoires pour ce genre de manipulations. Ils nous permettront de conclure sur le caractère accélérateur ou retardateur des différents ajouts, caractéristique importante à connaître .

Dans un deuxième temps, une étude rhéologique des pâtes de ciment en fonction de ces mêmes ajouts sera réalisée. Cette étude nous permettra de juger des propriétés mécaniques des pâtes de ciment au jeune âge. La technique utilisée pour ce travail est la rhéométrie en mode dynamique. Les conditions expérimentales (déformation, fréquence...) sont exposées dans l'annexe I.

A l'échéance de 28 jours, le matériau d'immobilisation du déchet doit posséder une résistance à la compression minimale de 8MPa. Une étude de l'évolution des contraintes à la rupture en fonction de la concentration en phosphates des solutions d'hydratation a donc été entreprise à la fois sur des éprouvettes de pâtes de ciment et des mortiers. Elle nous permettra de juger de l'influence sur les résistances du matériau des ions phosphate présents initialement dans les solutions de gâchage mais également des différents sels de nitrate ajoutés.

Enfin, nous terminerons ce travail par un point important concernant la durabilité des colis et qui a trait à l'évolution dimensionnelle des matrices cimentaires au fil du temps. En effet, le déchet, une fois coulé et durci, ne doit pas exercer sur son conteneur des contraintes susceptibles de l'endommager. C'est pourquoi une étude des variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortiers hydratées avec différentes quantités de phosphates ou de nitrates a été réalisée. Les suivis se sont déroulés dans deux milieux différents, l'air en milieu confiné et l'eau, afin de simuler dans le premier cas les conditions normales de stockage et dans le second, une situation accidentelle avec intrusion d'eau dans le conteneur.

Ces différents points seront abordés dans ce manuscrit que nous avons scindé en quatre parties. Dans la première, nous rappellerons les bases de la réactivité et de la cohésion du ciment Portland en y incluant les conséquences que les fortes concentrations en nitrate des solutions d'hydratation sont susceptibles d'engendrer. Dans la seconde partie, nous nous concentrerons exclusivement sur l'influence des ions ortho phosphate sur l'hydratation et les

propriétés mécaniques au jeune âge des pâtes de ciment. La troisième partie sera consacrée à l'influence des solutions de phosphates additionnées de nitrates (que nous appellerons solutions complexes) sur les mêmes caractéristiques que précédemment. Enfin dans une quatrième et dernière partie, nous traiterons des problèmes de variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortiers en fonction des concentrations en phosphate et en nitrate introduites dans les solutions d'hydratation.

Remarque importante : Dans le manuscrit les concentrations en phosphate sont indiquées en gramme de phosphates (PO_4^{3-}) par litre de solution¹².

¹² PO_4^{3-} ainsi que toutes les formes acido-basiques.

Première partie : Réactivité et cohésion du ciment Portland : influence des fortes concentrations en nitrates

I. L'hydratation et la prise du ciment

Comme nous l'avons rappelé en introduction, le ciment est un système multiphasique complexe. Lorsqu'il est mélangé avec l'eau, les phases qui le constituent réagissent selon des mécanismes différents et des vitesses qui leur sont propres et qui dépendent fortement de la minéralogie du ciment. L'idée de vouloir décrire simplement un tel système en tenant compte de toutes les phases qui le composent n'est pas réaliste. Nous avons donc choisi de présenter la réactivité et la prise du ciment Portland à travers celle de son composant majoritaire : le silicate tricalcique. Néanmoins, nous discuterons de l'analogie qui peut être faite avec le ciment Portland lorsque ceci sera pertinent.

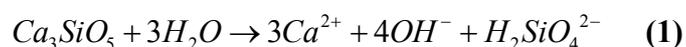
I.1. La réactivité du ciment Portland à travers celle de sa phase principale : le silicate tricalcique

I.1.a. Les réactions mises en jeu lors de l'hydratation du silicate tricalcique

L'hydratation du silicate tricalcique procède selon une succession de trois réactions qui deviennent rapidement simultanées. Nous allons nous attacher à les décrire dans les paragraphes qui vont suivre.

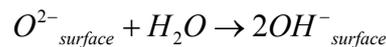
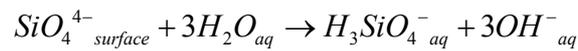
I.1.a.i. Dissolution du silicate tricalcique

Dès la mise en contact du ciment avec l'eau, le silicate tricalcique se dissout de façon congruente¹³ suivant l'équation :



¹³ Barret, P., Ménétrier, D., and Bertrandie, D. (1983). "Mechanism of C₃S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on." *Cement and Concrete Research*, 13, 728-738.

La dissolution d'une mole de silicate tricalcique conduit à l'apparition en solution de trois moles d'ions calcium, de quatre moles d'ions hydroxyde et d'une mole d'ion silicate. Le mécanisme de cette dissolution a été décrit par Barret¹⁴. Il prend en compte une étape d'hydroxylation superficielle du silicate tricalcique et repose sur l'absence des ions O^{2-} et SiO_4^{4-} en solution. Ces derniers subissent une réaction interfaciale d'hydrolyse dès la mise en contact de l'anhydre avec l'eau suivant les équations :



Les différentes étapes de la dissolution peuvent être schématisées de la manière suivante

Figure 1):

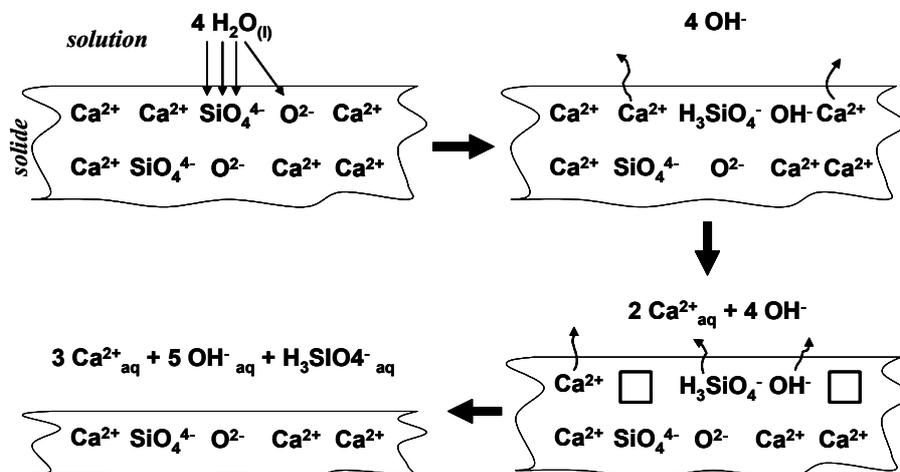


Figure 1 : Mécanisme de dissolution de la surface du silicate tricalcique proposé par Barret.

Dans le cas général, les espèces silicate peuvent se présenter sous forme polymérisée ou non et sous divers degrés d'ionisation suivant les caractéristiques du milieu dans lequel elles se trouvent (pH, concentration...)¹⁵. Le caractère fortement basique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment (pH compris entre 12,5 et 13,5) conduit les espèces silicatées à être

¹⁴ Barret, P. (1979). "Sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique $3CaO, SiO_2$ et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment." *C. R. Acad. Sc. Paris*, 288(C), 461-464.

¹⁵ Greenberg, S. A. (1958). "The nature of silicate species in sodium silicates solutions." *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6508-6511.

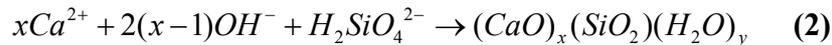
présentes essentiellement sous la forme monomère $H_2SiO_4^{2-}$. Le Tableau 5 rappelle les constantes d'acidité des couples acide / base des principales espèces monomères silicatées.

Couple acide / base	pKa (298K)
$H_4SiO_4 / H_3SiO_4^-$	9,85
$H_3SiO_4^- / H_2SiO_4^{2-}$	11,8

Tableau 5 : pKa des couples acido-basiques des espèces silicatées

I.1.a.ii. Précipitation des hydrosilicates de calcium (C-S-H)

Au fur et à mesure que la dissolution du silicate tricalcique se poursuit, la solution interstitielle de la pâte de ciment s'enrichit en ions calcium, hydroxyde et silicate. Lorsque celle-ci atteint la sursaturation maximale par rapport aux hydrosilicates de calcium, il y a alors formation de germes de C-S-H selon la réaction :



La stoechiométrie des C-S-H est variable. Le rapport C/S (CaO/SiO_2) qui caractérise ces hydrates évolue de façon discontinue avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle^{16,17,18}. Il ne dépasse jamais la valeur 2.

La Figure 2 représente l'évolution des concentrations en ions calcium et silice au cours de l'hydratation du silicate tricalcique¹⁹. Le système suit l'évolution décrite par le chemin Oabc. Le segment Oab représente la dissolution congruente du silicate tricalcique dans l'eau, elle libère trois fois plus d'ions calcium que d'ions silicates. Leurs concentrations atteignent rapidement la courbe de solubilité des C-S-H (point a). Néanmoins, ces derniers ne précipitent

¹⁶ Greenberg, S. A., and Chang, T. N. (1965). "Investigation of the colloid hydrated calcium silicates II) Solubility relationships in the calcium oxyde-silica-water system at 25 C." *Journal of Physical Chemistry*, 69(1), 182-188.

¹⁷ Lecoq, X. (1993). "Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

¹⁸ Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, ed. Thomas Telford; London.

¹⁹ Barret, P., and Bertrandie, D. (1986). "Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and bCa_2SiO_4 ." *Journal de Chimie Physique*, 83(11/12), 765-775.

qu'après avoir atteint un degré de sursaturation suffisant (point b). Les C-S-H se forment alors instantanément. On assiste à une chute importante de la concentration en silice (segment bc). Cette chute est proportionnelle à la quantité de germes de C-S-H qui se forment. A partir du point b, les réactions de dissolution (1) et de précipitation (2) deviennent simultanées. Quant à la concentration en calcium, elle reste quasiment constante durant la précipitation des C-S-H. Ceci impose que pendant cette période, la vitesse de précipitation des hydrates est environ trois fois plus grande que celle de dissolution du silicate tricalcique.

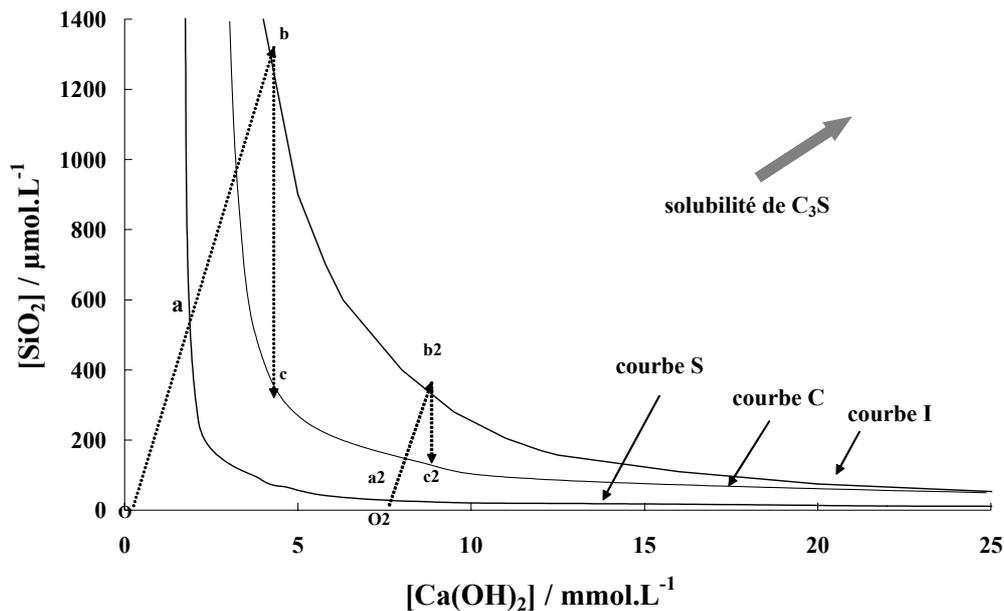


Figure 2 : Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de l'hydratation de C_3S . La courbe S représente la courbe de solubilité des C-S-H, la courbe C le chemin cinétique décrit par Barret¹⁹ et la courbe I la courbe de sursaturation maximale par rapport aux C-S-H.

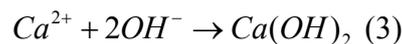
A partir du point c, les concentrations en ions calcium et silice suivent alors la courbe C que Barret a nommée chemin cinétique¹⁹. Cette courbe représente un état stationnaire entre la précipitation des C-S-H et la dissolution interfaciale du silicate tricalcique. Si le système venait à s'écarter de ce chemin en augmentant la vitesse de précipitation des C-S-H par exemple, le fait de se rapprocher de la courbe de solubilité des C-S-H entraînerait une réduction de l'écart à l'équilibre des hydrates par rapport à leur solubilité et provoquerait une réduction de leur vitesse de précipitation. Au contraire, le fait de s'éloigner de la courbe de solubilité du silicate tricalcique entraînerait une augmentation de l'écart à l'équilibre de ce réactif vis-à-vis de sa solubilité et provoquerait en retour une augmentation de sa vitesse

interfaciale de dissolution. Le système tend donc toujours vers ce chemin associé situé entre les deux courbes de solubilité.

Quelques mots sur la structure des C-S-H : Les C-S-H sont des entités cristallines présentant un ordre à courte distance. Cette caractéristique, déduite des diagrammes de diffraction X, a pu être imagée par microscopie à force atomique et a révélé des tailles de particules de l'ordre de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^{20}$. Les C-S-H présentent une structure en feuillets dérivée de celle d'un autre silicate de calcium hydraté naturel : la tobermorite²¹. Le feuillet est constitué d'une couche d'ions calcium intercalée entre des chaînes linéaires de silicates. La longueur des chaînes silicatées varie avec la concentration en hydroxyde de calcium. Quand cette concentration est faible, les chaînes sont longues (de l'ordre du pentamère) ; lorsque la concentration est importante, les silicates sont essentiellement sous forme de dimère^{22,23,24}.

I.1.a.iii. Précipitation de la portlandite

Le rapport C/S maximal des C-S-H étant de 2 (cf. paragraphe précédent), leur précipitation consomme une quantité d'ions calcium toujours inférieure à celle fournie par la dissolution du silicate tricalcique. Ce qui a pour effet d'enrichir en hydroxyde de calcium la solution interstitielle. Le système va donc se déplacer le long du chemin cinétique jusqu'à atteindre la sursaturation maximale par rapport à la portlandite ($30\text{-}36 \text{ mmol.L}^{-1}$) qui va alors précipiter :



²⁰ Garrault-Gauffinet, S. (1998a). "Direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy." *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 327(4), 231-236.

²¹ Hamid, S. A. (1981). "The cristal structure of the 11A natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$." *Zeitschrift fur kristallographie*, 154, 189.

²² Grutzeck, M., Benesi, A., and Fanning, B. (1989). "Silicon²⁹ magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates." *J.A.C.S.*, 72(4), 665-668.

²³ Nonat, A., and Lecoq, X. (1996). "The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled solution." *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*, Bergamo, Italie, 197-207.

²⁴ Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., and Nonat, A. (1996). "C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR." *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*, Bergamo, Springer 119.

Les trois réactions de dissolution du C_3S (1), de précipitation des C-S-H (2) et de précipitation de la portlandite (3) deviennent alors simultanées. Cette situation perdure tant qu'il reste de l'anhydre à dissoudre, ce qui peut prendre plusieurs années.

Remarque importante : Cet enchaînement de réactions ne peut avoir lieu que si le rapport massique l/s (liquide / solide) initial est suffisamment faible, ce qui est toujours vrai dans le cas d'une pâte. En effet, dans ce cas, la concentration en calcium augmente rapidement jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde de calcium et reste ensuite quasiment constante. En revanche, dans le cas de suspensions très diluées (l/s supérieur à 5000), le système ne se trouve jamais sursaturé par rapport aux C-S-H ni à la portlandite et seule la dissolution du C_3S est observée. La portlandite nécessite un l/s inférieur à 300 pour précipiter.

I.1.b. Aspect cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique / parallèle avec le ciment Portland

I.1.b.i. Mise en évidence des différentes étapes de l'hydratation du silicate tricalcique par microcalorimétrie isotherme

La microcalorimétrie isotherme est une technique particulièrement bien adaptée au suivi de l'hydratation du silicate tricalcique. Elle permet à travers la mesure du flux de chaleur dégagé par la réaction de suivre l'évolution de la vitesse d'hydratation²⁵. L'intégration par rapport au temps de ce flux thermique combiné à un traitement mathématique associant les différentes enthalpies de réactions de dissolution et précipitation renseigne sur l'avancement de la réaction.

²⁵ Damidot, D. (1990). "Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

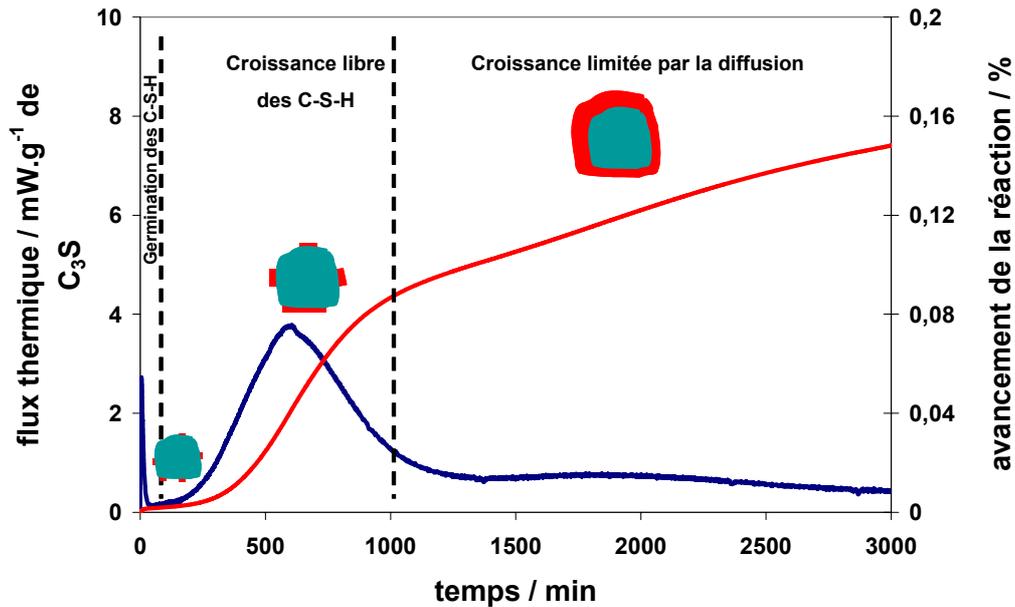


Figure 3 : Evolution du flux thermique et de l'avancement réactionnel lors de l'hydratation d'une pâte de silicate tricalcique ($l/s=0,5$). Les différentes périodes de l'hydratation sont représentées ainsi que l'état de recouvrement des grains de silicate tricalcique par les particules de C-S-H en fonction de ces mêmes périodes.

La Figure 3 représente l'évolution du flux thermique dégagé lors de l'hydratation d'un gramme de silicate tricalcique ainsi que l'avancement de la réaction qui en est déduit. L'avancement de la réaction d'hydratation du silicate tricalcique peut être décomposé en trois périodes principales.

La première correspond à la germination des C-S-H. Celle-ci débute dès que la sursaturation maximale par rapport aux hydrates est atteinte (à partir du point b sur la Figure 2), ce qui dans tous les cas (sauf à l/s très grand) se produit quasi immédiatement après le gâchage. Garrault a montré que la précipitation des C-S-H intervenait préférentiellement de manière hétérogène à la surface des particules de silicate tricalcique²⁶.

La seconde période 'dite accélérée' est attribuée à la croissance libre des C-S-H à la surface de l'anhydre. Cette croissance procède par agrégation de nouvelles particules de C-S-H autour des premiers germes. On a alors formation d'îlots de croissance qui vont se développer parallèlement et perpendiculairement à la surface des particules de silicate tricalcique jusqu'à la recouvrir entièrement.

²⁶ Garrault-Gauffinet, S. (1999). "Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation." *Journal of Crystal Growth*, 200, 565-574.

Le ralentissement qui caractérise la troisième période est dû au recouvrement total de la surface de l'anhydre par les hydrates. La réaction est alors contrôlée par la diffusion des réactifs à travers la couche de C-S-H formée²⁷.

I.1.b.ii. Utilisation et limitations associées à l'étude de la réactivité du ciment Portland par microcalorimétrie

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la microcalorimétrie isotherme permet de suivre l'évolution cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique et de rendre compte de l'avancement de la réaction. Le ciment Portland étant un mélange de différentes phases qui réagissent avec des vitesses et des enthalpies différentes, le flux thermique (Φ) mesuré n'est rien d'autre que la résultante des chaleurs dégagées par l'ensemble des réactions qui se déroulent simultanément (produit des vitesses de réactions (v_i) par leur enthalpies de réaction respectives (ΔH_i)):

$$\phi = \sum_i \Delta H_i v_i$$

Elle ne permet donc pas dans le cas des ciments, de suivre une réaction particulière mais donne un aperçu général de l'activité thermique. Néanmoins, l'effet thermique mesuré provenant essentiellement de l'exothermicité de la dissolution des anhydres et le fait que le pourcentage de silicate tricalcique dans les ciments CEM I classiques est proche de 60 % et de 75 % pour le ciment riche en silice, nous permet d'affirmer que le flux thermique enregistré est essentiellement dû à l'hydratation de cette phase (Figure 4). L'utilisation de cette technique va donc nous permettre de suivre qualitativement les vitesses générales de l'hydratation du ciment Portland et principalement celle de son composant majoritaire le silicate tricalcique, en présence d'additifs minéraux. Elle nous sera notamment précieuse pour rendre compte des modifications liées aux vitesses d'hydratation et aux retards ou aux accélérations engendrées par ces ajouts.

²⁷ Garrault-Gauffinet, S. (1998). "Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

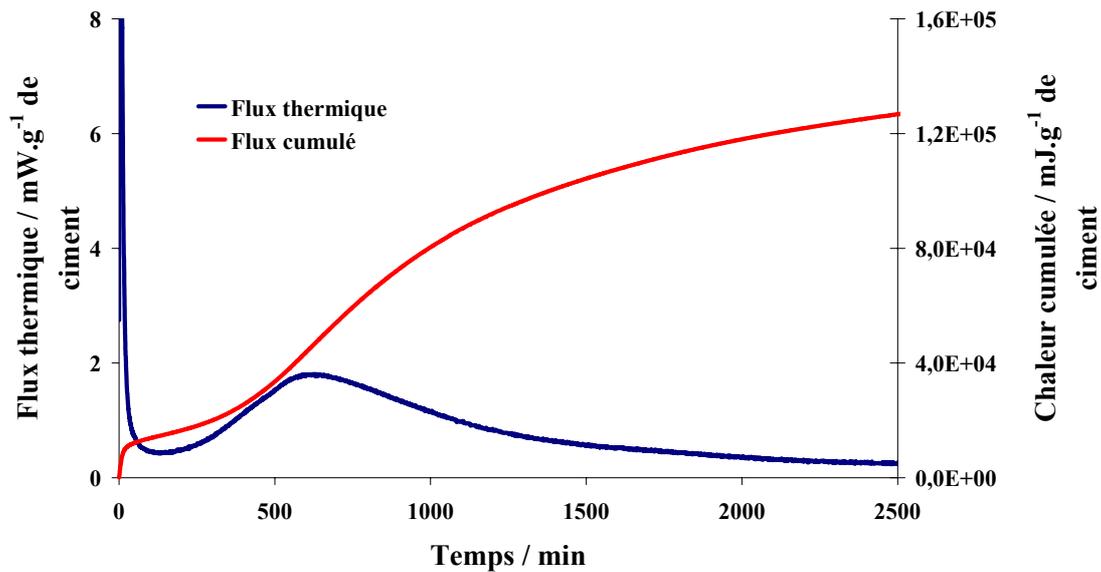


Figure 4 : Evolution du flux thermique et de la chaleur cumulée lors de l'hydratation d'une pâte de ciment ($e/c=0,3$).

I.1.b.iii. Influence de la concentration en hydroxyde de calcium sur la germination et la croissance des C-S-H

Les courbes d'avancement de l'hydratation de silicate tricalcique dans des solutions à concentrations en hydroxyde de calcium différentes mais maintenues constantes²⁷ montrent clairement que ce paramètre joue un rôle prépondérant sur la vitesse d'hydratation (Figure 5). Plus l'hydratation est réalisée dans des solutions de faible concentration en chaux, plus la réaction d'hydratation s'accélère rapidement. Au contraire, lorsque l'hydratation est initiée dans des solutions plus concentrées, l'accélération de l'hydratation est observée pour des temps plus longs. Ce comportement s'explique facilement à l'aide du diagramme chaux-silice (Figure 2). La quantité de germes initialement précipitée est proportionnelle à la chute de concentration en silice après que le système ait atteint la sursaturation maximale par rapport aux C-S-H (distance entre la courbe de sursaturation maximale et le chemin cinétique). Une augmentation de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution de départ provoque une diminution de la chute de concentration en silice (chemin 02b2c2) et par conséquent un nombre de germes de C-S-H précipités moins important. Dans les solutions faiblement concentrées en hydroxyde de calcium, l'apparition rapide d'un grand nombre de germes de C-S-H est donc favorable à un démarrage rapide de la réaction d'hydratation.

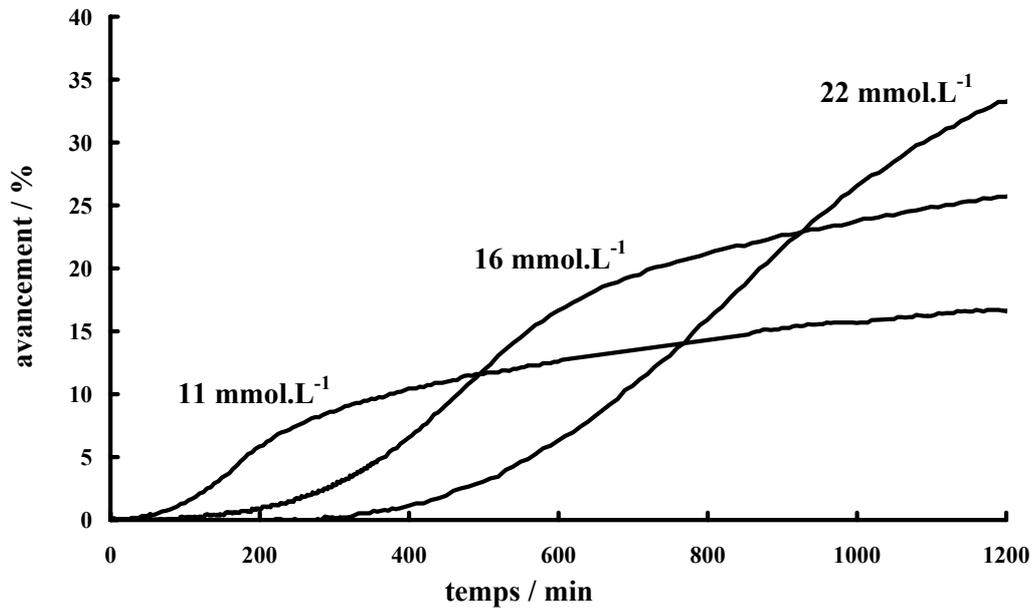


Figure 5 : Courbes d'avancement de l'hydratation de silicate tricalcique dans des solutions de concentrations en hydroxyde de calcium initiales différentes et maintenues constantes au cours du temps ($l/s=50$) d'après Garrault²⁷.

D'autre part, il est également remarquable que lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente, le taux d'avancement pour lequel les flots de croissance coalescent (point d'inflexion) augmente aussi. Garrault a montré expérimentalement et par simulation numérique que le mode de croissance des C-S-H est intimement lié à la concentration en hydroxyde de calcium²⁸. Une faible concentration en hydroxyde de calcium se révèle plus favorable à une croissance des C-S-H parallèlement à la surface des grains d'anhydre, ce qui conduit à un recouvrement plus rapide et pour des taux d'avancement plus faibles. À l'inverse, à concentration plus élevée, la vitesse de croissance parallèle est moindre et le recouvrement intervient pour un temps et un avancement plus importants. Le schéma de la Figure 6 illustre ces différents modes de croissance.

²⁸ Garrault-Gauffinet, S. (2001). "Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations." *Langmuir*, 17, 8131-8138.

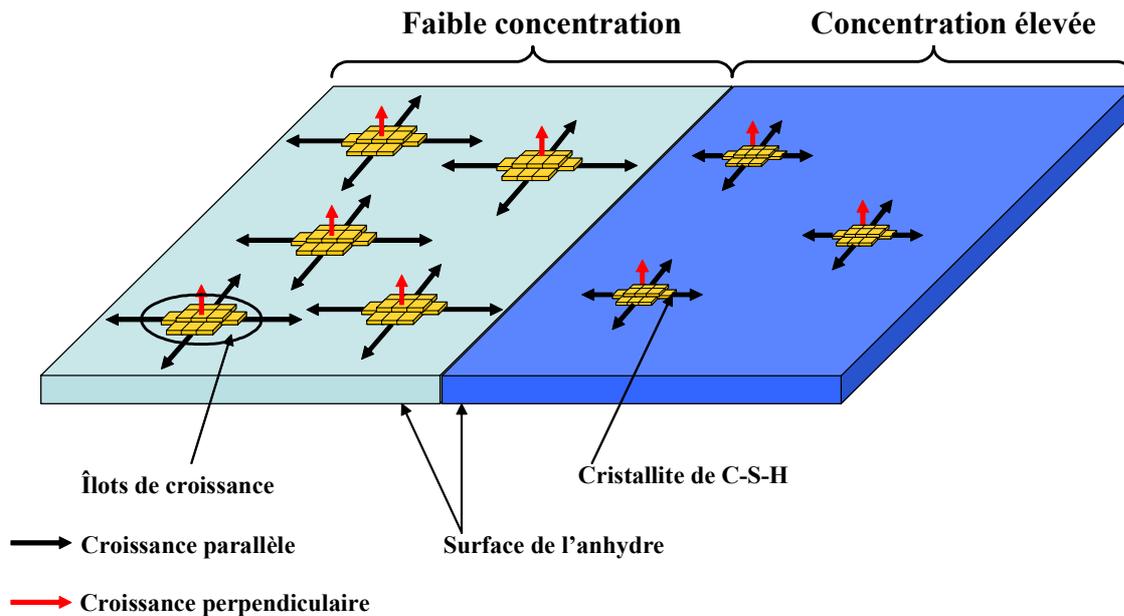


Figure 6 : Schéma illustrant le mode de croissance des C-S-H à la surface des grains d'anhydre pour des concentrations en hydroxyde de calcium respectivement faible et élevée. Les îlots de croissance sont formés par l'agrégation de nano particules de C-S-H. La longueur des flèches donne une indication grossière des vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire (d'après Nicoleau²⁹).

I.2. Relation entre l'hydratation et la prise d'une pâte de silicate tricalcique et d'une pâte de ciment

Les travaux menés au Laboratoire dans les années 1990 par Jiang^{30,31} et Nachbaur³² ont permis de mieux comprendre la relation existant entre l'hydratation et la prise du silicate tricalcique ou du ciment. Celle-ci procède suivant un mécanisme en deux étapes. La première fait intervenir **la coagulation** des particules de silicate tricalcique et la deuxième conduit à un

²⁹ Nicoleau, L. (2004). "Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

³⁰ Jiang, S. P., Mutin, J. C., and Nonat, A. (1995). " Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, I." *Cement and Concrete Research*, 25(4), 779.

³¹ Jiang, S. P., Mutin, J. C., and Nonat, A. (1996). " Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II." *Cement and Concrete Research*, 26(3), 491-500.

³² Nachbaur, L. (1997). "Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

renforcement de la structure coagulée résultante par précipitation des C-S-H à la surface des particules d'anhydres. Cette deuxième étape porte le nom de **rigidification**.

I.2.a. La coagulation

Une pâte de ciment est assimilée à une suspension aqueuse concentrée de particules. Dans le cas général, la stabilité d'une suspension est liée aux interactions qui existent entre les particules d'une part et aux propriétés du milieu dans lequel elles baignent d'autre part. Si la résultante des forces qui s'exercent entre les particules est attractive, ces dernières vont se rapprocher les unes des autres pour former des agrégats, on assiste alors à un phénomène de coagulation. Si au contraire la résultante des forces est répulsive, les particules vont se repousser et rester dispersées dans la solution.

Dans le cas d'une suspension diluée de particules de ciment ou d'une pâte, sous l'effet de l'agitation et de la pesanteur les particules de ciment rentrent en contact et forment respectivement des agrégats stables ou une structure connexe. Cette évolution n'est toutefois pas indépendante de la réactivité intrinsèque du système. En effet, Jiang a montré à partir d'expériences en suspension diluée que la coagulation des particules de ciment n'est effective que si la solution contient une concentration minimale de 2 mmol.L^{-1} d'hydroxyde de calcium³¹, ce qui est très rapidement le cas pour une pâte de ciment.

La coagulation des particules dans une pâte de ciment peut être mise en évidence par rhéométrie dynamique³³ en suivant l'évolution des modules élastique et visqueux.

³³ Une description de cette technique est fournie en annexe

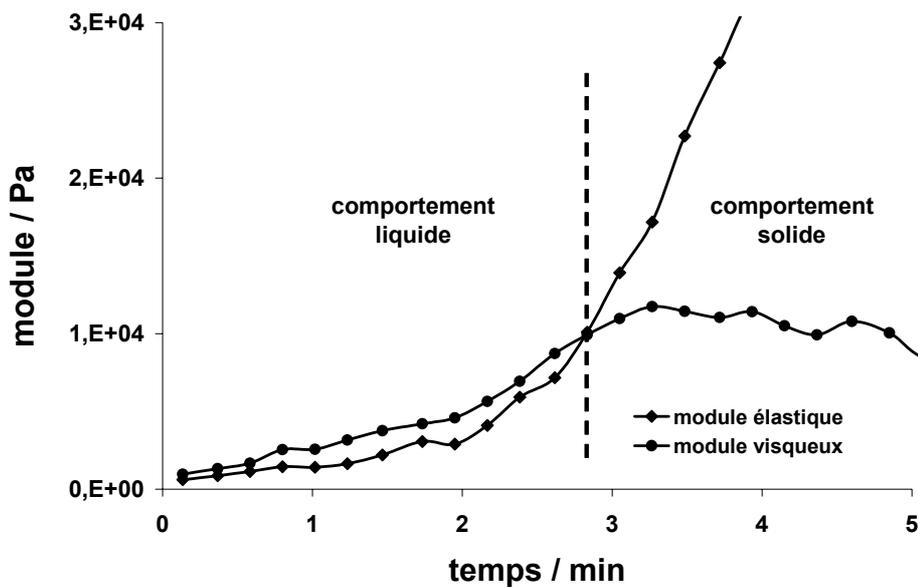


Figure 7 : Evolution des modules élastiques et visqueux d'une pâte de ciment ($l/s=0,35$), le croisement des modules illustre le changement de structure de la pâte dû à la coagulation des particules. La pâte évolue d'un comportement liquide à un comportement solide.

La Figure 7 illustre la transition de comportement de la pâte de ciment dans les premières minutes suivant le gâchage. La pâte de ciment évolue rapidement d'un comportement de type liquide vers un comportement de type solide. Elle traduit le passage d'une suspension de grains dispersés à une structure connectée à travers la formation d'un réseau de particules de ciment. L'application d'une faible sollicitation mécanique sur cette structure suffit à redisperser les particules. Une structure connexe différente mais de même nature se reconstruit alors, dès la fin de la sollicitation : la coagulation est donc un processus renversible.

D'un point de vue temporel, l'augmentation du module élastique dans les premières dizaines de minutes suivant le gâchage est majoritairement due à l'étape de coagulation. Cette durée peut varier suivant la composition du ciment utilisé (notamment selon sa teneur en aluminates²⁹), le rapport eau sur ciment, la température.... Une fois cette période passée, on observe la contribution apportée par la rigidification. L'augmentation du module élastique ainsi que les deux domaines de prédominance des phénomènes de coagulation et de rigidification sur le module sont illustrés Figure 8.

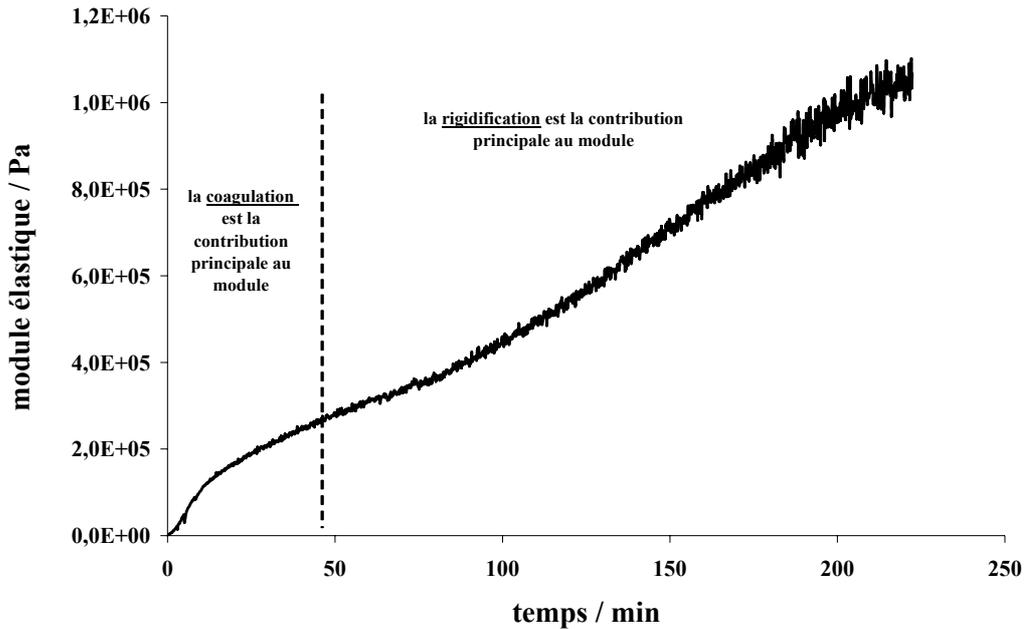


Figure 8 : Evolution du module élastique d'une pâte de ciment hydratée avec de l'eau ($e/c=0,3$). Les deux domaines délimitent la prédominance de l'étape de coagulation ou de l'étape de rigidification sur l'augmentation du module élastique.

I.2.b. La rigidification

La structure connectée engendrée par la coagulation de la pâte de ciment va être renforcée par la précipitation des C-S-H à la surface des particules de ciment. Cette étape va conduire au durcissement progressif du matériau : c'est la rigidification.

Conjointement au phénomène de coagulation, la réaction d'hydratation se déroule et les premiers C-S-H apparaissent. Ces derniers se forment préférentiellement aux points de contact entre les particules là où la sursaturation est la plus grande. Les travaux de Jiang ont montré que la rigidification n'est possible que pour une concentration en hydroxyde de calcium supérieure à 7 mmol.L^{-1} (ce qui est très rapidement le cas pour une pâte de ciment). Ce phénomène entraîne un renforcement de la structure coagulée qui s'amplifie avec la multiplication des points de contact créés par la précipitation permanente de nouveaux C-S-H. Ces hydrates sont donc à l'origine de la cohésion des pâtes de ciment et de leur résistance mécanique. Dès lors, l'application d'une sollicitation mécanique suffisante pour détruire la structure formée ne permet plus au système de retourner à son état initial d'avant sollicitation. La rigidification est donc un processus non renversable.

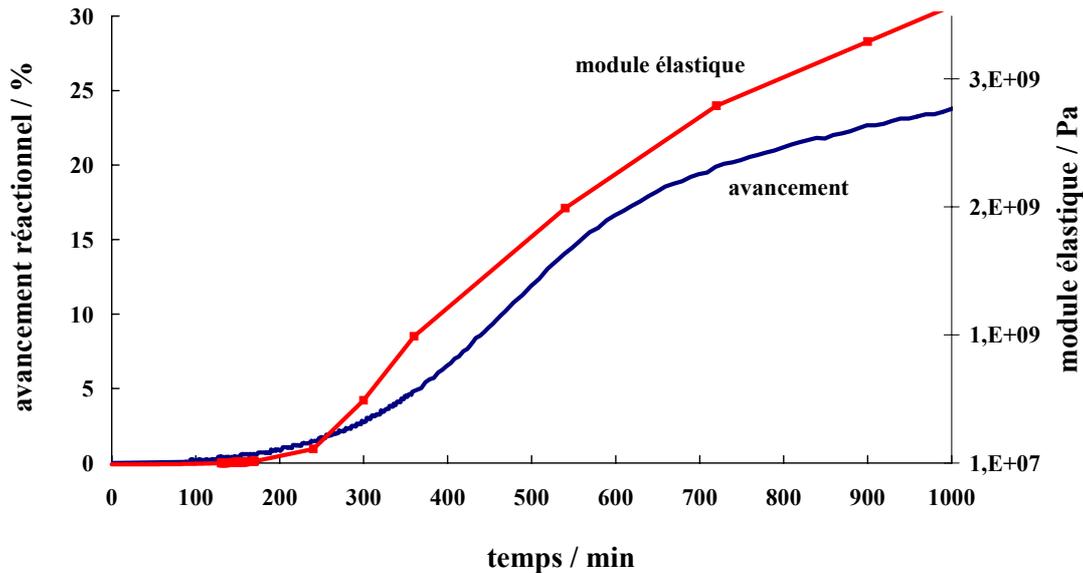


Figure 9 : Evolution comparée du module élastique (augmentation des propriétés mécaniques) et de l'avancement de l'hydratation d'une pâte de ciment (l/s=0,3).

L'évolution de la résistance mécanique du matériau est donc directement liée à l'avancement de la réaction d'hydratation. La Figure 9 illustre le parallélisme qui existe entre l'augmentation de la cohésion due aux C-S-H et l'avancement réactionnel.

I.2.c. Caractérisation de la structure et des forces mises en jeu

La précipitation continue des C-S-H est à l'origine de l'augmentation progressive des résistances mécaniques des pâtes de ciment. Au fur et à mesure que la réaction d'hydratation se déroule, les interactions entre les particules de silicate tricalcique ou de ciment sont progressivement remplacées par celles entre les C-S-H.

La caractérisation des forces d'interaction (C₃S / C₃S et C-S-H / C-S-H) indique qu'il s'agit de forces à très courtes portées. Nachbaur³² a montré à partir de mesures en rhéométrie dynamique que la déformation critique de la structure coagulée garde une valeur constante tout au long de l'hydratation. Celle-ci est de l'ordre de 0,02%^{34,35}. Ce résultat suggère que les

³⁴ Nachbaur, L. (2001). "Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting." *Cement and Concrete Research*, 31(2), 183-192.

³⁵ Schultz, M. A., and Stuble, L. J. (1993). "Use of oscillatory shear to study flow behaviour of fresh cement paste." *Ibid.*, 23, 273-282.

forces à l'origine de la cohésion entre les grains coagulés de C_3S et celles entre les nanoparticules de C-S-H sont les mêmes. Les surfaces développées par les C-S-H³⁶ étant beaucoup plus grandes que celles développées par le C_3S ¹⁸, la multiplication des surfaces de C-S-H en contact se traduit par une augmentation de la cohésion. En rhéométrie dynamique, ce phénomène se traduit par l'augmentation progressive du module élastique de la pâte de ciment (Figure 8 et 9).

I.2.d. Les forces à l'origine de la cohésion

Des travaux récents ont permis de mieux comprendre l'origine de la cohésion des pâtes de ciment.

Les C-S-H possèdent une structure en feuillets (paragraphe I.1.a.ii). L'approche classique (modèle DLVO, PB), basée sur la théorie du champ moyen et habituellement utilisée pour décrire ce type de système, prévoit une répulsion de double couche électrique entre les surfaces fortement chargées des particules de C-S-H qui n'a pas lieu d'être. Il est donc nécessaire de prendre en compte les corrélations ioniques dans la description du modèle utilisé pour décrire les interactions entre surfaces de C-S-H en vis-à-vis.

Les résultats obtenus par Jonsson³⁷ par simulation Monte Carlo en tenant compte de cette hypothèse montrent que les forces d'interaction entre les particules résultent de la compétition entre la force entropique répulsive et la force attractive issue des corrélations ioniques. Les résultats des simulations révèlent que l'augmentation de la densité de charge de surface des particules de C-S-H rend cette dernière contribution dominante et permet de justifier l'attraction entre particules de C-S-H en présence de contre ions multivalents.

Au contraire, la compensation des charges de surface par des ions monovalents à la place d'ions multivalents conduit à une augmentation des forces répulsives³⁷, néanmoins ces dernières restent toujours inférieures aux forces attractives, ce qui permet au matériau de

³⁶ Jennings, H. M. (2000). "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste." *Cement and Concrete Research*, 30(1), 101-116.

³⁷ Jönsson, H., Wennerström, H., Nonat, A., and Cabane, B. (2004). "Onset of Cohesion in Cement Paste." *Langmuir*, 20, 6702-6708.

rester cohésif. Ces résultats sont en accord avec les mesures de force réalisées par Lesko^{38,39} et Plassard⁴⁰ par microscopie à force atomique.

Un raisonnement similaire peut être transposé pour le ciment Portland puisque l'hydratation des phases silicate qui le composent conduit majoritairement à la précipitation de C-S-H. Néanmoins, il n'est pas inutile de rappeler que le ciment est constitué d'un éventail d'espèces (aluminates, sulfates, alcalins...), dont la présence peut entraîner une modification des propriétés cohésives suivant différents mécanismes (substitution d'éléments dans les C-S-H, adsorption à leur surface, précipitation de composés dans leur voisinage...).

II. Influence des fortes concentrations en nitrates alcalins sur l'hydratation et la cohésion des pâtes de ciment

Dans la formulation des concentrats destinés à être immobilisés, la concentration en nitrate alcalin tient une place prépondérante. Elle représente en terme de salinité plus de la moitié de la composition du déchet (entre 140 et 180 g.L⁻¹). La volonté d'étudier l'influence des phosphates en se rapprochant au maximum du système réel nous a conduit à ajouter aux solutions de phosphates des quantités variables de nitrates alcalins de manière à atteindre une salinité de 300 g.L⁻¹ identique à celle du concentrat réel. Afin d'évaluer l'influence particulière de ces espèces sur la réactivité et la prise des pâtes de ciment, compte tenu de la quantité importante d'ions monovalents ajoutée et des effets engendrés sur la cohésion (cf. paragraphe I.2.d), nous avons procédé à une étude systématique de l'hydratation et de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge en présence de quantités croissantes de nitrates alcalins. Cette étude a été réalisée en utilisant deux nitrates différents, le nitrate de sodium et le nitrate de potassium, ce qui nous a également permis de juger de l'influence du contre ion associé au nitrate sur l'évolution des différentes caractéristiques étudiées.

³⁸ Lesko, S. (2005). "Mesure des forces interparticulaires par Microscopie à Force Atomique : Application à la cohésion du ciment," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

³⁹ Lesko, S. (2001). "Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion." *Ultramicroscopy*, 42(1-2), 11-21.

⁴⁰ Plassard, C., Pochard, I., Lesniewska, E., and Nonat, A. (2005). "Nanoscale Experimental Investigation of Particles Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement." *Langmuir*, 21(16), 7263_7270.

II.1. Etude de l'hydratation des pâtes de ciment en présence de solutions concentrées en nitrates alcalins

Le but de l'étude présentée dans cette partie a été d'identifier l'influence des grandes concentrations en nitrate de sodium (ou potassium) sur l'hydratation des pâtes de ciment. Dans cette optique, nous avons réalisé une étude systématique de l'hydratation par microcalorimétrie isotherme. Deux séries d'expériences ont été menées (l'une avec le nitrate de sodium, l'autre avec le nitrate de potassium) en faisant varier la concentration en nitrate de 0 à 300 g.L⁻¹.

Pour permettre une comparaison simple des différentes évolutions de l'hydratation avec l'augmentation de la concentration en nitrates, nous avons choisi de présenter les résultats à partir de deux critères relevés sur les courbes de flux thermiques et de chaleurs cumulées et qui permettent une bonne caractérisation de l'évolution chimique des pâtes de ciment.

- Le premier critère est un temps indicatif de l'accélération de la réaction d'hydratation que l'on notera t_{acc} . Il va nous permettre de juger de l'effet retardateur ou accélérateur des ajouts de sels en fonction de leur concentration. Nous avons choisi arbitrairement de le déterminer à l'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion et de la droite parallèle à l'axe des abscisses et passant par la valeur minimale du flux thermique avant que la vitesse ne réaugmente (Figure 10).
- Le second critère retenu est la quantité de chaleur totale dégagée par la réaction d'hydratation au moment où les îlots d'hydrates commencent à coalescer à la surface des particules de ciment. Cette valeur est relevée au niveau du point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée, ce dernier correspondant également au temps où la vitesse d'hydratation est maximale (Figure 11). Ce critère renseigne sur la quantité d'hydrates qui a précipité avant la coalescence. Il nous permettra de donner des indications sur le mode de croissance de ces hydrates à la surface des particules en fonction de la concentration en nitrates.

Avant d'exposer les résultats obtenus, nous avons réalisé une étude préliminaire sur l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans des solutions concentrées en nitrate de sodium et en nitrate de potassium. En effet, la solubilité de la portlandite est

susceptible d'évoluer avec l'augmentation de la concentration en sel et celle-ci précipitant rapidement dans une pâte de ciment, le système se trouve très proche de sa solubilité en terme de concentration. La concentration en hydroxyde de calcium jouant un rôle important sur le mode de croissance des hydrates (paragraphe I.1.b.ii), il nous a paru essentiel d'en tenir compte dans notre analyse.

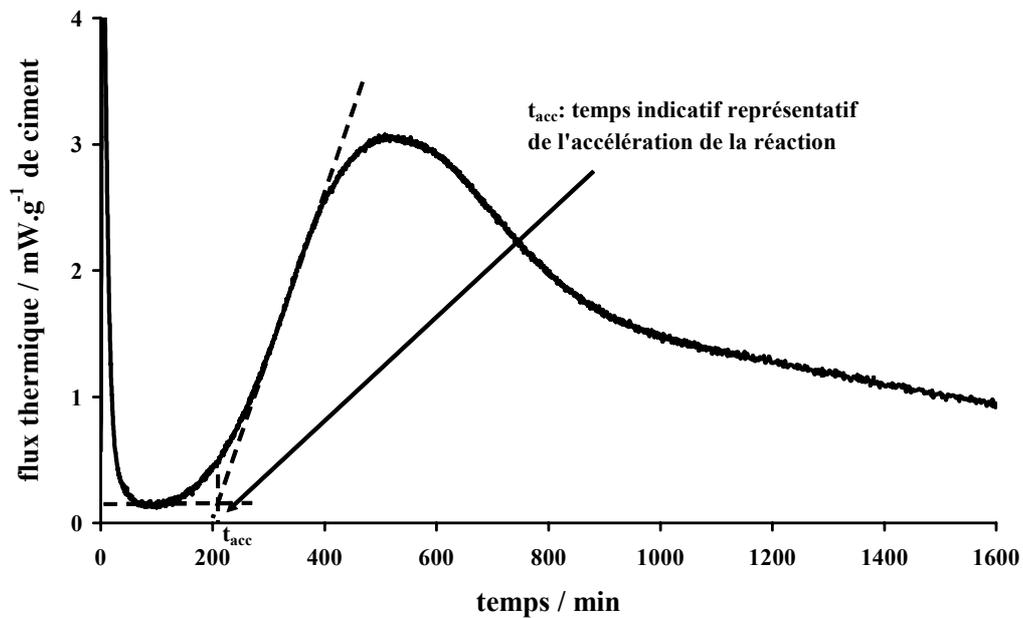


Figure 10 : Exemple d'évolution du flux thermique dégagé par l'hydratation d'une pâte de ciment HTS en fonction du temps (e/c=0,3). Sur la figure est indiqué comment a été déterminée la valeur du temps indicatif t_{acc}.

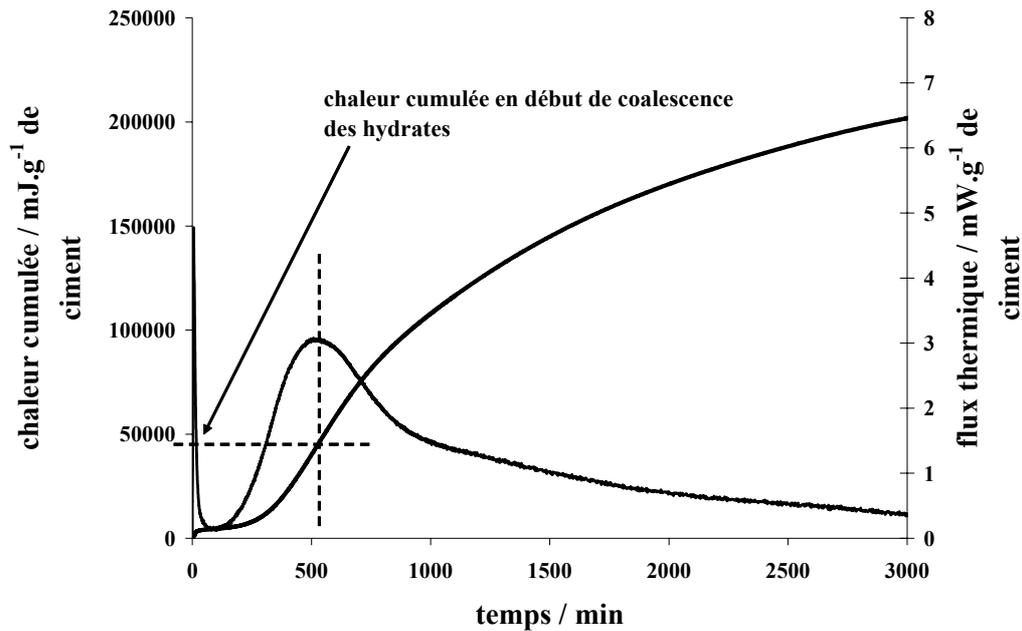


Figure 11: Schéma expliquant comment la quantité de chaleur dégagée avant la coalescence des hydrates à la surface des grains a été déterminée.

II.1.a. Evolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium avec la concentration en nitrates alcalins

La solubilité d'un sel est fortement dépendante de la force ionique de la solution dans laquelle il est dissout. De ce fait, l'augmentation de la concentration en nitrates alcalins dans les solutions de gâchage est susceptible de faire évoluer la concentration maximale en hydroxyde de calcium des solutions interstitielles des pâtes de ciment. La germination et la croissance des hydrates étant fortement dépendante de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle (paragraphe I.1.b.ii), il convenait de s'intéresser à cette évolution afin d'en déterminer les conséquences éventuelles. Dans cette optique, nous avons étudié l'évolution de la solubilité de la portlandite dans des solutions de concentrations croissantes en nitrate de sodium et en nitrate de potassium.

Les différentes solubilités ont été déterminées à partir de la concentration en calcium déterminée à l'équilibre dans des solutions de concentrations croissantes en nitrate de sodium ou potassium, saturées par rapport à la portlandite et préalablement filtrées. Le dosage des solutions a été réalisé par spectroscopie d'émission (Annexe II). La gamme de concentrations en nitrates alcalins balayée est comprise entre 0 et 300 g.L⁻¹. Ceci correspond à des

concentrations molaires de 0 à 3,53 mol.L⁻¹ pour le nitrate de sodium et de 0 à 2,97 mol.L⁻¹ pour le nitrate de potassium. Les résultats sont présentés Figure 12.

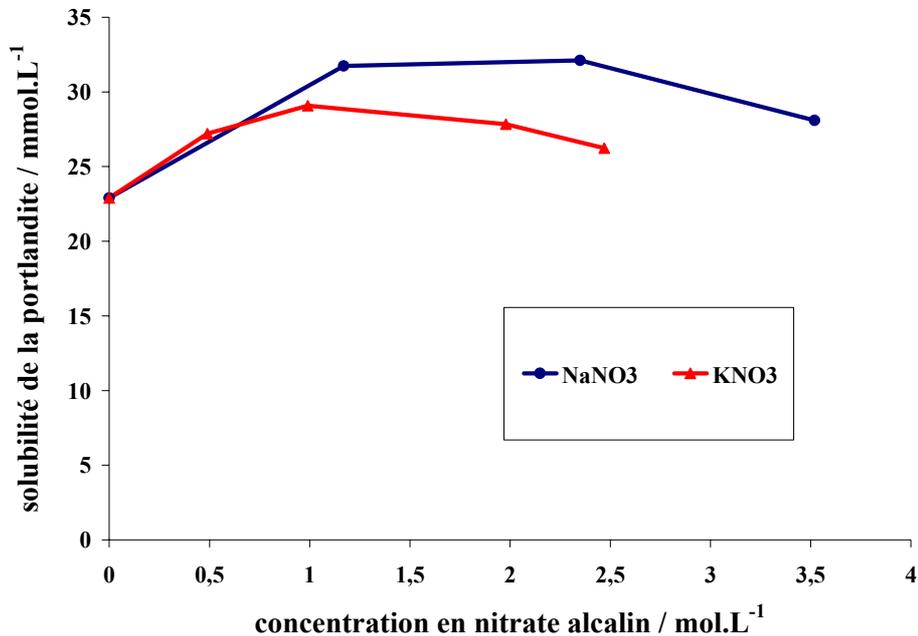


Figure 12 : Evolution de la solubilité de la portlandite en fonction de la concentration en nitrate de potassium ou en fonction de la concentration en nitrate de sodium. Les valeurs ont été déterminées par des mesures expérimentales. L'erreur maximale faite sur les mesures des concentrations en calcium est estimée à moins de 3 %.

Les résultats obtenus montrent une variation non monotone de la solubilité de la portlandite avec l'augmentation de la concentration en nitrates alcalins. Une augmentation a lieu jusqu'à 1 mol.L⁻¹ pour le nitrate de potassium et 2 mol.L⁻¹ pour le nitrate de sodium, passées ces concentrations la solubilité de l'hydroxyde de calcium diminue.

II.1.b. Influence des nitrates alcalins

Ce travail a consisté à faire varier la concentration en nitrate de sodium ou en nitrate de potassium dans les solutions de gâchage des pâtes de ciment. De la même manière que pour l'étude de la solubilité de l'hydroxyde de calcium, la gamme de concentrations en nitrates alcalins étudiée s'est échelonnée de 0 à 300 g.L⁻¹. Ceci correspond à une concentration molaire de 0 à 3,53 mol.L⁻¹ pour le nitrate de sodium et de 0 à 2,97 mol.L⁻¹ pour le nitrate de potassium.

L'analyse des courbes calorimétriques des différentes hydratations (cf. annexe V) nous a permis de mettre en évidence deux phénomènes distincts lorsque la concentration en nitrates alcalins augmente :

- Un effet accélérateur puis retardateur en fonction de la nature du nitrate et de sa concentration
- Une modification du mode de croissance des C-S-H

Pour des raisons de clarté, ces deux effets seront définis et traités séparément dans les deux paragraphes qui vont suivre.

II.1.b.i. Influence des nitrates alcalins sur le temps indicatif t_{acc}

Avant d'exposer les résultats obtenus, nous allons définir ce que nous entendons par effet accélérateur et effet retardateur. Nous dirons que l'ajout d'un sel provoque un effet accélérateur lorsque le temps indicatif t_{acc} (défini précédemment) est inférieur à celui obtenu avec la pâte de ciment référence hydratée uniquement avec de l'eau. L'effet sera au contraire retardateur lorsque le temps indicatif t_{acc} est supérieur à celui de la pâte de ciment référence.

La Figure 13 représente l'évolution du temps indicatif t_{acc} en fonction de la concentration en nitrates alcalins des solutions de gâchage. Les courbes de flux thermique dont sont issus ces résultats sont présentées dans l'annexe V (Figure 88 et Figure 89). Deux comportements différents sont mis en évidence : le nitrate de sodium et le nitrate de potassium peuvent agir comme des accélérateurs ou comme des retardateurs selon la concentration à laquelle ils sont introduits.

Dans le cas où les nitrates alcalins se comportent comme des accélérateurs, ce caractère est beaucoup plus marqué dans le cas du nitrate de sodium et intervient pour une gamme de concentrations plus étendue. Le nitrate de sodium accélère la réaction d'hydratation jusqu'à une concentration de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ alors que le nitrate de potassium ne l'accélère que jusqu'à une concentration de 1 mol.L^{-1} ; pour des concentrations supérieures à ces deux valeurs respectives, l'effet des nitrates alcalins est retardateur. Ce comportement est en accord avec

les résultats de Justnes obtenus avec un nitrate mixte de calcium et ammonium sur un intervalle de concentrations similaire⁴¹.

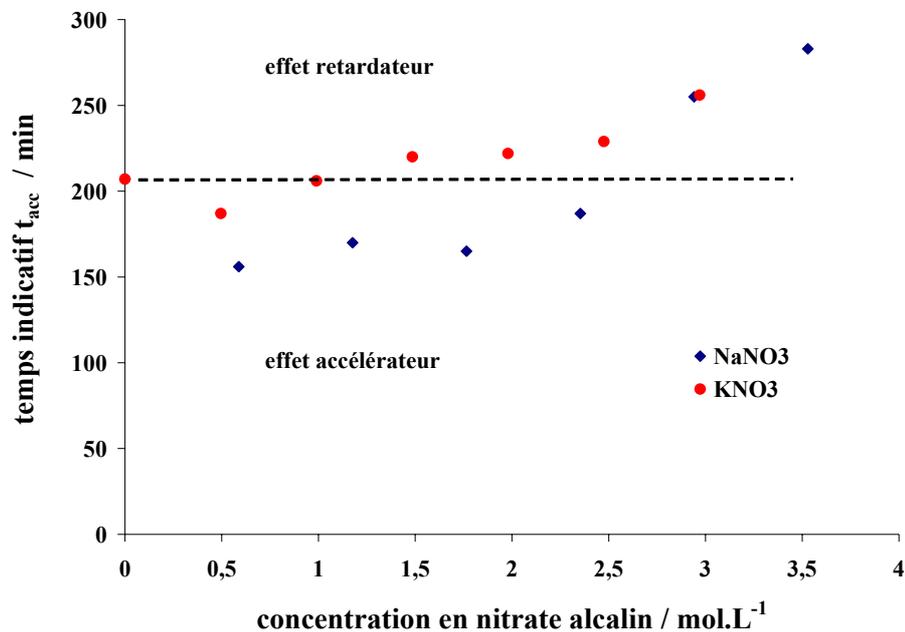


Figure 13 : Influence de la concentration en nitrates alcalins sur le temps indicatif t_{acc} lors de l'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec des solutions de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium ($e/c=0,3$).

II.1.b.ii. Influence des nitrates alcalins sur le mode de croissance des C-S-H

Les différentes périodes d'une courbe de chaleur cumulée permettent de rendre compte de la manière dont l'hydratation des silicates de calcium se déroule dans une pâte de ciment. Le point d'inflexion de cette courbe est un point caractéristique ; au-delà, la vitesse ralentit car les hydrates coalescent. Si l'on connaît la quantité de chaleur totale dégagée par la réaction au temps où ce phénomène apparaît, il est alors possible d'évaluer les quantités d'hydrates précipités à cet instant précis et donc de les comparer en fonction des conditions d'hydratation. Nous serons alors en mesure d'émettre des hypothèses sur l'évolution des vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire des C-S-H avec l'augmentation des concentrations en nitrates alcalins.

⁴¹ Justnes, H. (1993). "Technical nitrate as set accelerator for cement." *Nordic Concrete Research*, 13(2), 70-87.

La méthode utilisée pour déterminer les valeurs des chaleurs dégagées entraînent néanmoins quelques incertitudes. En effet, ces valeurs incluent la totalité des chaleurs mesurées depuis l'introduction de la pâte de ciment dans le microcalorimètre (voir annexe III) jusqu'au point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée (Figure 11). Cette valeur inclut par conséquent une quantité de chaleur non désirée due à l'introduction de la canne dans le calorimètre, qui diffère pour chaque expérience et qu'il nous a fallu corriger. Pour cela, l'ensemble des courbes de chaleurs cumulées ont été ajustée à une même valeur unique au temps $t=30$ minutes pour s'affranchir de cet effet. Cependant, déchargés de la chaleur dégagée par l'introduction, celle réellement dégagée par la réaction s'en trouve de fait légèrement tronquée. Nous avons estimé l'incertitude maximale à 5000 mW.g^{-1} de ciment.

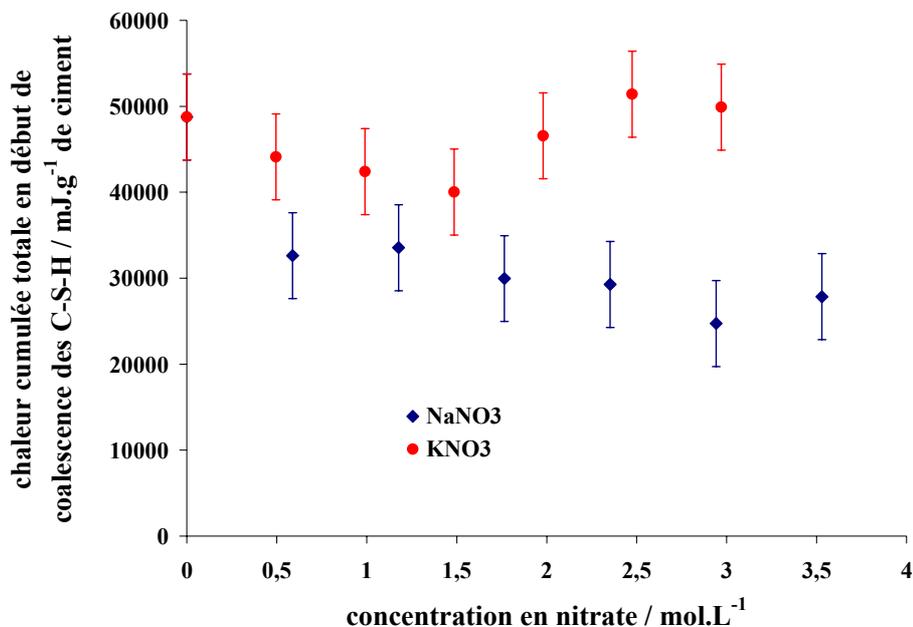


Figure 14 : Evolution de la chaleur cumulée dégagée par des pâtes de ciment hydratées avec des concentrations croissantes de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium ($e/c=0,3$) au moment où les hydrates commencent à coalescer.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 14. Les courbes de chaleur cumulée dont sont issus ces résultats sont présentées dans l'annexe V (Figure 90 et Figure 91). La quantité de chaleur dégagée lorsque les hydrates commencent à coalescer, et donc la quantité d'hydrates précipités, reste quasi constante dans le cas du nitrate de potassium et diminue dans le cas du nitrate de sodium lorsque la concentration en nitrates de la solution de gâchage augmente. La présence de nitrate de potassium semble donc avoir peu d'effet sur le mode de croissance des

hydrates alors que le nitrate de sodium semble soit favoriser celui-ci dans la direction parallèle à la surface soit le défavoriser dans la direction normale soit les deux en même temps.

II.1.c. Influence des nitrates alcalins sur l'hydratation du silicate tricalcique et d'un mélange aluminat tricalcique / gypse

Le ciment Portland étant un matériau multiphasique, il nous a semblé intéressant de comparer sa réactivité globale avec celles plus particulières des différentes phases pures qui le constituent, tout en restant dans le cadre de l'hydratation en présence de nitrate de sodium ou de potassium. Pour cela, deux études ont été réalisées, l'une avec du silicate tricalcique pur et l'autre avec de l'aluminat tricalcique (qui est la seconde composante la plus importante du ciment Portland) mélangé avec 6% de gypse. Les données présentées dans cette partie sont intégralement tirées du travail de thèse de Marta Medala⁴².

II.1.c.i. Influence des nitrates alcalins sur l'hydratation du silicate tricalcique

A l'image de ce que nous avons fait avec ciment Portland, une analyse analogue a été réalisée avec le silicate tricalcique. Les résultats obtenus sur l'évolution des temps indicatifs t_{acc} sont présentés Figure 15 et ceux traduisant l'évolution du mode de croissance des hydrates à la surface des particules du silicate tricalcique Figure 16.

Dans un premier temps, ces résultats montrent que l'ajout de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium retarde l'hydratation du silicate tricalcique quelle que soit la concentration utilisée. Cet effet est à l'opposé de celui observé sur l'hydratation des silicates de calcium du ciment Portland où un effet globalement accélérateur était observé. Nous remarquons que l'évolution de ces retards n'est pas monotone et varie selon le nitrate alcalin utilisé. Le retard

⁴² Medala, M. (2005). "Etude de l'interaction des phases minérales constituant le ciment Portland et des solutions salines concentrées," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

maximum est observé pour une concentration de l'ordre de 1 mol.L^{-1} avec le nitrate de sodium et pour une concentration comprise entre $0,5$ et 1 mol.L^{-1} pour le nitrate de potassium. D'autre part, nous constatons que l'évolution des chaleurs cumulées au début de la coalescence des hydrates avec l'augmentation de la concentration en nitrates alcalins n'est pas monotone et diffère légèrement pour les deux nitrates utilisés. Elle passe par un maximum dans les deux cas étudiés avant de diminuer en dessous de la valeur référence pour une concentration de l'ordre de 1 mol.L^{-1} pour le nitrate de sodium et de 2 mol.L^{-1} pour le nitrate de potassium. Ce comportement est également en opposition avec celui observé dans le cas des silicates de calcium du ciment Portland où l'effet inverse a été mis en évidence. La présence des nitrates alcalins entraîne donc une modification du mode de croissance des hydrates à la surface des particules de silicate tricalcique. Leur croissance est soit favorisée dans la direction normale ou soit défavorisée dans la direction parallèle, comportement qui semble s'inverser pour les très grandes concentrations en nitrates alcalins (supérieures à 2 mol.L^{-1}).

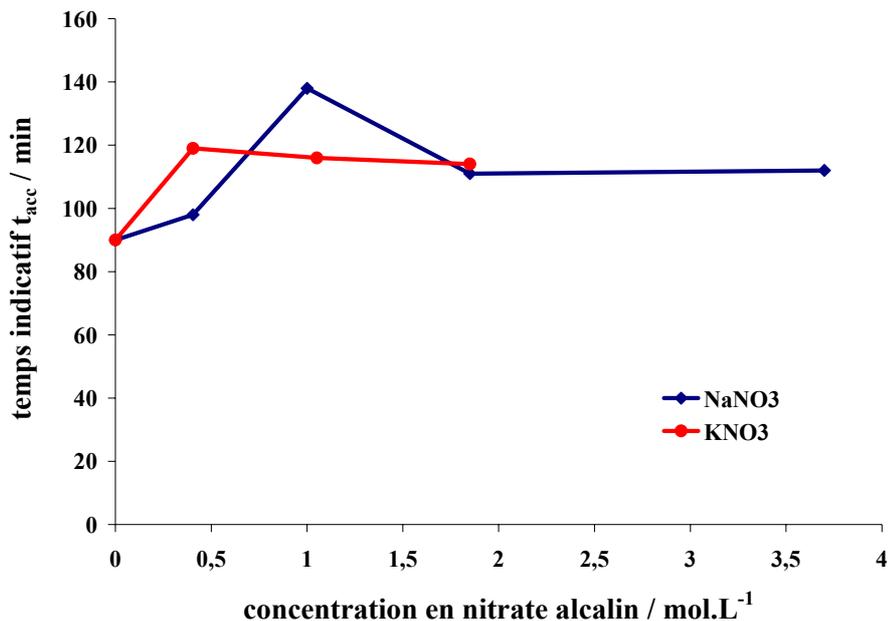


Figure 15 : Influence de la concentration en nitrates sur le temps indicatif t_{acc} lors de l'hydratation de C_3S gâché avec des solutions de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium.

Il est possible que ces deux comportements puissent s'expliquer à partir de l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium avec l'augmentation de concentration en nitrates alcalins (voir Figure 12). En effet, comme nous l'avons déterminé au paragraphe II.1.a, la solubilité de

l'hydroxyde de calcium augmente avec la concentration de ces sels, or la croissance des hydrates est intimement liée à cette concentration en hydroxyde de calcium et évolue lorsque celle-ci est modifiée. Une augmentation de la solubilité de l'hydroxyde de calcium conduirait à faire augmenter le temps pour lequel la réaction d'hydratation va s'accélérer et à défavoriser le mode de croissance parallèle des hydrates, c'est ce que nous constatons. De plus, l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium n'est pas monotone et l'inversion des comportements observés correspond aux concentrations pour lesquelles l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium s'inverse. Il est donc fortement probable que l'évolution des différents critères suivis lors de l'hydratation du silicate de calcique en présence de concentrations croissantes en nitrates alcalins soit liée à l'évolution de la concentration en hydroxyde de calcium.

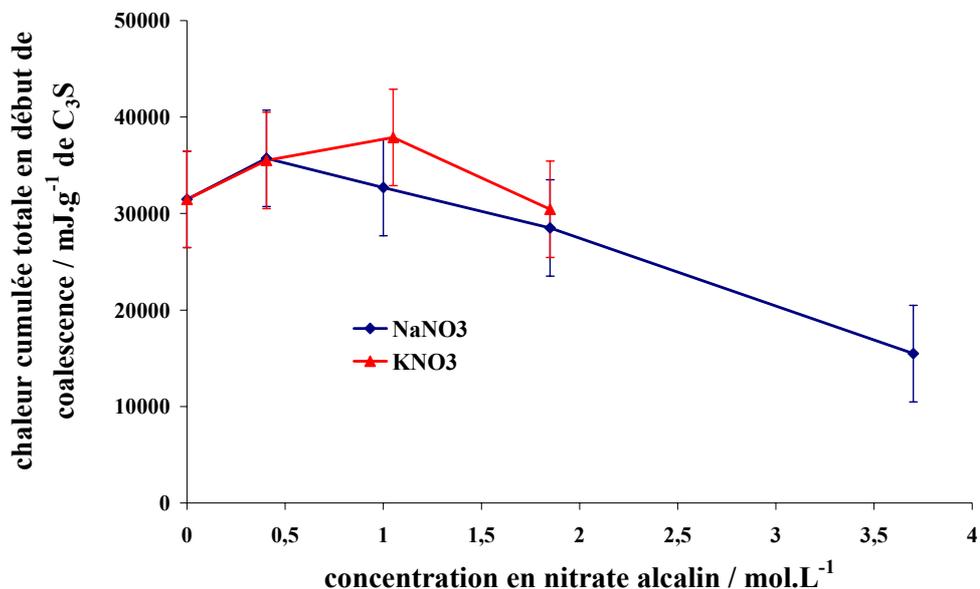


Figure 16 : Evolution de la chaleur cumulée dégagée par des pâtes de C₃S hydratées avec des concentrations croissantes de nitrate de sodium et de nitrate de potassium (e/c=0,3) au moment où les hydrates commencent à coalescer.

II.1.c.ii. Influence des nitrates alcalins sur l'hydratation d'un mélange C₃A / 6% gypse (CaSO₄,2H₂O)

L'influence de la concentration en nitrate de sodium ou de potassium sur l'hydratation de mélanges aluminat tricalcique / gypse a également été étudiée. Un travail détaillé de

l'hydratation de ce type de mélange est présenté dans la thèse d'Hélène Minard⁴³. Dans le cadre de notre travail, le critère retenu pour juger du caractère accélérateur ou retardateur des nitrates alcalins sur ce système est le temps nécessaire pour consommer l'intégralité des sulfates apportés par le gypse ajouté. Ce temps est relevé entre la fin du gâchage et l'apparition du second pic d'hydratation (Figure 17). La réaction d'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse conduit principalement à la précipitation d'étringite (4) tant que l'intégralité des ions sulfate présents n'est pas consommée.

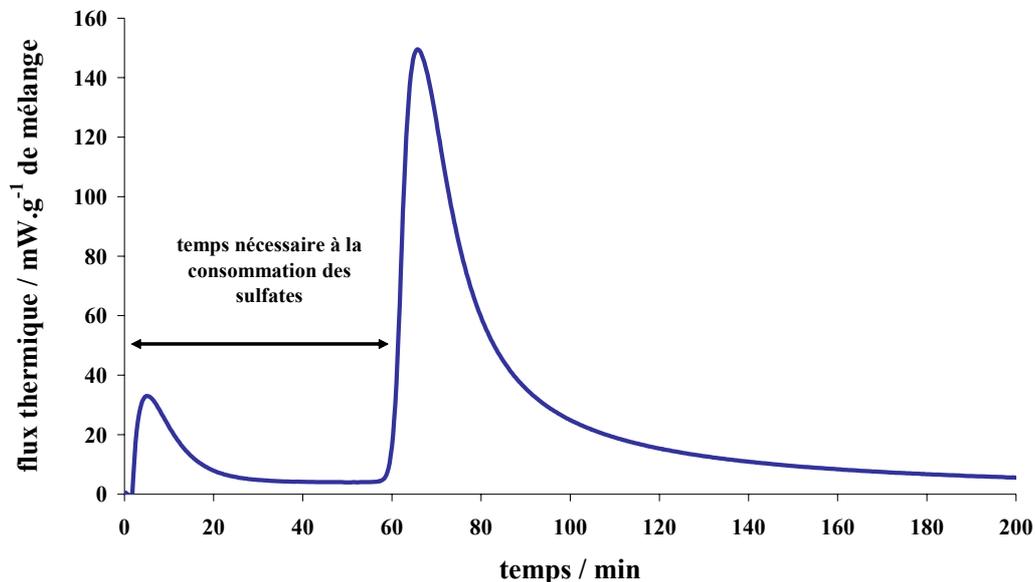
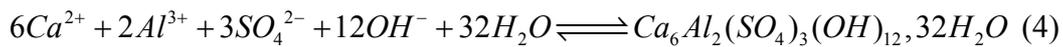


Figure 17 : Evolution du flux thermique au cours de l'hydratation d'un mélange C₃A / gypse, la période comprise entre le premier et le second pic désigne le temps nécessaire à la consommation totale des ions sulfate sous forme d'ettringite.

Les résultats présentés Figure 18 montrent que la présence du nitrate de sodium ou du nitrate de potassium conduit à une consommation accélérée des ions sulfate (sauf dans le cas d'une hydratation avec une solution de nitrate de sodium de concentration 5 mol.L⁻¹). Les nitrates utilisés se comportent donc comme des accélérateurs de l'hydratation de mélanges aluminate

⁴³ Minard, H. (2003). "Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S-C3A-sulfates-alcalins," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

tricalcique / gypse. Ce comportement tend néanmoins à disparaître pour les fortes concentrations en nitrates alcalins.

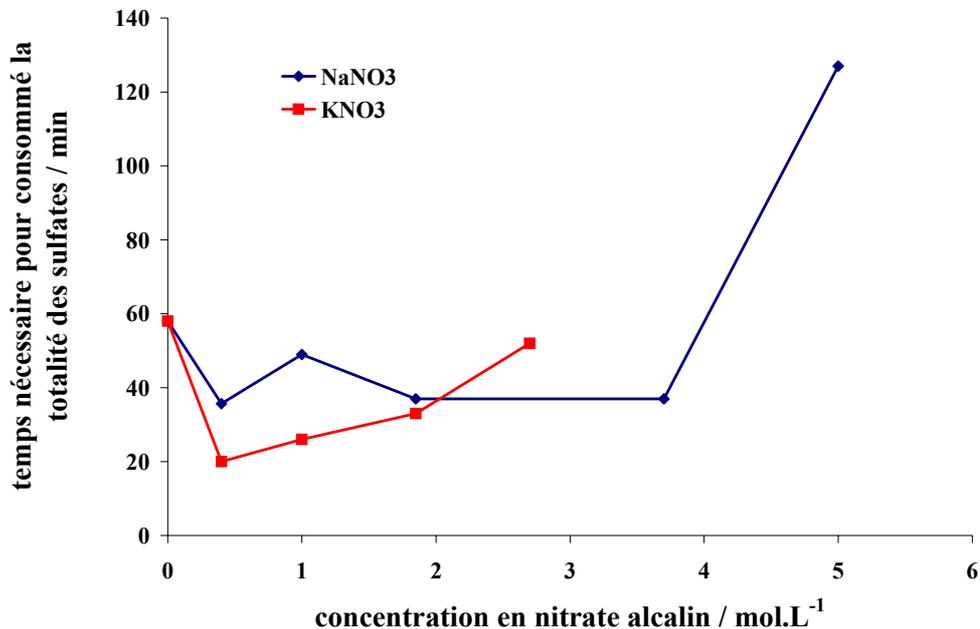


Figure 18 : Evolution du temps nécessaire pour consommer la totalité des sulfates sous forme d'ettringite à partir d'un mélange C₃A / 6 % gypse hydraté avec des différentes concentrations en nitrate de sodium et nitrate de potassium (e/c=0,5).

II.1.d. Discussion

Les résultats obtenus dans cette partie ont montré que l'influence des nitrates alcalins est différente suivant le système considéré. Leur présence entraîne un comportement qui peut sembler paradoxal dans le cas du ciment Portland et du silicate tricalcique. En effet, l'hydratation de la partie silicate du ciment Portland se trouve accélérée par la présence de nitrates alcalins alors que l'hydratation du silicate tricalcique pur s'en trouve au contraire retardée. Les raisons de cette différence de comportement ne sont donc pas à rechercher dans les interactions qui peuvent exister entre les silicates et les nitrates alcalins. Au contraire, nous avons pu mettre en évidence un effet accélérateur des nitrates alcalins sur l'hydratation de l'aluminate tricalcique. Ces observations nous laissent donc légitimement penser que ce sont bien les interactions entre la partie aluminate du ciment Portland (par ailleurs principalement composée de C₄AF) et les nitrates alcalins qui sont à l'origine du comportement plutôt accélérateur observé sur le silicate de calcium du ciment.

La complexité des résultats obtenus lors de cette étude montrent clairement qu'il est difficile de prévoir le comportement des pâtes de ciment dans de telles conditions. La conjugaison des divers paramètres (nature et proportion des anhydres, interaction entre ces anhydres dans le cas de mélange, interaction entre les anhydres et les nitrates alcalins, solubilité des anhydres et des hydrates, nature et concentration des ajouts...) qui interviennent rend d'autant plus aléatoire leur prédiction.

II.2. Etude de la rhéologie des pâtes de ciment hydratées avec de fortes concentrations en nitrate alcalin

De la même manière que nous l'avons fait pour l'étude de l'hydratation, nous nous sommes intéressés aux conséquences de l'ajout de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium sur l'évolution des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment au jeune âge. Les pâtes de ciment hydratées avec le nitrate de potassium ayant montré un comportement particulier aux fortes concentrations, nous avons décidé de présenter séparément les résultats obtenus pour chaque nitrate alcalin. Les deux premiers paragraphes seront consacrés à la présentation des évolutions rhéologiques des pâtes en fonction de l'augmentation des concentrations en nitrate dans les solutions de gâchage. Nous exposerons dans le dernier paragraphe l'hypothèse avancée pour expliquer le changement de comportement observé aux fortes concentrations en nitrate de potassium.

II.2.a. Etude des propriétés élastiques en présence de nitrate de sodium

La Figure 19 présente l'évolution des propriétés élastiques d'une pâte de ciment hydratée avec de l'eau uniquement et de deux autres pâtes hydratées respectivement avec des solutions concentrées à 150 et 300 g.L⁻¹ en nitrate de sodium, ce qui correspond à des concentrations molaires de 1,76 et 3,53 mol.L⁻¹. L'évolution des modules élastiques pendant la période de coagulation (cf. paragraphe I.2.a) est quasi similaire que l'hydratation démarre dans l'eau ou dans des solutions concentrées en nitrates alcalins. A partir de deux heures d'hydratation, au contraire, le module de la pâte référence augmente plus vite que ceux des pâtes hydratées en

présence de nitrate de sodium. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer cette augmentation plus lente des propriétés élastiques :

- La première fait référence à l'effet retardateur des nitrates alcalins sur les pâtes de ciment pour des concentrations en nitrate de sodium supérieures à 200 g.L⁻¹. L'incrustation de la Figure 19 montre clairement que les flux thermiques sont plus faibles lorsque l'hydratation se déroule en présence de nitrates alcalins. La réaction étant moins avancée, la précipitation des C-S-H est moins importante. Il est donc a priori normal d'obtenir des modules élastiques qui augmentent moins vite lorsque l'hydratation se déroule en présence de concentrations croissantes de nitrate de sodium.
- La deuxième raison tient à l'évolution des forces attractives à l'origine de la cohésion des pâtes de ciment en présence d'électrolytes monovalents. Lesko³⁸ et Plassard⁴⁰ ont observé par microscopie à force atomique une diminution progressive des forces attractives entre des particules de C-S-H lorsque les solutions dans lesquelles ont été réalisées les mesures contiennent des quantités croissantes d'électrolytes monovalents. Parmi les électrolytes concernés figurent l'hydroxyde de sodium, le chlorure de sodium mais aussi le nitrate de sodium. Il est donc possible que la présence de nitrate de sodium dans la solution interstitielle entraîne un déficit de cohésion de la pâte de ciment.

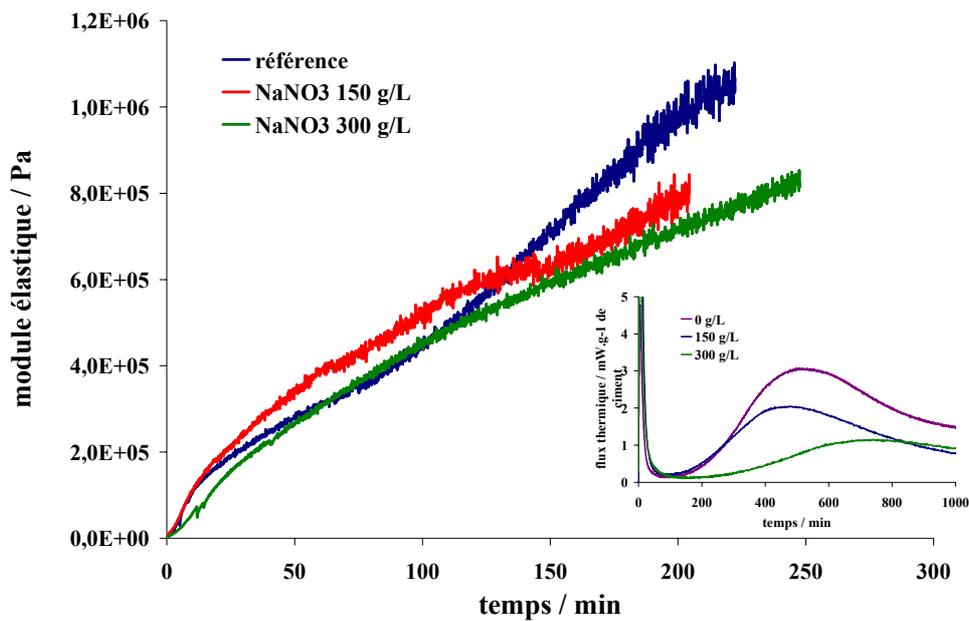


Figure 19 : Evolution au cours du temps des modules élastiques de pâtes de ciment hydratées avec des concentrations croissantes en nitrate de sodium ($e/c=0,3$). Une incrustation montrant l'évolution des flux thermiques de ces mêmes pâtes de ciment (e/c identique) est également représentée.

II.2.b. Etude des propriétés élastiques en présence de nitrate de potassium

L'étude précédente a été répétée avec du nitrate de potassium en place du nitrate de sodium. Le domaine de concentrations balayé s'étend également de 0 à 300 g.L⁻¹, ce qui en terme de concentrations molaires (0 – 2,97 mol.L⁻¹) est un domaine plus restreint que celui utilisé avec le nitrate de sodium. Les résultats sont présentés sur la Figure 20. L'évolution générale des modules élastiques avec l'augmentation de la concentration en nitrate de potassium présente une différence notable par rapport à celle observée avec le nitrate de sodium. Les pâtes de ciment gâchées avec des solutions contenant plus de 200 g.L⁻¹ de nitrate de potassium présentent une brusque augmentation de leur module dès les premiers instants suivants le gâchage. Après cette hausse rapide, les modules observent un palier avant de réaugmenter beaucoup plus lentement. La courbe à 150 g.L⁻¹, elle, présente au contraire une allure très proche de celle observée avec le nitrate de sodium pour une concentration massique identique. On peut également remarquer que toutes les pâtes gâchées en présence de sels, et quelle que

soit leur concentration, tendent à retrouver un module élastique similaire vers 150 minutes d'hydratation.

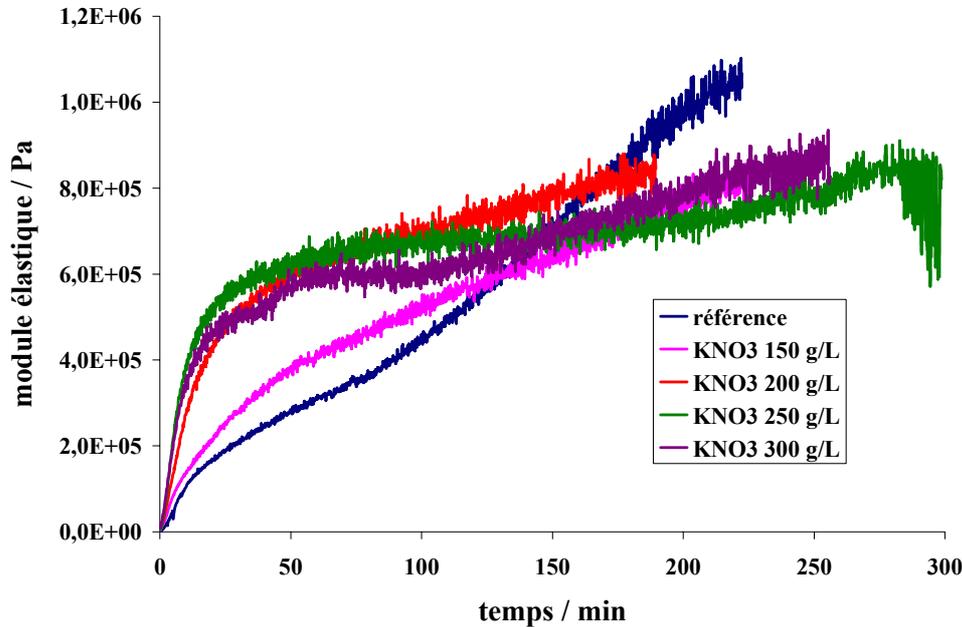


Figure 20: Evolution au cours du temps des modules élastiques de pâtes de ciment hydratées avec des concentrations croissantes en nitrate de potassium ($e/c=0,3$).

II.2.c. Etude du comportement rhéologique de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de nitrates alcalins proche de leur solubilité

Les deux paragraphes précédents ont mis en évidence une différence de comportement rhéologique des pâtes de ciment entre celles gâchées avec de fortes concentrations en nitrate de sodium et celles gâchées avec de fortes concentrations en nitrate de potassium. Il est difficile d'imaginer que l'augmentation brutale du module élastique observée pour des concentrations supérieures à 150 g.L^{-1} dans le cas du nitrate de potassium puisse s'expliquer par une coagulation plus 'performante' des particules de ciment. En effet, la différence entre les valeurs de module mesurées après 20 minutes pour la référence (gâchée dans l'eau) et les pâtes contenant du nitrate de potassium est beaucoup trop importante. La rigidification par une précipitation rapide d'une quantité importante de C-S-H n'est pas plausible non plus

puisque l'analyse thermique de ces pâtes n'a pas révélé d'accélération significative de l'hydratation à cette échelle de temps (Figure 89).

L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce comportement réside dans une précipitation rapide de nitrate de potassium après le gâchage. En effet, les concentrations en nitrate de potassium des solutions d'hydratation sont proches de la solubilité du produit (360 g.L^{-1} à la température ambiante, 921 g.L^{-1} pour le nitrate de sodium)*. La consommation d'eau initiale liée au gâchage du ciment est donc susceptible d'induire une augmentation de la concentration en nitrate de potassium de manière à ce qu'elle atteigne sa limite de solubilité, entraînant du même coup sa précipitation. Une augmentation de la masse de solide en gardant la masse de liquide constante a pour effet de faire diminuer le rapport liquide sur solide et par conséquent d'augmenter la viscosité du milieu^{44,45}. Cette hypothèse est privilégiée pour expliquer la 'rigidification' prématurée du système. Elle est également étayée par le fait que le même phénomène apparaît lorsque la pâte est gâchée avec une solution de nitrate de sodium de concentration proche de la solubilité (700 g.L^{-1}) (Figure 21).

* Ces valeurs sont tirées du Handbook of chemistry 57^{ème} édition

⁴⁴ Struble, L., and Sun, G. K. (1995). "Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration." *Advn Cem Bas Mat*, 1995; 2:62-69".

⁴⁵ Mansoutre, S., Colombet, P., and Van Damme, H. (1999). "Water retention and granular rheological behaviour of fresh C3S paste as a function of concentration." *Cement and Concrete Research*, 29, 1441-1453.

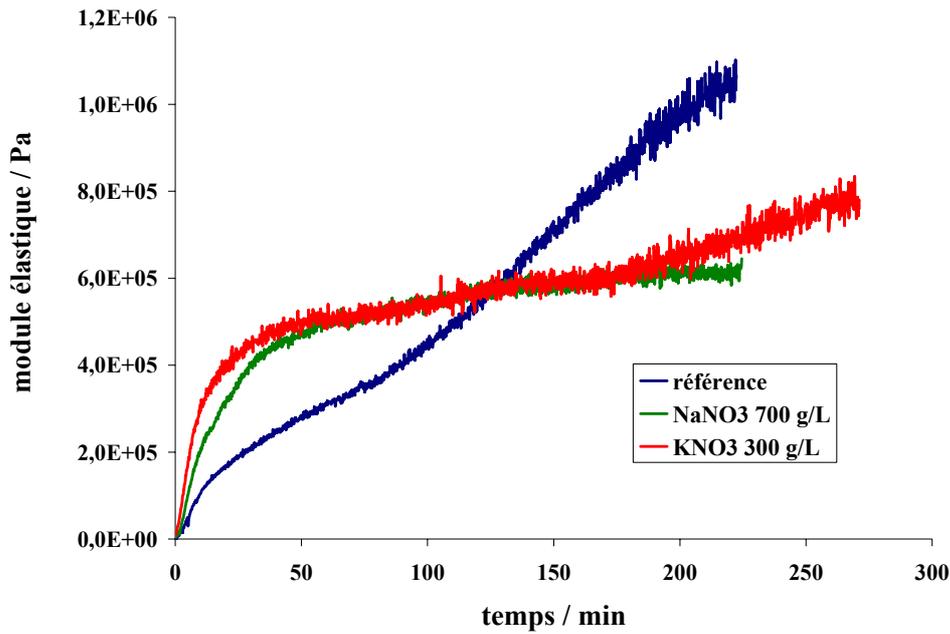


Figure 21 : Evolution des modules élastiques au cours du temps pour des pâtes de ciment gâchées avec de l'eau et des solutions de nitrate de sodium et potassium respectivement concentrées à 700 et 300 g.L⁻¹.

Nous avons également vérifié cette hypothèse en réalisant des expériences complémentaires avec d'autres sels (chlorure de sodium, chlorure de potassium et nitrate de lithium). Le choix de ces composés a été guidé par le fait qu'ils possèdent des ions communs à ceux dont on étudie la réactivité avec le ciment. Ils présentent en outre l'avantage d'avoir une solubilité voisine de celle du nitrate de potassium. Les différentes expériences ont été réalisées avec une concentration de 300 g.L⁻¹, concentration proche de la solubilité de chacun des composés (Tableau 6). Les résultats présentés Figure 22 confirment le comportement déjà observé avec le nitrate de potassium et le nitrate de sodium lorsque ces derniers sont introduits dans des proportions proches de leur limite de solubilité.

Produits	NaCl	KNO ₃	LiNO ₃ ·3H ₂ O	KCl
Solubilité / g.L ⁻¹	365 ²⁵	360 ²⁰	348	347 ²⁰

Tableau 6 : Solubilité des différents sels utilisés, les températures auxquelles sont mesurées les solubilités sont indiquées en exposant. Ces valeurs sont tirées du Handbook of chemistry 72th édition.

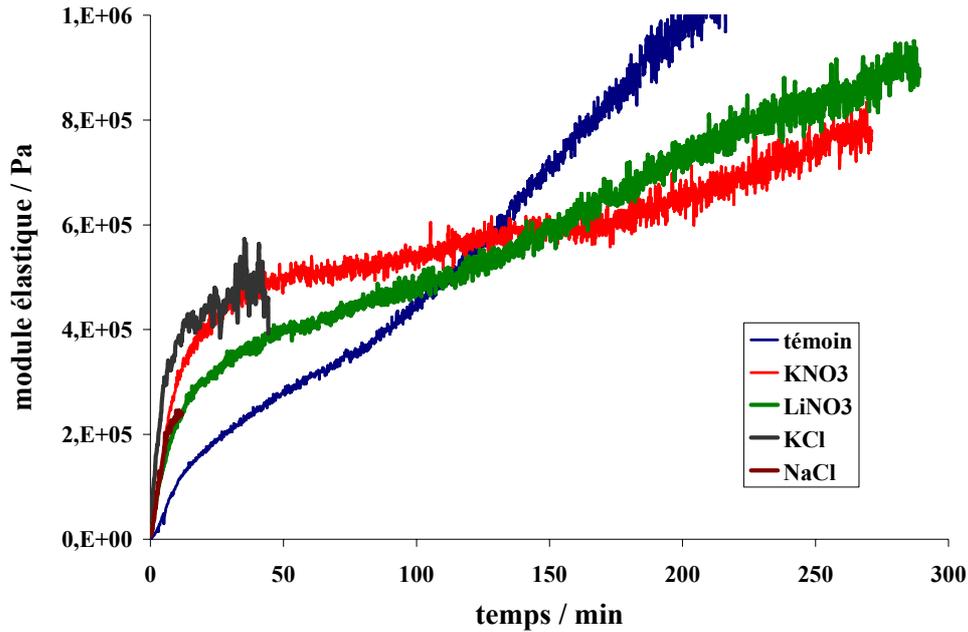


Figure 22: Evolution des modules élastiques de pâtes de ciment gâchées avec des solutions de différents sels à une concentration identique de 300 g.L^{-1} .

A noter : Dans le cas de l'hydratation avec le nitrate de potassium, les calculs de spéciation en phase liquide révèlent que le système se trouve également sursaturé par rapport à la syngénite ($\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ce sulfate double de calcium et de potassium est donc également susceptible de précipiter et de contribuer au raidissement de la pâte.

II.3. Conclusion sur l'influence des nitrates alcalins

L'hydratation des pâtes de ciment avec des solutions aussi concentrées en sels que le sont celles utilisées dans cette étude (la salinité peut atteindre 300 g.L^{-1}) est très inhabituelle. Cependant, si la rhéologie des pâtes hydratées avec des nitrates alcalins introduits dans des concentrations proches de leur solubilité est affectée par la précipitation de ces derniers, l'hydratation générale n'est pas notablement modifiée malgré les conditions 'extrêmes' utilisées. Un léger effet accélérateur du nitrate de sodium et du nitrate de potassium sur l'hydratation du ciment Portland peut simplement être signalé aux faibles concentrations en nitrates (< 1 à 2 mol.L^{-1} selon la nature du contre-ion), effet qui devient légèrement retardateur aux concentrations plus grandes. D'un point de vue plus théorique, il faut retenir que l'hydratation des phases silicate d'un ciment est fortement influencée par la présence des

I. Réactivité et cohésion du ciment Portland : influence des fortes concentrations en nitrates

phases aluminates en présence de nitrates alcalins. En effet, le silicate tricalcique pur voit son hydratation retardée en présence des nitrates alcalins utilisés alors que les phases silicate du ciment sont au contraire accélérées dans des conditions d'hydratation similaires.

Deuxième partie : Influence des ions ortho phosphate sur l'hydratation et la rhéologie des pâtes de ciment

L'étude de l'hydratation des pâtes de ciment en présence de phosphates a fait l'objet de quelques articles dans la littérature. Même si de nombreux auteurs signalent un effet retardateur des phosphates sur l'hydratation ainsi qu'une perte de propriétés mécaniques, il convient de différencier deux types d'études suivant la manière dont les phosphates sont introduits dans le système. En effet, certains auteurs ont cherché à mettre en avant l'influence de la teneur en phosphate des ciments sur leur réactivité^{46,47,48} tandis que d'autres au contraire se sont concentrés sur l'influence des ions phosphate sur l'hydratation lorsque ces derniers sont introduits sous forme dissoute dans l'eau de gâchage^{49,50,51}. Dans le premier cas, les quantités de phosphates déjà présentes dans les matières premières ou introduites au cours de la fabrication du ciment (à la flamme sous forme de farine animale par exemple) vont influencer sur la composition du ciment synthétisé en modifiant les proportions des différentes phases obtenues ; la présence de ces quantités de phosphates a donc inévitablement une incidence sur la réactivité future du matériau. Notre étude ne concernera que le second aspect pour lequel les phosphates se trouvent sous forme ionique dans la solution d'hydratation. Des études antérieures^{49,50} ont montrées que dans ces conditions, les phosphates alcalins entraînent des retards d'hydratation qui peuvent aller jusqu'à plusieurs jours suivant leur type (pyrophosphate, ortho phosphate,...) et leur dosage. D'autre part, il a également été souligné

⁴⁶ Ben-Dor, L., and Rubinsztain, Y. (1979). "The influence of phosphate on the hydration of cement minerals studied by DTA and TG." *Thermochimica Acta*, 30, 9-14.

⁴⁷ Ma, W., and Brown, P. W. (1994). "Effect of phosphate additions on the hydration of Portland cement." *Advances in Cement Research*, 21, 1-12.

⁴⁸ Nurse, W. (1952). "The Effect of Phosphate on the Constitution and Hardening of Portland Cement." *Journal of Applied Chemistry*, 2(12), 708-716.

⁴⁹ Lieber, W. (1974). "The influence of phosphates on the hydration of Portland cement." *the VI International congress on the chemistry of cement*, Moscow.

⁵⁰ Lieber, W. (1973). "L'effet des additions minérales sur la prise et le durcissement des ciments Portland." *Zement Kalk Gips*, 26(2), 75-79.

⁵¹ Cau Dit Coumes, C., and Courtois, S. (2003). "Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on hydration using response surface methodology." *Cement and Concrete Research*, 33(3), 305-316.

qu'à des concentrations très élevées (50 g.L⁻¹) le phosphate de sodium agissait comme un accélérateur de l'hydratation⁵¹ et que ce dernier pouvait conduire à une prise rapide⁵⁰.

L'objectif de ce travail a été d'éclaircir ces derniers points et de comprendre les mécanismes qui régissent ces comportements. Pour cela, nous avons déterminé l'influence des fortes concentrations en ions ortho phosphate sur l'hydratation et la rhéologie des pâtes de ciment au jeune âge. La gamme de concentrations en phosphates étudiée s'étend de 0 à 50 g.L⁻¹ ; elle correspond aux concentrations susceptibles d'être rencontrées dans les concentrats d'évaporation. Deux séries d'expériences ont été menées, l'une avec du phosphate de sodium, l'autre avec du phosphate de potassium. Les résultats obtenus à concentration en ions phosphate identique mais avec des contre-ions différents ont alors pu être comparés.

En préalable, il convient de s'intéresser à la physico-chimie des ortho phosphates de calcium en solution. En effet, la littérature regroupe un grand nombre d'articles faisant état de la très faible solubilité des composés phosphocalciques⁵². Cette introduction est nécessaire puisque le système qui nous concerne fait intervenir la dissolution d'un anhydre calcique dans des solutions concentrées en ions phosphate.

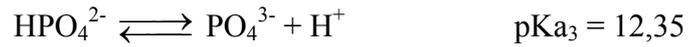
I. Physico-chimie des ortho phosphates de calcium en milieux aqueux et étude du système CaO / SiO₂ / P₂O₅ / H₂O

I.1. Chimie des ortho phosphates en solution

En solution aqueuse, les ions ortho phosphate prennent une forme plus ou moins protonée suivant l'acidité du milieu dans lequel ils se trouvent. La valeur du pH détermine la forme majoritairement présente dans la solution selon les équilibres suivants donnés pour une température de 298 K:



⁵² Elliot, J. C. (1994). *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, London.



Le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment étant généralement compris entre 12,5 et 13,5, les ions phosphate se retrouveront dans notre cas principalement sous forme d'ions PO_4^{3-} .

I.2. Calcul de spéciation des phosphates en phase liquide

Les isothermes de solubilité des principaux phosphates de calcium présentés par Chow⁵³ montre que l'hydroxylapatite (OHAp) est le composé thermodynamiquement le plus stable dans la gamme de pH d'une pâte de ciment (entre 12,5 et 13,5).

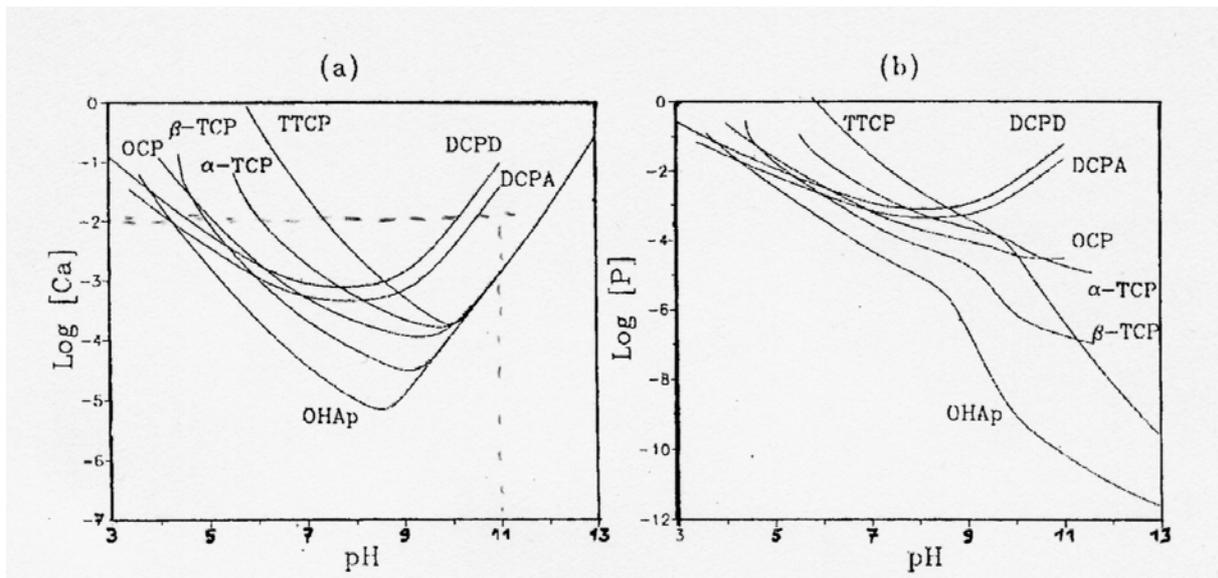


Figure 23 : Isothermes de solubilité des principaux ortho phosphates de calcium dans le système ternaire $\{\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}\}$. Les abréviations sont explicitées dans le Tableau 7.

⁵³ Chow, L. C. (1991). "Development of Self-Setting Calcium Phosphate Cements." *Journal of Japan Ceramic Society*, 99(10), 954-964.

Nom	Abréviation	Formule
Phosphate octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$
Phosphate tricalcique	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Phosphate tétracalcique monoxyde	TTCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
Dicalcium phosphate dihydrate	DCPD	$\text{CaHPO}_4,2\text{H}_2\text{O}$
Dicalcium phosphate anhydre	DCPA	CaHPO_4
hydroxylapatite	OHAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Tableau 7 : principaux phosphates de calcium

La solubilité des phosphates de calcium étant très faible, nous avons déterminé avec le programme de spéciation PHREEQC la quantité de silicate de calcium qu'il est nécessaire de dissoudre pour que l'hydroxylapatite précipite selon l'équation suivante :



Le programme de spéciation PHREEQC⁵⁴ (pH Redox EQUilibrium Equation) permet à partir d'une base de données regroupant un ensemble de réactions chimiques ainsi que leurs constantes d'équilibre, de rendre compte à l'équilibre thermodynamique des différentes concentrations, coefficients d'activité, indices de sursaturation d'un mélange initial solution / solution ou solution / solide. Pour cela, le programme résout un système complexe d'équations faisant intervenir la conservation de la matière, l'électroneutralité et les lois d'action de masse. Les calculs relatifs aux lois d'action de masse utilisent les équations de Debye-Hückel pour la détermination des coefficients d'activité. Ces équations, bien adaptées au milieu de faible force ionique (concentration ionique < 500 mMol), se révèlent cependant moins pertinentes aux plus grandes. La base de données utilisée au laboratoire a été enrichie

⁵⁴ Parkurst, D. L., Thorstenson, D. C., and Plummer, L. N. (1980, Revised and reprinted August, 1990). "PHREEQE, A computer program for geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96."

au fil des ans à partir de données expérimentales et d'autres tirées de la littérature. Les différentes constantes et équilibres auxquels nous avons fait appel sont reportés dans l'annexe X.

Les calculs que nous avons réalisés en rapport avec le système étudié ont été effectués en simulant le ciment par sa phase majoritaire : le silicate tricalcique. La simulation a donc consisté à déterminer la quantité de C_3S nécessaire pour être sursaturé par rapport à l'hydroxylapatite. De la même manière, l'évolution de l'indice de saturation β des C-S-H est également calculé. Pour cela nous avons simulé différentes gâchées avec des quantités croissantes de C_3S et une solution de concentration en phosphates de 50 g.L^{-1} . L'indice β est défini comme suit : $\beta = \frac{\text{produit des activités en solution}}{\text{produit de solubilité du produit}}$

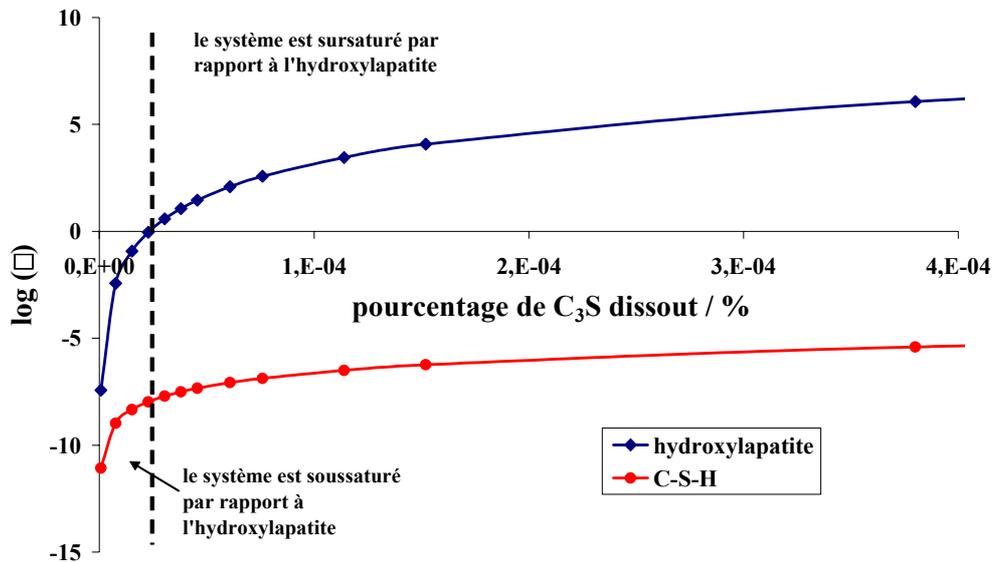


Figure 24 : Evolution des indices de saturation par rapport à l'hydroxylapatite et aux C-S-H en fonction de la quantité de C_3S dissoute lors de la simulation d'une pâte de ciment hydratée avec une solution de phosphate de sodium concentrée à 50 g.L^{-1} avec un e/c de 0,3.

La Figure 24 montre qu'en simulant des pâtes de ciment hydratées avec cette solution et un rapport e/c de 0,3, le pourcentage d'anhydre qu'il faut dissoudre pour être sursaturé par rapport à l'hydroxylapatite est de $2,3 \cdot 10^{-5}$ %. Ce pourcentage représente une partie infime de la quantité de C_3S initiale qui est susceptible de se dissoudre très rapidement dans les conditions de l'expérience. Le système se trouve donc très rapidement thermodynamiquement

saturé par rapport à ce phosphate de calcium qui sera donc susceptible de précipiter. De plus, il est très clair sur la Figure 24 que la sursaturation par rapport à l'hydroxylapatite est atteinte bien avant celle de C-S-H, ce qui indique que l'hydroxylapatite est susceptible de précipiter avant les C-S-H.

I.3. Etude expérimentale du système $\text{CaO} / \text{SiO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5 / \text{H}_2\text{O}$

Une étude expérimentale du système $\text{CaO} / \text{SiO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5 / \text{H}_2\text{O}$ a été entreprise. En effet, compte tenu du fait que les C-S-H formés lors de l'hydratation du ciment sont aussi des produits très peu solubles et que les phosphates de calcium possèdent également des solubilités très faibles, il nous a paru nécessaire d'étudier plus en détail ce système afin d'identifier les produits les plus susceptibles de précipiter. Pour cela, des mélanges de chaux, silice et solutions phosphatées ont été effectués, filtrés et les produits de réaction analysés à différentes échéances (10 jours ou 1 heure). Les mélanges ont été préparés de telle sorte que le système se trouve sursaturé à la fois par rapport aux C-S-H et à l'hydroxylapatite.

Préparation et analyse des mélanges :

Des solutions de 250 ml de concentration en phosphate de sodium 0, 5 et 10 g.L^{-1} ont été préparées. A chacune des solutions ont respectivement été ajoutés 2,27 g de chaux (CaO) obtenue à partir de la décarbonatation de carbonate de calcium à 1000°C pendant une nuit et de 3,04 g de silice de précipitation (SiO_2). Ces quantités ont été choisies de manière à obtenir des C-S-H de rapport calcium sur silice (C/S) de 0,8 dans le cas où la solution n'est constituée que d'eau. Cette valeur correspond au rapport C/S des premiers C-S-H susceptibles d'être formés dans une pâte de ciment dans les tous premiers instants de l'hydratation. Les solutions ont été agitées à une température constante de 25°C pendant 10 jours dans trois des cas et une heure dans le dernier cas. Le solide recueilli a été filtré et rincé à l'alcool avant d'être analysé par diffraction des rayons X. L'appareil utilisé est composé d'un générateur Inel XRG 3000, d'un tube à anticathode au cuivre, d'un monochromateur à lame de quartz ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}\text{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$) et d'un compteur courbe à localisation spatiale CPS 120 (Inel). Le temps d'acquisition des diagrammes de diffraction a été fixé à 2 heures (tension : 40kV, intensité : 40 mA).

Résultats :

Les diagrammes de diffraction des différents produits filtrés sont présentés Figure 25. Pour une concentration nulle en phosphate, un diffractogramme caractéristique des C-S-H est enregistré. Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de phosphate à la solution de synthèse, on observe sur le diagramme de diffraction une diminution du principal pic caractéristique des C-S-H et une apparition suivie d'une augmentation progressive des pics caractéristiques de l'hydroxylapatite. A partir d'une concentration en phosphates de 10 g.L^{-1} , la solution contient suffisamment d'ions phosphate pour faire précipiter tout le calcium sous forme d'hydroxylapatite. La contribution due au C-S-H sur le diagramme de diffraction devient alors nulle. Ces observations montrent sans ambiguïté que l'hydroxylapatite précipite préférentiellement aux C-S-H. De plus, une expérience identique à celle conduite avec une solution de phosphate de concentration 10 g.L^{-1} conservée pendant dix jours, a été arrêtée au bout d'une heure et révèle que l'hydroxylapatite précipite et cristallise rapidement dans les conditions de l'expérience.

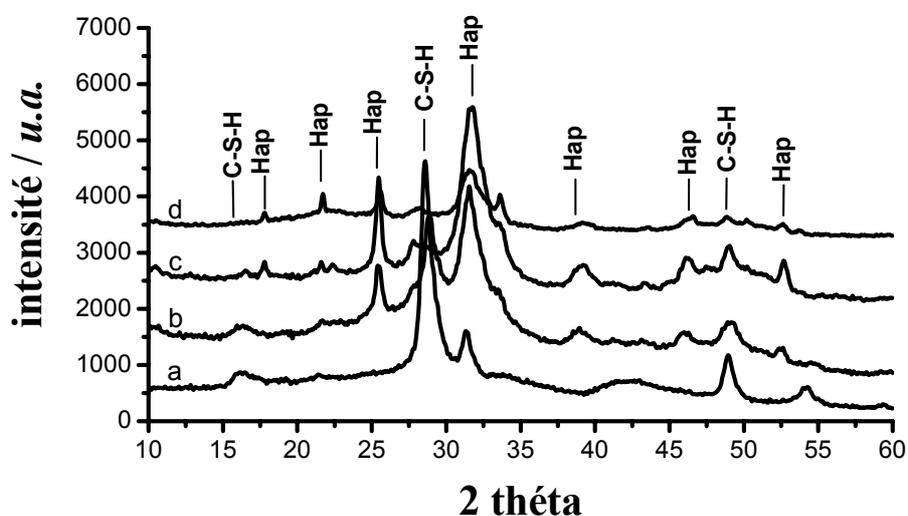


Figure 25 : Diagrammes de diffraction des produits de réaction obtenus à partir de mélanges de chaux, silice et solutions phosphatées. a : mélange de chaux et silice dans l'eau (10 jours), b : chaux, silice et solution de phosphate à 5 g.L^{-1} (10 jours), c : chaux, silice et solution de phosphate à 10 g.L^{-1} (1 heure), d : chaux, silice et solution de phosphate à 10 g.L^{-1} (10 jours). Les principales raies de diffraction des C-S-H et de l'hydroxylapatite sont indiqués.

II. Etude de l'hydratation des pâtes de ciment en présence de phosphates

II.1. Influence des phosphates sur la vitesse d'hydratation

A l'image de l'étude menée avec le nitrate de sodium et le nitrate de potassium, un suivi de l'hydratation de pâtes de ciment en fonction de la concentration en phosphates des solutions d'hydratation a été réalisé. Les chaleurs cumulées enregistrées avec le phosphate de sodium sont présentées Figure 26 et celles enregistrées avec le phosphate de potassium Figure 27. Les flux thermiques dont sont tirées ces courbes sont présentés dans l'annexe VII.

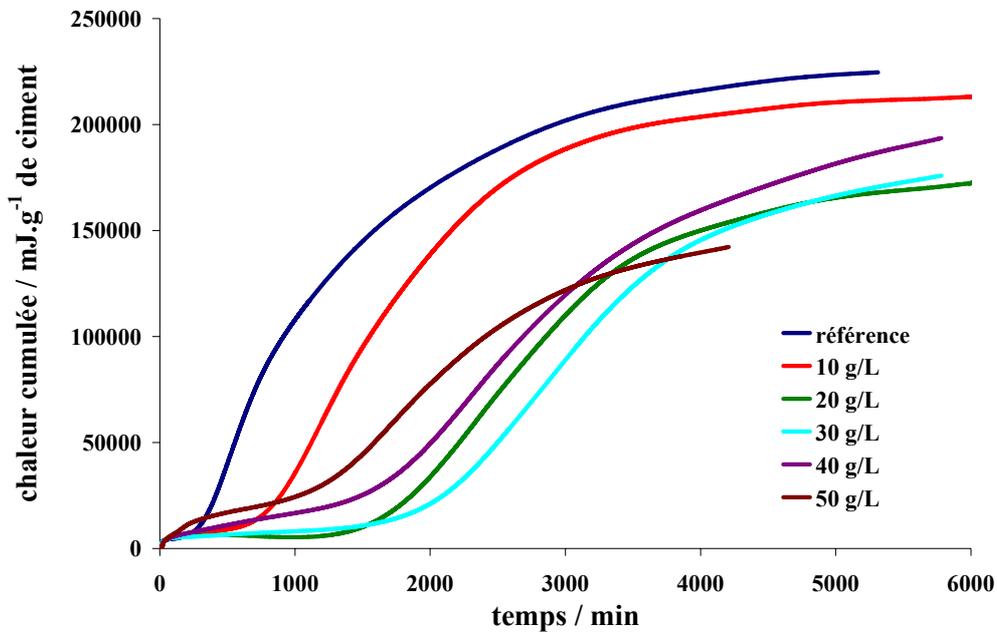


Figure 26 : Evolution des chaleurs cumulées lors de l'hydratation de pâtes de ciment avec différentes concentrations de phosphate de sodium ($e/c=0,3$).

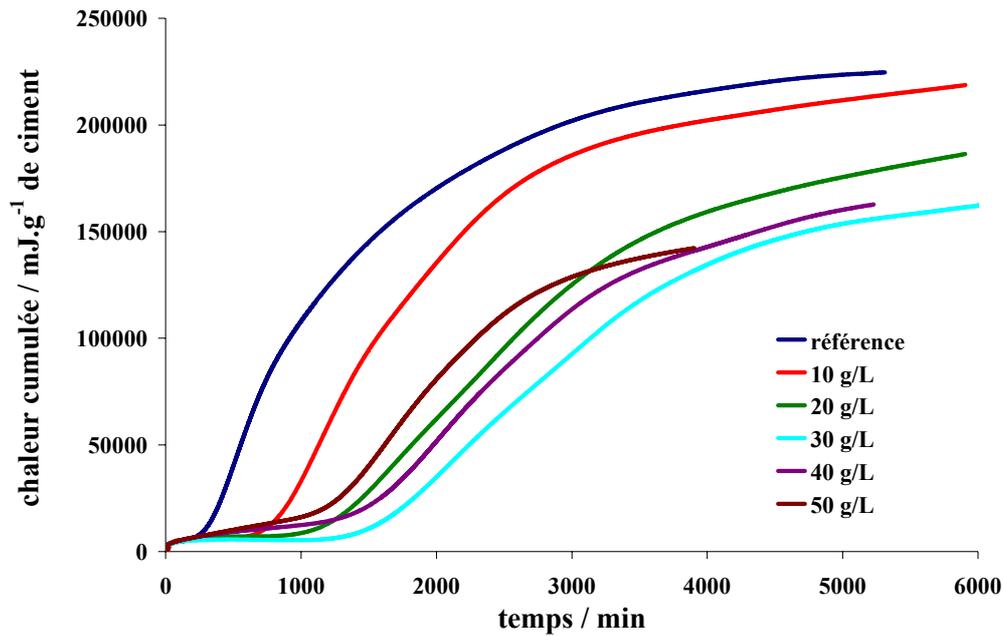


Figure 27 : Evolution des chaleurs cumulées lors de l'hydratation de pâtes de ciment avec différentes concentrations de phosphate de potassium ($e/c=0,3$).

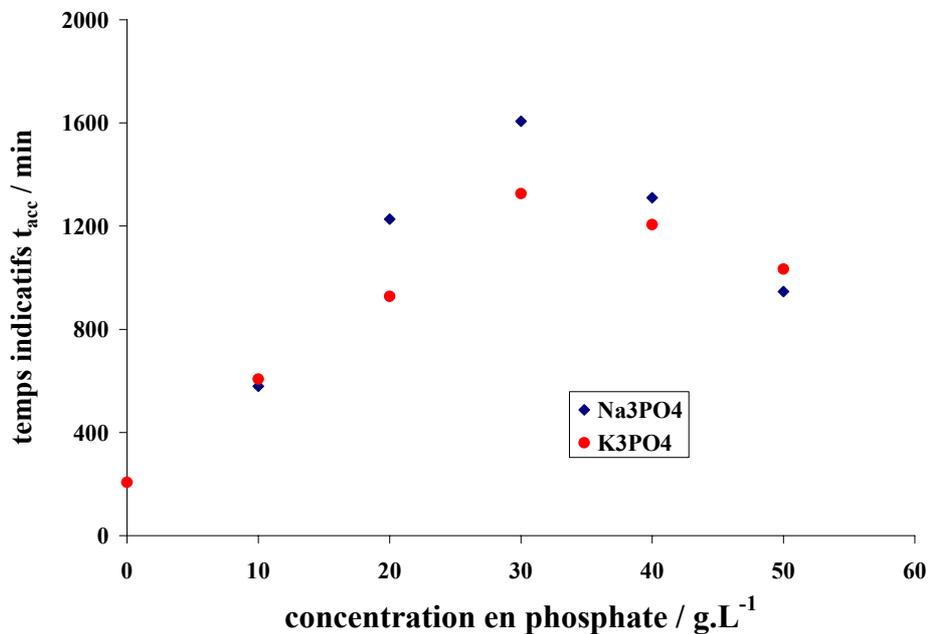


Figure 28 : Evolution des temps indicatifs t_{acc} de la réaction d'hydratation pour des pâtes de ciment hydratées avec des concentrations en phosphate de sodium (et potassium) variant de 0 à 50 g.L⁻¹ ($e/c=0,3$).

Les différentes évolutions ont été comparées à partir des mêmes temps indicatifs t_{acc} que ceux définis lors de l'étude concernant les nitrates alcalins dans la partie précédente. L'évolution en fonction de la concentration en phosphates des temps t_{acc} représentatifs de l'accélération de l'hydratation (Figure 28) montre que, quel que soit le phosphate utilisé (sodium ou potassium), un retard à l'accélération de l'hydratation des pâtes de ciment est observé.

Les retards évoluent de façon non monotone avec la concentration en phosphates. Ils augmentent proportionnellement à la concentration en phosphates jusqu'à une valeur proche de 30 g.L^{-1} . A partir de cette concentration, une inversion de comportement apparaît : le retard à l'accélération de l'hydratation diminue et ce également de manière linéaire. D'autre part, on remarque que pour une même concentration en phosphates, le retard change suivant que l'on associe au phosphate l'ion potassium ou l'ion sodium. En présence de ce dernier, les retards mesurés peuvent être jusqu'à 30 % supérieurs à ceux obtenus avec l'ion potassium. Cette remarque suggère que le contre ion associé au phosphate a une influence sur le système en présence de phosphate. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce manuscrit.

II.2. Influence sur le mode de croissance des C-S-H

Les chaleurs cumulées en début de coalescence des hydrates enregistrées lors de l'hydratation des pâtes de ciment avec différentes concentrations de phosphate de sodium ou de potassium ont été comparées. Rappelons qu'une plus grande quantité de chaleur libérée en début de coalescence indique qu'une plus grande quantité d'hydrates a précipité et donc que le rapport de la vitesse de croissance parallèle sur la vitesse de croissance perpendiculaire de ces derniers est plutôt défavorisé par rapport à l'échantillon de référence. C'est ce que nous observons dans le cas de l'hydratation avec le phosphate de potassium où les chaleurs cumulées en début de coalescence sont plus importantes que pour l'échantillon de référence (Figure 29). L'hydratation en présence de phosphate de sodium conduit à des chaleurs cumulées inférieures à celles déterminées avec le phosphate de potassium et de l'ordre de grandeur de celle de l'échantillon référence. Nous observons donc ici une différence de mode de croissance des hydrates due à la différence de contre-ion des phosphates. De plus, nous remarquons que l'évolution des chaleurs cumulées ne semble pas être monotone dans les deux cas étudiés et que la discontinuité, dans un cas comme dans l'autre intervient pour des

concentrations en phosphates identiques à celles où nous observons l'inversion des retards (30g.L^{-1}).

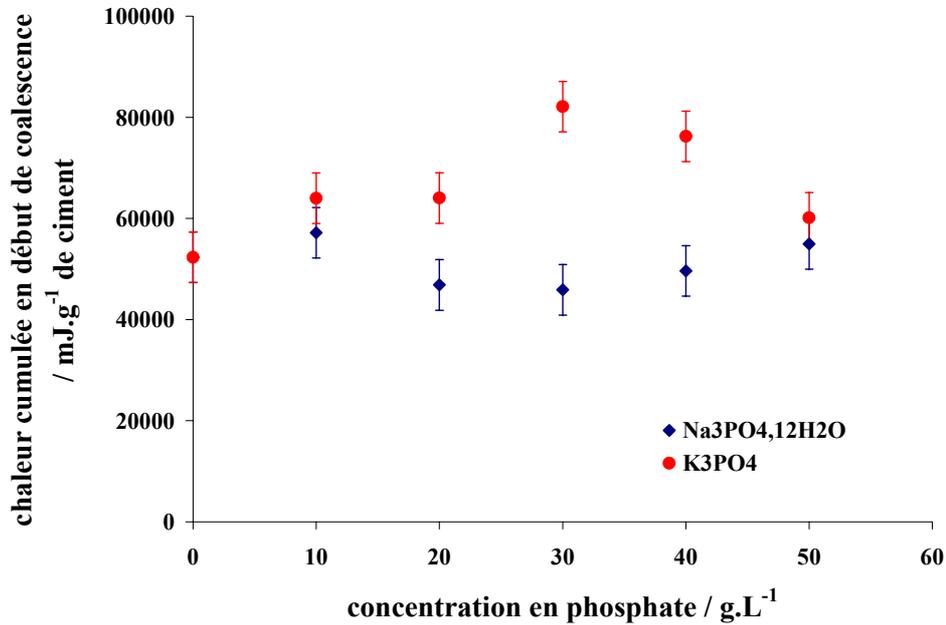


Figure 29 : Evolution de la chaleur cumulée totale au moment où les C-S-H commencent à coalescer enregistrée au cours de l'hydratation de pâtes de ciment hydratées avec différentes concentrations en phosphate de sodium ou en phosphate de potassium.

Nous avons superposé ces résultats avec ceux obtenus lors de l'hydratation des pâtes de ciment en présence de nitrate de sodium ou de potassium en prenant la concentration molaire en alcalins comme axe des abscisses (Figure 30).

Dans les deux cas où le phosphate et le nitrate sont associés au contre-ion sodium, le rapport vitesse de croissance parallèle sur vitesse de croissance perpendiculaire est défavorisé en comparaison aux deux cas où le phosphate et le nitrate sont associés au contre-ion potassium.

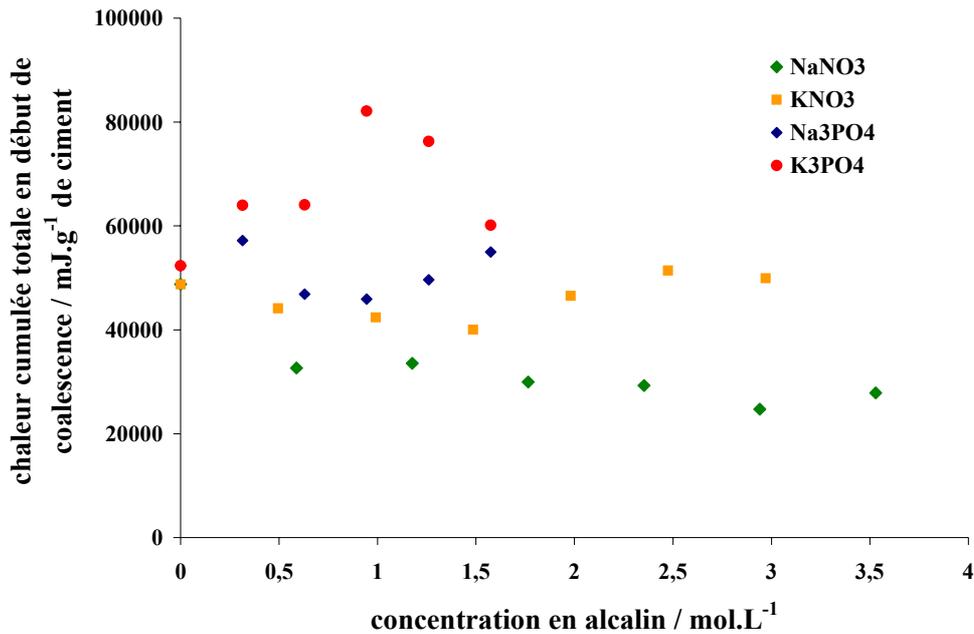


Figure 30 : Evolution de la chaleur cumulée totale au moment où les C-S-H commencent à coalescer en fonction de la concentration en alcalins des solutions de gâchage. Etude de l'hydratation de pâtes de ciment hydratées avec différentes concentrations en phosphate de sodium, phosphate de potassium, nitrate de sodium ou nitrate de potassium.

III. Etude de la rhéologie des pâtes de ciment en présence de phosphates

III.1. Evolution des modules élastiques au jeune âge

Pour rendre compte de la cohésion des pâtes de ciment hydratées en présence de concentrations croissantes de phosphates (entre 0 et 50 g.L⁻¹), nous avons suivi l'évolution de leurs modules élastiques au jeune âge par rhéométrie dynamique. La Figure 31 et la Figure 32 présentent ces différentes évolutions avec le phosphate de sodium et la Figure 33 et la Figure 34 font de même pour le phosphate de potassium.

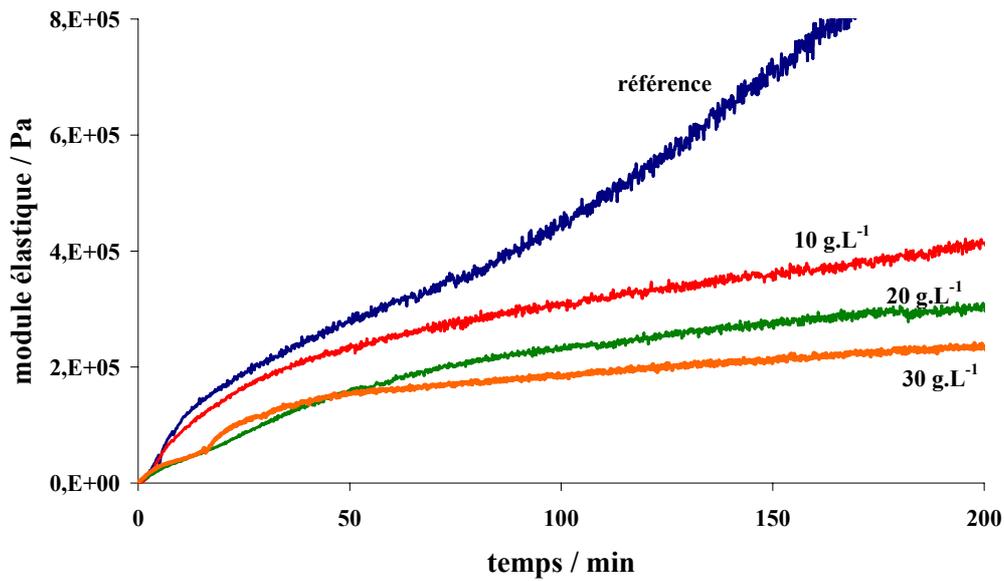


Figure 31 : Evolution des modules élastiques pour des pâtes de ciment HTS hydratées avec des solutions de phosphate de sodium dont la concentration varie de 0 à 30 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

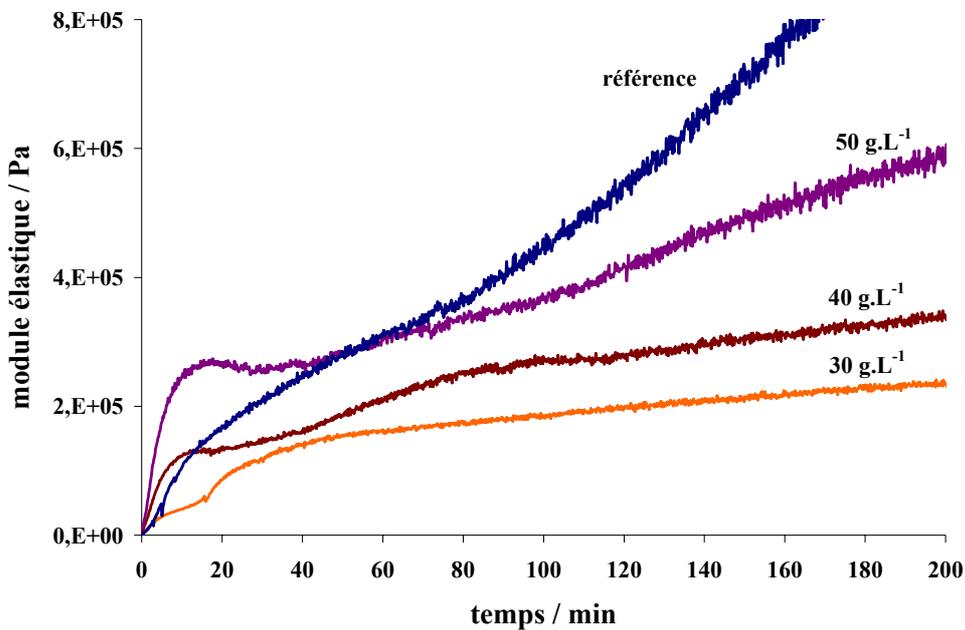


Figure 32 : Evolution des modules élastiques pour des pâtes de ciment HTS hydratées avec des solutions de phosphate de sodium dont la concentration varie de 30 à 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

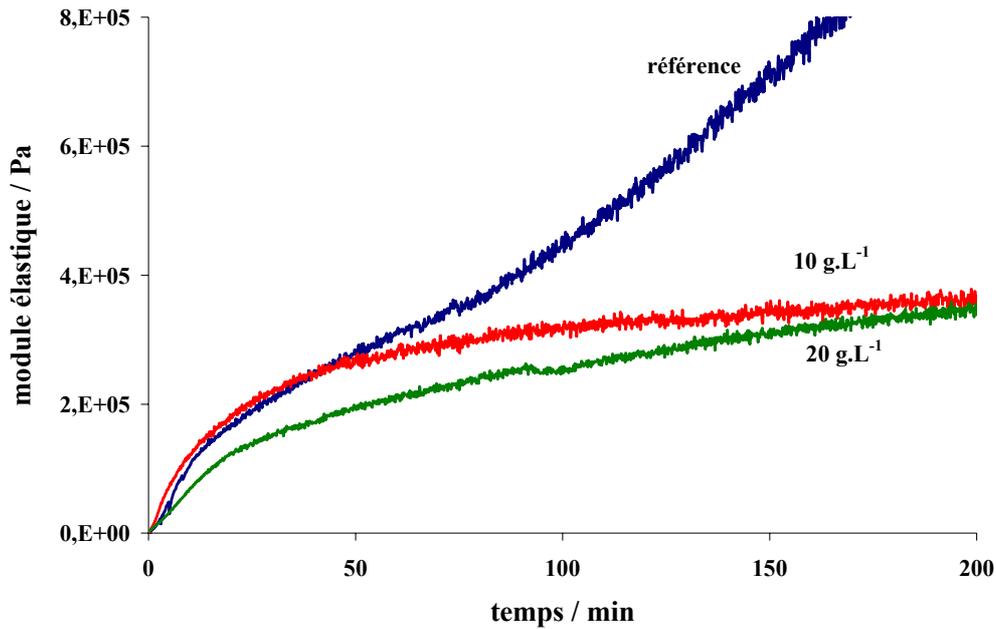


Figure 33 : Evolution des modules élastiques pour des pâtes de ciment HTS hydratées avec des solutions de phosphate de potassium dont la concentration varie de 0 à 20 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

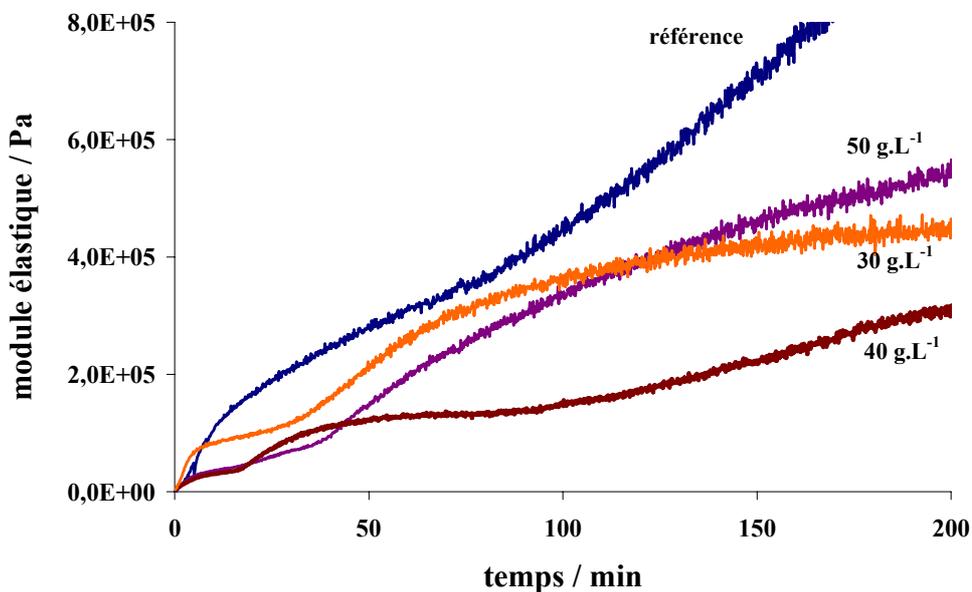


Figure 34 : Evolution des modules élastiques pour des pâtes de ciment HTS hydratées avec des solutions de phosphate de potassium dont la concentration varie de 30 à 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

L'analyse des courbes de rhéologie des pâtes hydratées dans les conditions décrites précédemment a permis de mettre en évidence les deux comportements caractéristiques suivants:

- Une augmentation rapide des modules élastiques des pâtes de ciment est observée dès les premières minutes suivant le gâchage pour des concentrations en phosphate supérieures à 30 g.L^{-1} dans le cas de l'hydratation en présence de phosphate de sodium. Cette augmentation rapide est suivie d'une période où les modules élastiques évoluent peu avant qu'ils ne réaugmentent. Dans le cas du phosphate de potassium, nous ne retrouvons pas cette augmentation rapide des modules élastiques hormis pour la concentration 30 g.L^{-1} . Néanmoins, l'apparition d'un phénomène, dans cette gamme de concentration, est quand même identifié.
- L'augmentation de la cohésion est ralentie de manière non monotone avec l'augmentation de la concentration en phosphate pour les deux phosphates utilisés. Nous jugerons cette évolution à partir des modules élastiques relevés sur chacune des courbes à un temps de 100 minutes, temps suffisamment long pour s'affranchir des phénomènes initiaux observés en début d'expérience avec les deux phosphates différents.

1^{er} comportement caractéristique :

Le premier comportement met en évidence une augmentation rapide des modules élastiques de la pâte dans les premières minutes suivant le gâchage pour des concentrations en phosphate supérieures à 30 g.L^{-1} avec le phosphate de sodium. Cette augmentation est d'autant plus importante que la solution d'hydratation est plus concentrée en phosphates. La Figure 35 met en évidence une proportionnalité entre l'intensité de cette augmentation et la concentration en phosphates introduite. Au terme de cette augmentation, le module élastique garde une valeur quasi constante pendant une durée qui s'allonge quand la concentration en phosphates augmente.

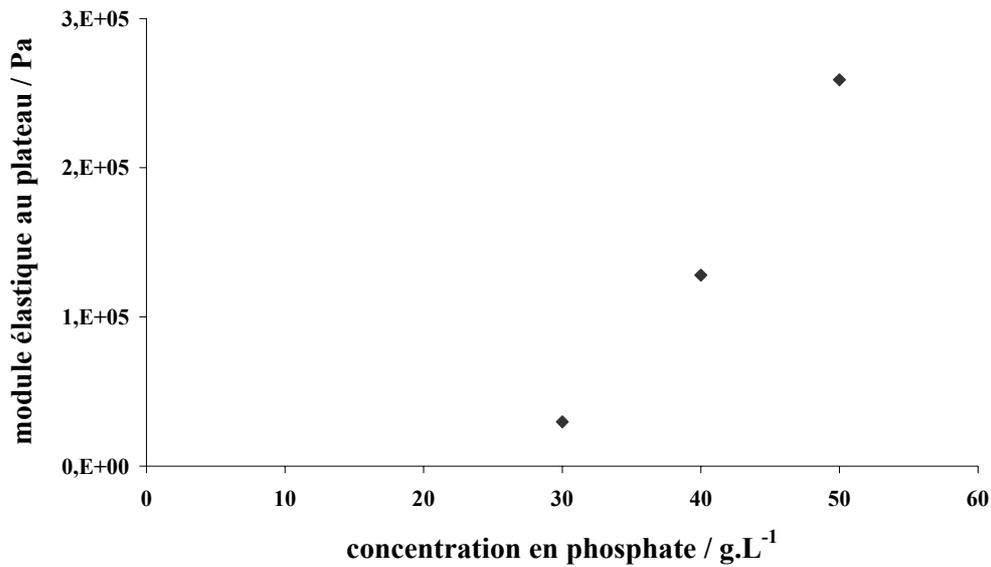


Figure 35 : Evolution des modules élastiques relevés après la brutale augmentation initiale. Seules les pâtes hydratées avec des concentrations en phosphates à partir de 30 g.L⁻¹ sont concernées.

Intuitivement, le lecteur fera ici un parallèle direct avec le comportement rhéologique observé dans la partie précédente avec le nitrate de potassium aux fortes concentrations pour expliquer ce raidissement prématurée des pâtes de ciment. Ceci ne semble pourtant pas être le cas ici. En effet, bien que l'écart entre les quantités de phosphate de sodium utilisées (120 g.L⁻¹ de Na₃PO₄.12H₂O pour une concentration en phosphate de 30 g.L⁻¹, 160 g.L⁻¹ pour 40 g.L⁻¹ et 200 g.L⁻¹ pour 50 g.L⁻¹) et sa solubilité (413 g.L⁻¹) (Tableau 8) puisse paraître assez faible, les phosphates présents initialement en solution semblent plus prompts à perturber l'hydratation du ciment (des retards à l'accélération de l'hydratation sont observés) qu'à précipiter sous forme de phosphate de sodium.

Compte tenu de la faible solubilité des phosphates de calcium, l'hypothèse de la précipitation de l'un ou plusieurs d'entre eux est donc ce qu'il y a de plus probable pour expliquer ce comportement.

produit	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	K ₃ PO ₄
Solubilité / g.L ⁻¹	413 ²⁵	900 ²⁰

Tableau 8 : Solubilité des différents phosphates utilisés lors de cette étude. La solubilité à 25°C du Na₃PO₄.12H₂O a été déterminé à l'aide de plusieurs valeurs issues de la littérature à différentes températures (voir annexe VI).

D'autre part, une différence de comportement rhéologique entre le phosphate de sodium et le phosphate de potassium aux fortes concentrations en phosphate (> 20 g.L⁻¹) est clairement observée dans les premiers instants suivant le gâchage. L'augmentation des modules élastiques est très prononcée dans le cas de l'hydratation avec le phosphate de sodium alors qu'avec dans le cas du phosphate de potassium, un phénomène est également observé mais ne correspond pas à une augmentation brutale de module, ce qui suggère que ce phénomène est de nature différente. Ces observations sont à mettre en parallèle avec l'évolution des flux thermiques enregistrés par microcalorimétrie (Figure 36 et Figure 37). En effet, sur ces deux figures il est possible de mettre en évidence une différence dans l'évolution des flux suivant le sel de phosphate utilisé. En présence de phosphate de sodium, une composante exothermique est observée pour une concentration en phosphate de 50 g.L⁻¹, composante qui n'est pas observée en présence de phosphate de potassium. La présence de cette composante dans un cas et pas dans l'autre, pourrait donc être liée à la différence de comportement rhéologique précédemment observée. Nous discuterons des hypothèses qui peuvent être émises pour expliquer ces différences dans la discussion en fin de partie.

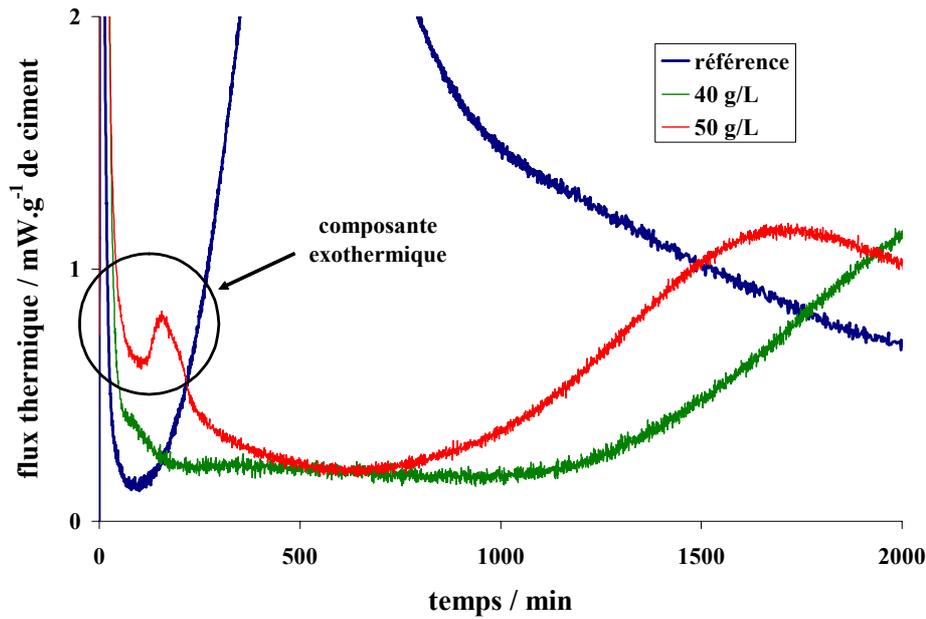


Figure 36: Evolution des flux thermiques en début de réaction pour les pâtes hydratées avec de l'eau uniquement et avec des concentrations en phosphate de sodium de 40 et 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

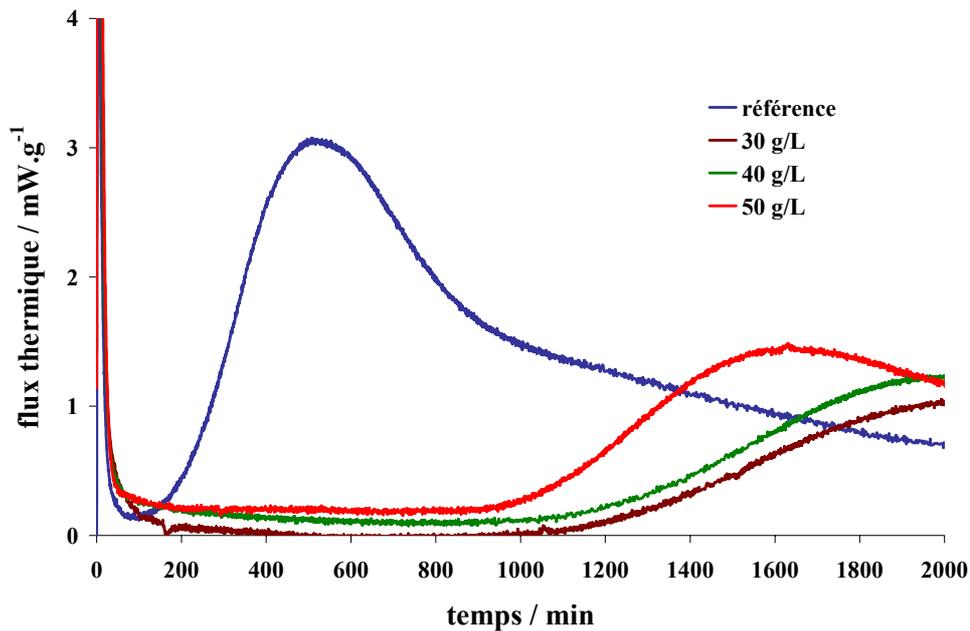


Figure 37 : Evolution des flux thermiques en début de réaction pour les pâtes hydratées avec de l'eau uniquement et avec des concentrations en phosphate de potassium de 30, 40 et 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

2^{ème} comportement caractéristique :

Le second comportement concerne l'évolution de la cohésion des pâtes de ciment en fonction de la concentration en phosphate des solutions d'hydratation. L'étude au cours du temps de la rhéologie des pâtes montre que, quelle que soit la concentration en phosphates étudiée, l'augmentation de la cohésion est ralentie. Une analyse plus précise des résultats permet de mettre en évidence une inversion dans la façon dont est ralentie l'augmentation de la cohésion. On distingue alors deux gammes de concentrations en phosphate, la première entre 0 et 30 g.L⁻¹ et la seconde entre 30 et 50 g.L⁻¹.

De 0 à 30g.L⁻¹, on observe une augmentation de plus en plus lente de la cohésion lorsque la concentration en phosphate passe de 0 à 30 g.L⁻¹. A l'inverse, à partir de 30 g.L⁻¹, la cohésion réaugmente plus rapidement avec la concentration en phosphate sans jamais dépasser celle de la pâte de ciment référence. Pour illustrer ces constatations, nous avons représenté sur la Figure 38, les valeurs des modules des différentes pâtes relevées 100 minutes après le gâchage. Ce graphique permet de montrer que le ralentissement et la réaccélération de l'augmentation de la cohésion sont directement proportionnels à la concentration en phosphates. Il existe dans le cas du phosphate de potassium un point 'suspect' pour une concentration de 30 g.L⁻¹. Notre interrogation réside dans le fait d'observer dans ce cas une légère rigidification rapidement après le gâchage, rigidification qu'on ne retrouve pas pour les concentrations en phosphates supérieures. Il ne nous est pour le moment pas possible d'expliquer ce phénomène. Néanmoins, si la valeur du module élastique à 100 minutes peut poser question, l'extrapolation de l'évolution de cette courbe sur une durée plus longue semble montrer qu'elle est susceptible d'être rapidement dépassée par la courbe obtenue pour la concentration 40 g.L⁻¹ (Figure 34). Au temps longs, on retrouverait donc l'évolution plus logique attendue d'une augmentation du module avec la concentration en phosphates.

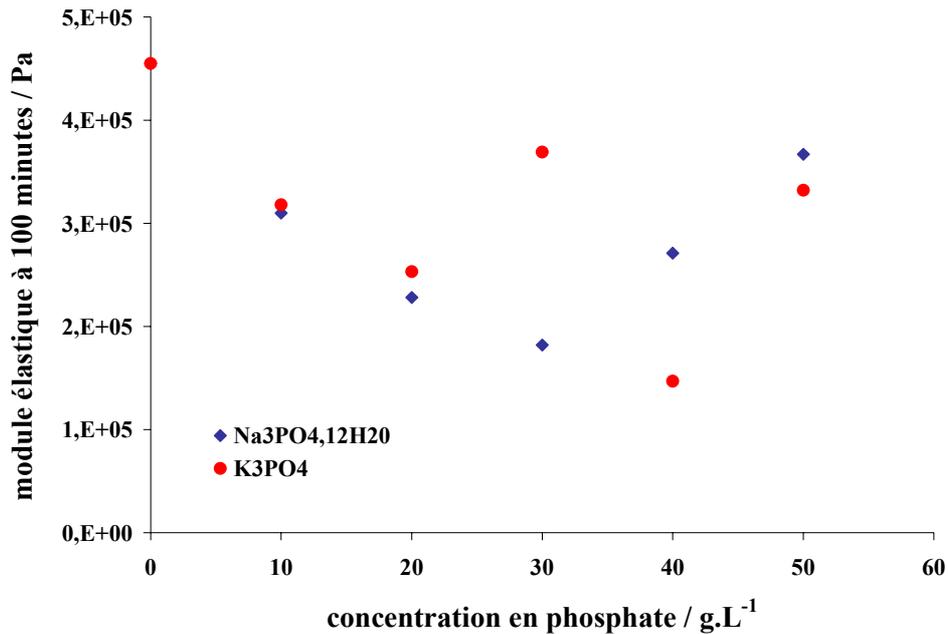


Figure 38 : Evolution des valeurs des modules élastiques relevées 100 minutes pour des pâtes de ciment hydratées avec du phosphate de sodium et du phosphate de potassium.

Compte tenu de la période de 100 minutes considérée, la contribution des C-S-H à la cohésion est encore très faible. De ce fait, l'augmentation plus lente des modules avec l'augmentation de la concentration en phosphate (jusqu'à 30 g.L⁻¹) témoigne plutôt d'une diminution croissantes des forces attractives entre les particules avec l'augmentation de la concentration en phosphates. Rappelons toutefois que nous sommes dans le cas d'une pâte de ciment, où contrairement à la pâte de silicate tricalcique tous les phénomènes rhéologiques ne sont pas identifiés. Pour les concentrations supérieures à 30 g.L⁻¹, les module élastiques réaugmentent avec la concentration en phosphates, nous expliquons ce phénomène par l'apparition du phosphate de calcium que nous supposons précipiter. Toutefois, une structuration différente de la pâte liée à la présence des ions ortho phosphate et du précipité de phosphate de calcium n'est également pas à exclure.

III.2. Mise en évidence d'une rigidification prématurée par précipitation d'un phosphate de calcium

Au paragraphe précédent, nous avons mis en évidence une brusque augmentation des propriétés mécaniques immédiatement après le gâchage pour des pâtes de ciment hydratées

avec des solutions de concentration en phosphate de sodium supérieures à 20 g.L^{-1} . Compte tenu des calculs de spéciation des phosphates en phase liquide en présence de la phase majoritaire du ciment, le silicate tricalcique (cf. paragraphe III.1.b), ce phénomène laisse très fortement présumer une précipitation rapide d'un phosphate de calcium en début de réaction.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le comportement rhéologique d'un système modèle dans lequel nous avons fait précipiter des quantités croissantes d'un phosphate de calcium. Ce système modèle a été préparé à partir de 3 grammes de chaux (CaO) obtenu par décarbonatation de carbonate de calcium pendant une nuit à 1000°C , de 14 ml de solution de concentration croissante en phosphate de sodium et de 26 grammes de silice non réactive en guise de matrice. Ces proportions ont été choisies pour représenter le plus fidèlement possible le système ciment / phosphate étudié. Pour cela, la quantité de phosphate introduite dans le modèle est du même ordre de grandeur que celle introduite dans les pâtes de ciment. Seule la quantité d'eau utilisée est supérieure à celle du système ciment / solution de phosphate, dans le but d'assurer une fluidité suffisante pour la mesure de modules élastiques. Les particules de silice non réactives sont destinées à simuler les particules de ciment, leur granularité a donc été choisie en rapport.

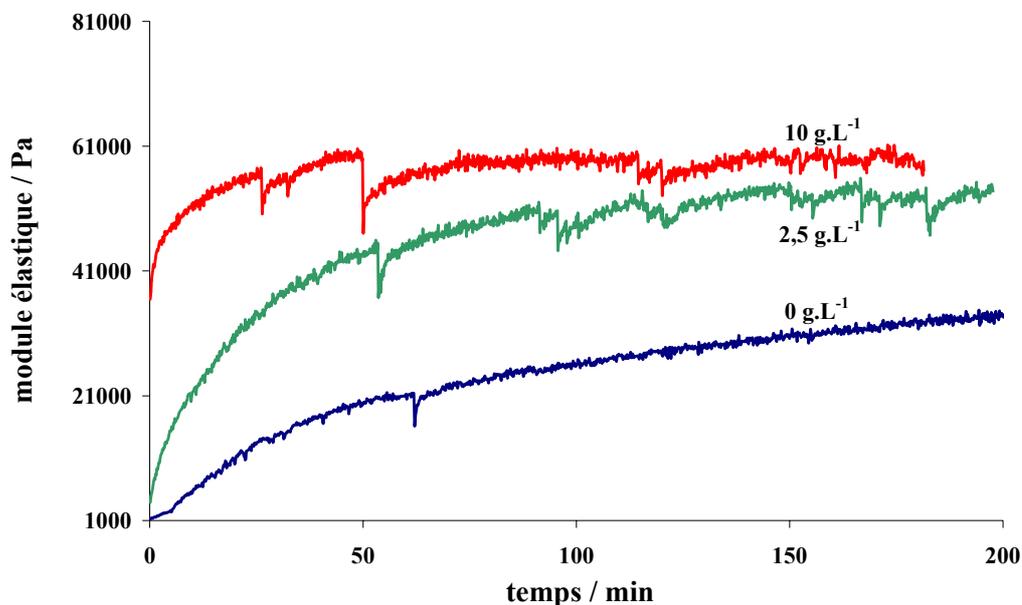


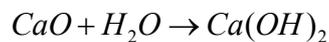
Figure 39 : Evolution des modules élastiques de mélanges de chaux, solution de phosphate de sodium de différentes concentrations ($0 ; 2,5 ; 10 \text{ g.L}^{-1}$) et de silice non réactive jouant le rôle de matrice.

Le calcul des quantités d'hydroxylapatite susceptibles de précipiter dans ces conditions a été réalisé à partir du logiciel PHREEQC. Il montre bien qu'une augmentation de la concentration en phosphate provoque une précipitation plus importante de ce composé phosphocalcique (Tableau 9).

Concentration en phosphate de sodium / g.L ⁻¹	Quantité d'hydroxylapatite précipitée / mol
2,5	1,21.10 ⁻⁴
10	4,92.10 ⁻⁴

Tableau 9 : Calcul des quantités d'hydroxylapatite supposées précipitées en fonction de la concentration en phosphates utilisée. Les calculs ont été effectués avec le logiciel PHREEQC pour des systèmes contenant 3 grammes de chaux et 14 ml de solutions de phosphate de sodium.

Les résultats des suivis rhéologiques effectués sur les différents mélanges sont présentés sur la Figure 39. Dans le cas où l'hydratation de la chaux est réalisée dans l'eau uniquement, l'augmentation de la cohésion n'est due qu'à la coagulation des particules lors des premiers instants et à la précipitation d'hydroxyde de calcium par la suite et suivant la réaction suivante:



Lorsque le système est gâché avec des solutions de concentration croissante en phosphate de sodium, une augmentation rapide des modules élastiques est observée. Nous supposons fortement que cette augmentation des propriétés rhéologiques soit liée à la précipitation croissante d'un phosphate de calcium en début de réaction ; phosphate de calcium qui pourrait être l'hydroxylapatite. En effet, il est probable qu'à l'image de la cohésion apportée par la précipitation de C-S-H dans les pâtes de ciment, la précipitation d'un phosphate de calcium, jouant un rôle similaire, puisse reproduire des effets cohésifs voisins de ceux des C-S-H. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que les phosphates de calcium sont bien connus du milieu médical pour être à la base des ciments apatitiques utilisés comme matériau

biologiquement compatible pour les réparations dentaire et osseuse^{55,56}. Le produit final d'hydratation de ces ciments est toujours l'hydroxylapatite.

IV. Suivi des concentrations au cours de l'hydratation de silicate tricalcique en présence de phosphate de sodium et de phosphate de potassium

Dans la partie qui va suivre, nous nous attacherons à expliquer l'évolution non monotone des retards d'hydratation ainsi que la rigidification prématurée des pâtes mise en évidence par rhéométrie dynamique. Pour cela, plusieurs séries d'expériences réalisées en suspension diluée ont été menées à l'aide d'un système simplifié du ciment : le silicate tricalcique. L'avantage du travail en suspension diluée est de permettre un suivi temporel de l'évolution des concentrations des différentes espèces présentes dans la suspension en effectuant des dosages sur des prélèvements après filtration. Cette méthode nous permettra dans un premier temps d'évaluer l'impact de la concentration en phosphates et des contre ions alcalins sur la dissolution du C_3S . Dans un deuxième temps, nous discuterons des raisons qui amènent les retards d'hydratation à diminuer au-delà d'une certaine concentration seuil en phosphate.

L'ensemble des résultats présentés ci-après a été obtenu à partir d'un montage spécialement conçu au Laboratoire pour étudier la dissolution au cours du temps de phases anhydres dans des conditions aussi différentes que variées. Une description exhaustive de cet appareillage est fournie dans l'annexe II.

⁵⁵ Brown, W. E., and Chow, L. C. (1986). "A new calcium phosphate water setting cement." *Cements research progress*, P. W. Brown, ed., Westerville, 352-379.

⁵⁶ Legros, R. Z., and Chohayeb, A. (1982). "Apatitic calcium phosphates: possible restorative materials." *Journal of Dental Research*(61), 343.

IV.1. Etude de la dissolution du silicate tricalcique à l/s=100000

Avant de commencer l'étude en suspension diluée de l'hydratation du silicate tricalcique en présence de phosphate, nous avons souhaité confirmer les résultats obtenus par Barret sur la congruence de la dissolution de ce produit (voir paragraphe I.1.a.i).

Pour cela, nous avons suivi l'évolution des concentrations en silice et en calcium lors de la dissolution pure de 2 mg de cet anhydre dans 200 ml d'eau, ce qui représente un rapport liquide sur solide de 100000. Ces conditions permettent de dissoudre l'intégralité du C₃S tout en restant très en dessous de la limite de solubilité des C-S-H. Les résultats obtenus sont présentés Figure 40. Ils montrent qu'à chaque instant la concentration en calcium en solution est trois fois plus grande que celle du silicium. L'apparition d'une mole de silice s'accompagne donc de l'apparition de trois moles de calcium (équation 1), ce qui confirme la congruence de la dissolution. Celle-ci s'arrête quand tout le solide est consommé.

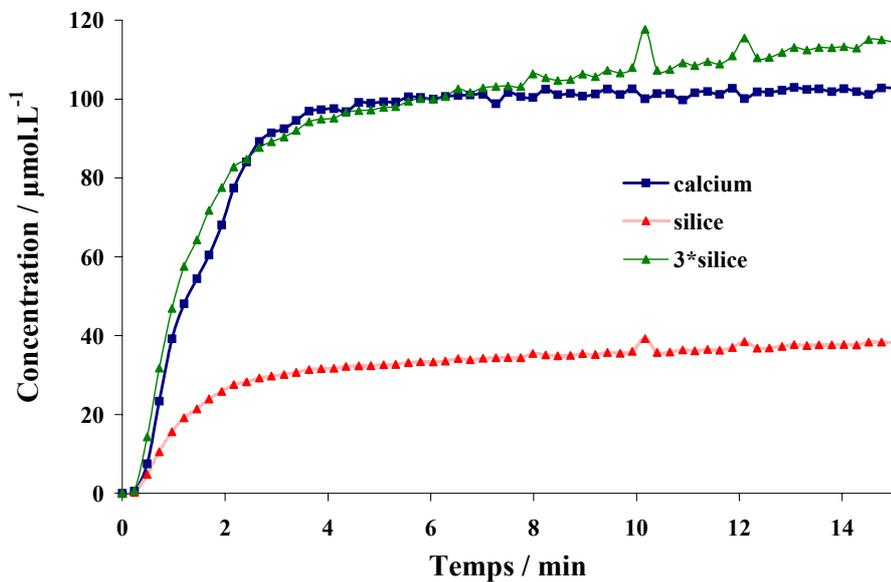
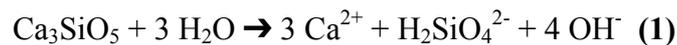


Figure 40 : Evolution des concentrations en calcium et silice lors de la dissolution de 2 mg de silicate tricalcique dans 200 ml d'eau (l/s=100000).

IV.2. Les différentes étapes de l'hydratation du C₃S dans l'eau en suspension diluée (l/s=200) : détermination des vitesses d'apparition des ions calcium et silicate

La Figure 41 présente l'évolution des concentrations en calcium et silice mesurées lors de l'hydratation de 1 gramme de silicate tricalcique dans 200 ml d'eau. Trois périodes distinctes caractérisent cette évolution :

- La 1^{ère} période indique une augmentation rapide des concentrations en calcium et en silice. Elle correspond à la dissolution pure du silicate tricalcique.
- La 2^{ème} période est marquée par un plateau de la concentration en calcium (cette période correspond au segment bc de la Figure 2), des germes de C-S-H précipitent.
- La 3^{ème} période montre une réaugmentation de la concentration en calcium et une chute de la concentration en silice. La croissance des C-S-H à la surface des particules de C₃S devient significative.

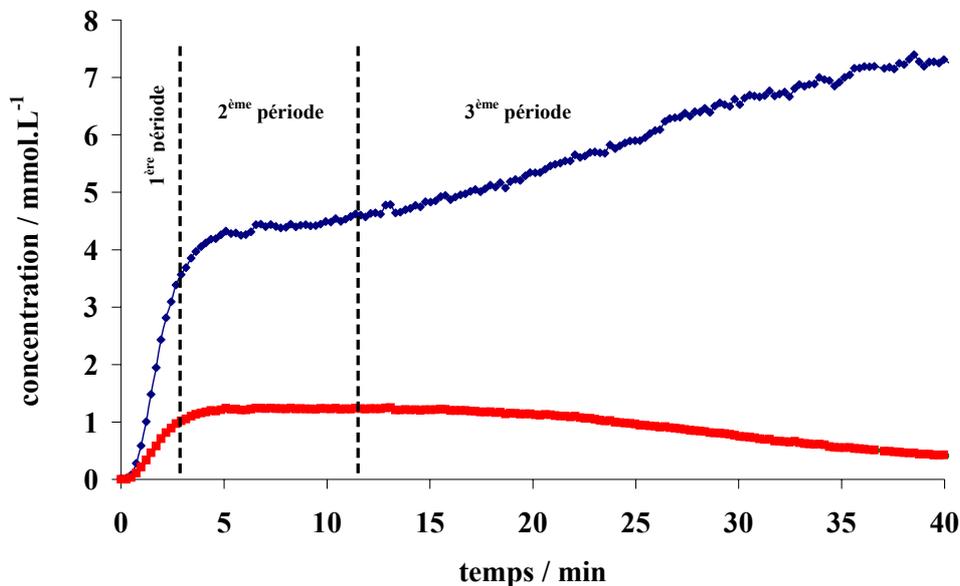


Figure 41 : Evolution des concentrations en calcium et silice lors de la dissolution de 1 gramme de silicate tricalcique dans 200 ml d'eau (l/s=200).

Contrairement à l'expérience réalisée avec un rapport liquide sur solide de 100000, dans le cas des expériences menées à un l/s de 200, l'évolution des concentrations en calcium et silice conduit rapidement à la sursaturation par rapport aux C-S-H. Le calcul des indices de sursaturation par rapport à ces hydrates montre que la solution devient sursaturée dès la première minute (Figure 42).

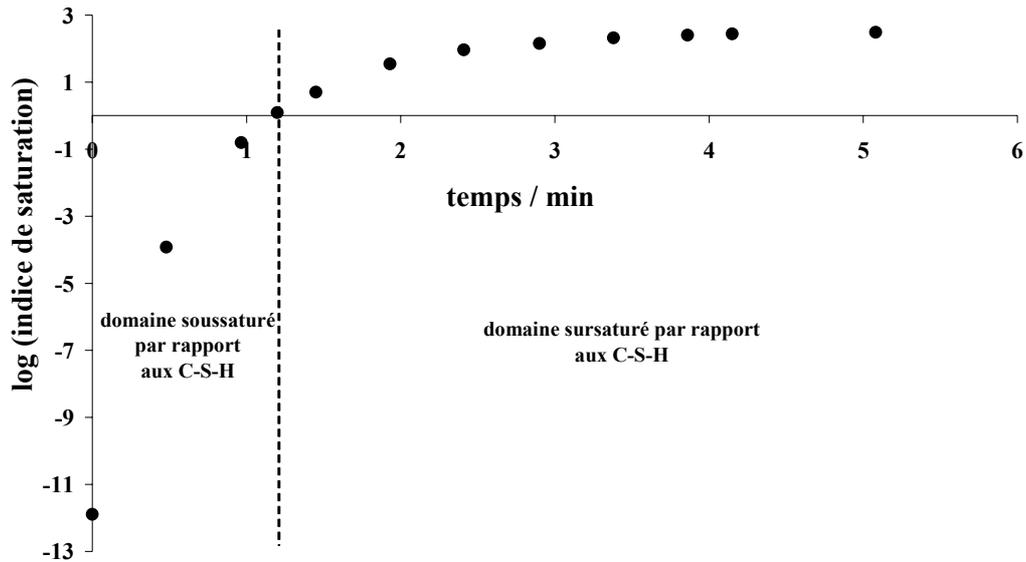


Figure 42 : Evolution au cours du temps des indices de sursaturation par rapport aux C-S-H calculés avec le logiciel PHREEQC à partir des concentrations mesurées lors de l'hydratation d'1 gramme de silicate tricalcique dans 200 ml d'eau (l/s=200).

Le laps de temps qui précède cette sursaturation correspond à la première période définie plus haut où seule la dissolution du silicate tricalcique intervient. Il devient alors possible de déterminer les valeurs des tangentes aux courbes de concentration des ions calcium et silicate qui traduisent la vitesse d'apparition de ces mêmes espèces (Figure 43). Nous pourrions ainsi par la suite comparer les vitesses d'apparition des différentes espèces en fonction des concentrations en phosphates introduites initialement. En utilisant des phosphates possédant des contre ions différents, il sera également possible de mettre en évidence l'influence éventuelle de ces derniers.

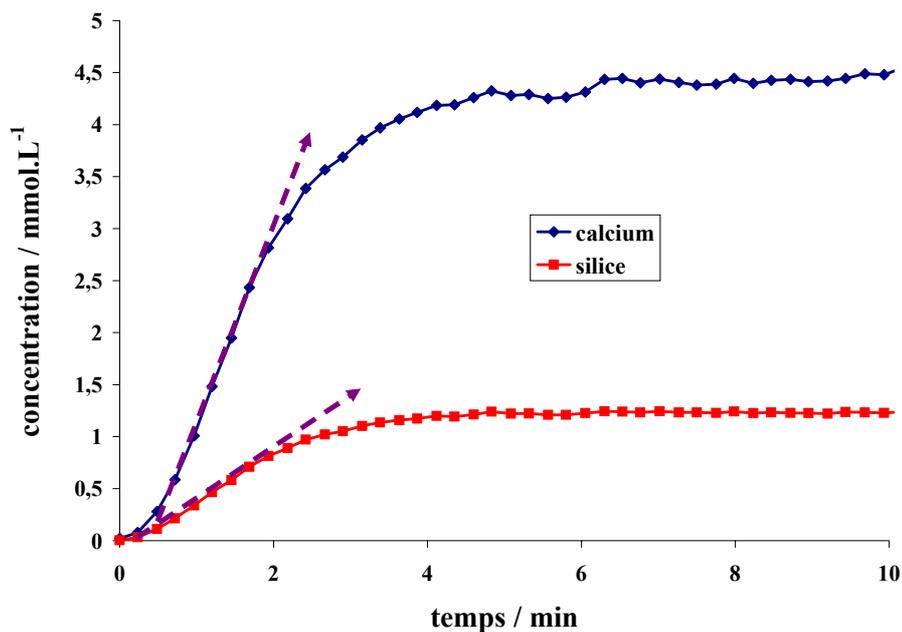


Figure 43 : Détermination des vitesses d'apparition des ions calcium et silicate à partir des valeurs des pentes initiales aux courbes de variations des concentration de ces espèces.

IV.3. Détermination des quantités de phosphate à introduire en solution

Avant de commencer l'expérimentation en suspension diluée, il nous a fallu déterminer les masses de phosphates à introduire dans les solutions d'hydratation en fonction du rapport liquide sur solide utilisé. La question était la suivante : doit-on, compte tenu du travail réalisé avec les pâtes de ciment, travailler à concentration en phosphates en solution constante ou à quantité de phosphates constante par rapport à la masse de ciment utilisée ? La réponse a été apportée par une étude préliminaire par conductimétrie de l'hydratation de ciment en suspension diluée en présence de phosphate (non présentée dans ce mémoire). Les résultats obtenus indiquent que travailler avec des concentrations identiques entraîne un apport de phosphates beaucoup trop important dans le système et qui conduit à ne précipiter uniquement que de l'hydroxylapatite. L'observation des grains recueillis en fin d'expérience par microscopie électronique à balayage (Figure 44) et leur caractérisation par diffraction des rayons X révèlent un recouvrement total des grains par l'hydroxylapatite. Nous avons donc décidé de travailler, quel que soit le rapport liquide sur solide, à quantité de phosphate

comparable par rapport une masse d'anhydre fixée. Le Tableau 10 présente les différentes quantités de phosphates utilisées en fonction des rapports liquide sur solide auxquels nous avons travaillé ainsi que les concentrations en phosphates correspondantes.

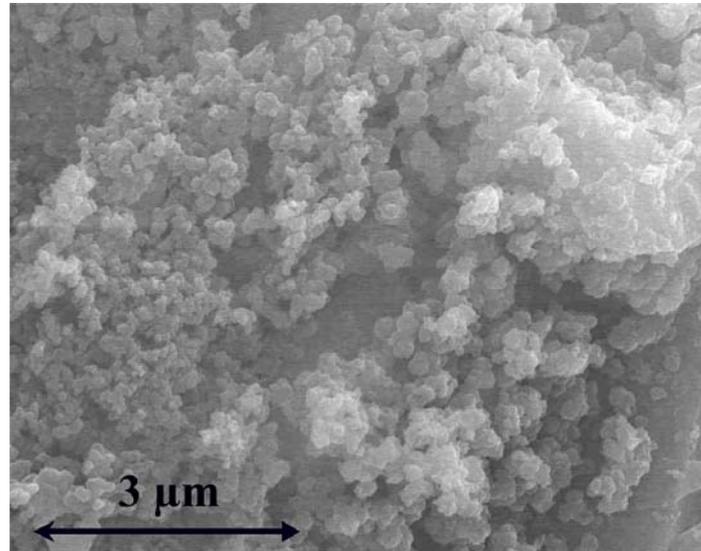


Figure 44 : Micrographie de la surface d'une particule de ciment hydratée dans une suspension de rapport l/s = 200 avec une concentration en phosphate de 3 g.L⁻¹ pendant 1300 minutes.

Concentration en phosphate en solution / g.L ⁻¹ (l/s=0,3)	Nombre de mole de phosphate / g d'anhydre	Concentration en solution / mol.L ⁻¹ (l/s=0,3)	Concentration en solution / µmol.L ⁻¹ (l/s=50)	Concentration en solution / µmol.L ⁻¹ (l/s=200)
10	3,1.10 ⁻⁵	0,105	631	155
20	6,3.10 ⁻⁵	0,210	1260	315
30	9,4.10 ⁻⁵	0,315	1880	470
40	12,6.10 ⁻⁵	0,420	2520	630
60	18,9.10 ⁻⁵	0,630	3780	945
80	25,2.10 ⁻⁵	0,840		1260

Tableau 10: Récapitulatif des différentes quantités de phosphates utilisées pour les expérimentations à différents rapports liquide sur solide et des concentrations en phosphates correspondantes.

IV.4. Evolution de la vitesse de dissolution du C₃S en présence de phosphate en suspension diluée à différents rapports liquide sur solide

Comme indiqué au paragraphe III.4.b, nous avons comparé les vitesses d'apparition des ions calcium, silicate et phosphate en solution en fonction de la concentration en phosphates initiale. Les concentrations en phosphate retenues pour les expériences réalisées avec un rapport liquide sur solide de 200 ont varié de 155 à 1260 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Les solutions d'hydratation sont préparées en dissolvant la quantité de phosphate de potassium ou de phosphate de sodium voulue dans de l'eau distillée et permutée.

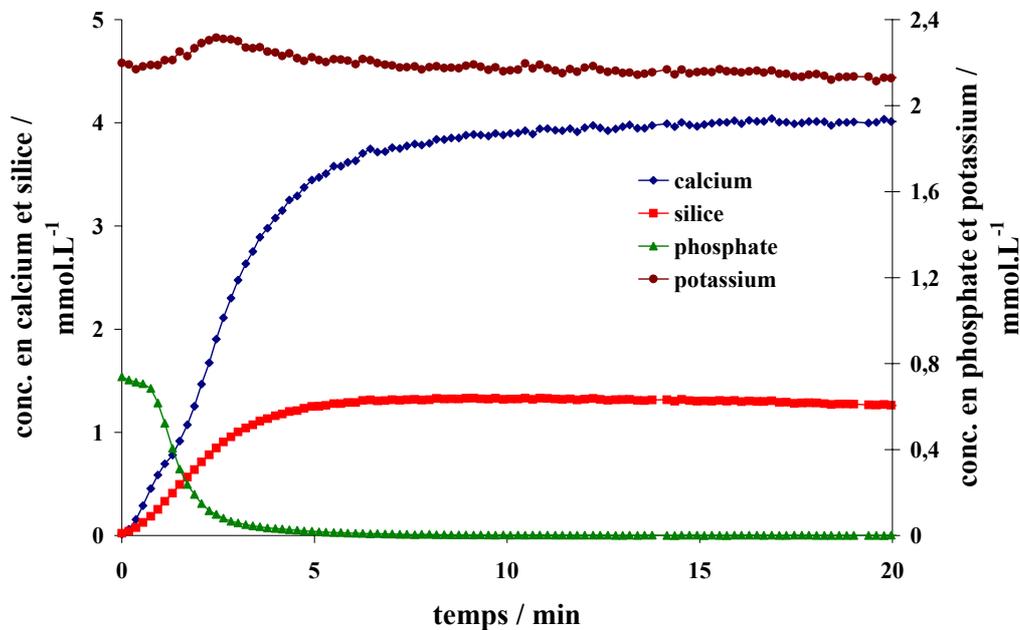


Figure 45 : Evolution des concentrations en ions calcium, silicate, potassium et phosphate au cours de l'hydratation de silicate tricalcique dans une solution de phosphate de potassium de concentration initiale $945 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($l/s=200$).

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure 45 l'évolution des concentrations en ions calcium, silicate, phosphate et potassium pour une hydratation de C₃S avec une solution de concentration initiale en phosphate de potassium de $945 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Cet exemple est représentatif de l'évolution des concentrations de ces ions dans le cas général. Il permet de rendre compte du fait que la concentration en alcalins (ici le potassium) reste quasi constante au cours du temps et que par conséquent, ces ions ne semblent pas entrer pas dans la

composition des produits de réaction. La légère 'bosse' observée dans les cinq premières minutes est attribuée aux effets de matrice qui peuvent avoir lieu lorsque l'ensemble des concentrations des éléments varie fortement comme c'est le cas dans cette période. Nous remarquons également que la concentration en phosphates chute très rapidement jusqu'à devenir nulle.

◆ Cas du phosphate de potassium à l/s=200 :

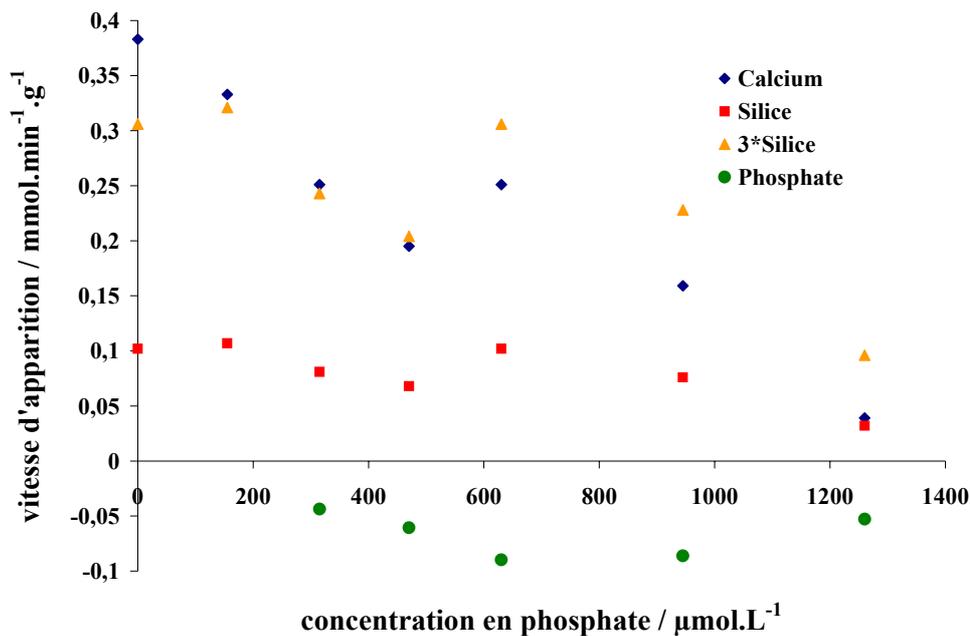


Figure 46 : Evolution des vitesses d'apparition des ions calcium, silicate et phosphate en solution en fonction de la concentration en phosphate de potassium initiale dans les solutions d'hydratation. Les points de couleur orange représentent la concentration en silice multiplié par un facteur 3 (l/s=200).

L'analyse des résultats obtenus (Figure 46) avec le phosphate de potassium montre que globalement la vitesse d'apparition des ions calcium et silicate diminue lorsque l'on augmente la concentration initiale en phosphates. Cette diminution est néanmoins marquée par une discontinuité intervenant pour une concentration en phosphate initiale d'environ 500 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il est alors intéressant de remarquer qu'avant l'apparition de cette discontinuité le rapport stoechiométrique 3:1 entre le calcium et la silice est conservé bien que la vitesse d'apparition diminue. Ce qui n'est plus le cas au-delà. En effet, pour les concentrations en phosphates initiales supérieures à 500 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, un déficit d'ion calcium est clairement mis en évidence.

Par ailleurs, la vitesse de disparition des ions phosphate augmente jusqu'à la discontinuité et diminue ensuite.

◆ Cas du phosphate de sodium à l/s=200 :

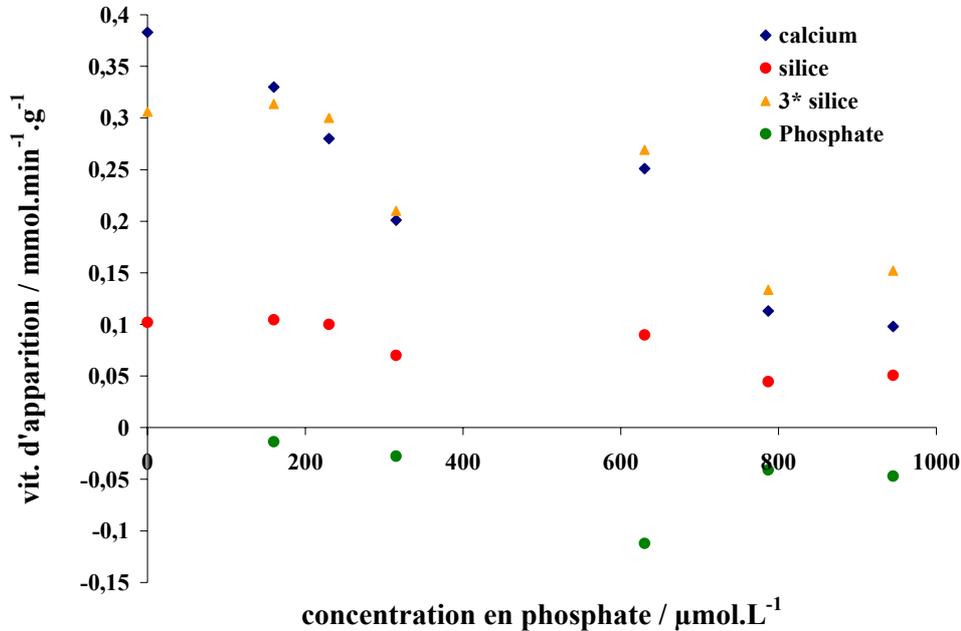


Figure 47 : Evolution des vitesses d'apparition des ions calcium, silicate et phosphate en solution en fonction de la concentration en phosphate de sodium initiale dans les solutions d'hydratation. Les points de couleur orange représentent la concentration en silice multiplié par un facteur 3 (l/s=200).

Dans le cas où les solutions d'hydratation sont préparées avec du phosphate de sodium, un comportement analogue est observé. Les vitesses d'apparition diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en phosphates et une discontinuité est également mise en évidence pour une concentration en phosphates comprise entre 400 et 500 μmol.L⁻¹. Le déficit en ions calcium se retrouve également une fois la discontinuité dépassée.

◆ Cas du phosphate de potassium à l/s=50 :

La même série d'expériences a été réalisée avec un rapport liquide sur solide de 50 avec le phosphate de potassium. Les concentrations en phosphates initiales ont été augmentées jusqu'à une valeur de 1600 μmol.L⁻¹. L'évolution des vitesses d'apparition des différentes

espèces ioniques est identique à celle observée pour un rapport liquide sur solide de 200. La discontinuité se produit cette fois pour une concentration en phosphates initiale proche de 700 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

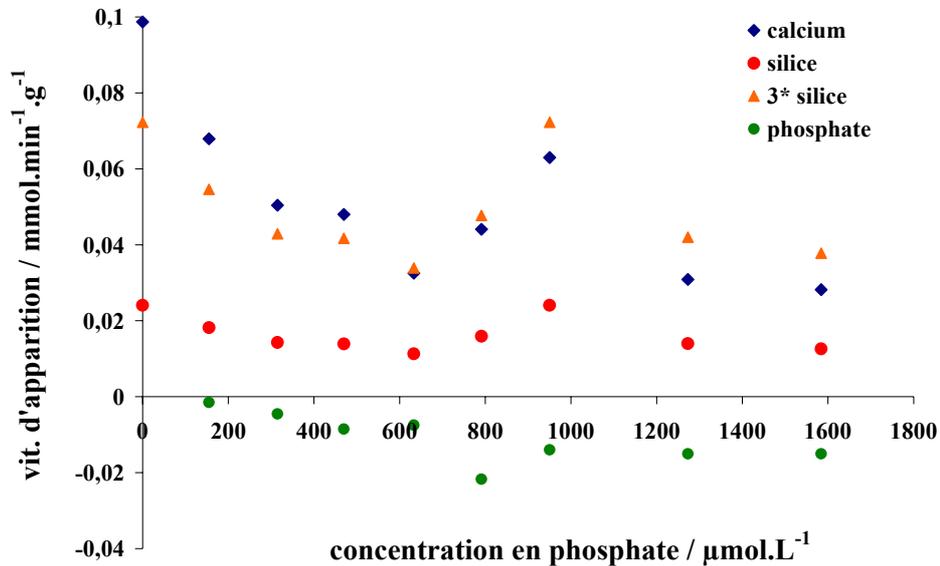


Figure 48 : Evolution des vitesses d'apparition des ions calcium, silicate et phosphate en solution en fonction de la concentration en phosphate de potassium initiale dans les solutions d'hydratation. Les points de couleur orange représentent la concentration en silice multiplié par un facteur 3 ($l/s=50$).

IV.5. Discussion sur l'influence des ions ortho phosphate sur la dissolution du silicate tricalcique

Dans cette partie, nous allons tenter de relier et d'interpréter les différents résultats obtenus à partir des différentes expériences réalisées en suspension diluée et de faire un parallèle avec ceux obtenus dans les conditions de la pâte.

◆ **Pourquoi observe-t-on une diminution de la vitesse d'apparition des ions calcium et silicate dans la suspension avec l'augmentation de la concentration initiale en phosphate?**

Quel que soit le rapport liquide sur solide de la suspension diluée (50 ou 200), nous observons, avant la discontinuité, une diminution de la vitesse d'apparition des espèces calcium et silicate dans la suspension. Ce phénomène s'accompagne d'une disparition rapide des ions phosphate de la suspension. Cette diminution est proportionnelle à l'augmentation de la concentration initiale en phosphates, ce qui indique clairement que la réaction de dissolution est ralentie par la présence initiale croissante des ions phosphate dans la suspension. L'hypothèse avancée pour expliquer un tel comportement est une **adsorption** de plus en plus importante des ions phosphate à la surface des particules de silicate tricalcique avec l'augmentation de la concentration initiale en phosphates. Cette adsorption aurait lieu sur des sites de dissolution préférentiels, entraînant un ralentissement de la dissolution de l'anhydre proportionnel aux nombres de sites bloqués, ce qui expliquerait la diminution linéaire de la vitesse d'apparition des ions calcium et silicate en solution ainsi que la disparition des ions phosphate de cette même solution.

◆ **Influence des contre ions sur la vitesse de dissolution du silicate tricalcique**

Le fait d'avoir réalisé les expériences d'hydratation du silicate tricalcique avec deux phosphates différant uniquement par leur contre ion, nous a permis d'évaluer l'influence de ces derniers. Pour cela, nous avons comparé l'évolution des vitesses d'apparition des ions calcium dans les suspensions de rapport $l/s=200$ pendant la période où l'effet de l'adsorption est supposé être prépondérant (Figure 49).

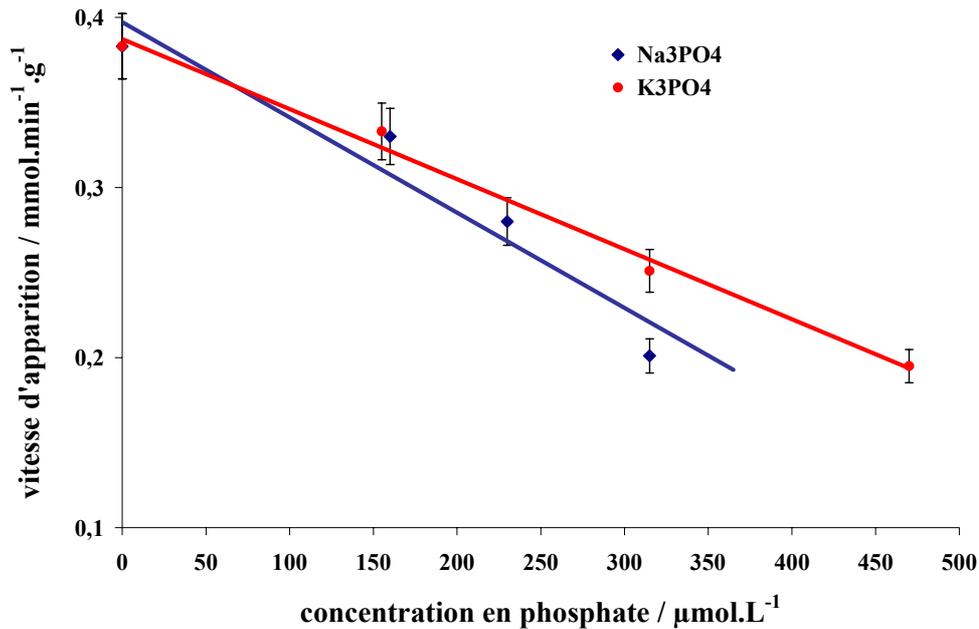


Figure 49 : Comparaison des vitesses d'apparition en solution des ions calcium lors de la période de dissolution pure pour des hydratations de silicate tricalcique dans des solutions de phosphate de sodium ou de phosphate de potassium ($l/s=200$).

Les résultats montrent que la dissolution semble se faire moins rapidement en présence de phosphate de sodium qu'en présence de phosphate de potassium. Il ne nous est pour le moment pas possible d'expliquer ce comportement surprenant. En effet, les expériences présentées ici ne diffèrent uniquement que par la nature du contre-ion associé aux phosphates qui comme l'a montré la Figure 45 ne s'adsorbe pas.

De plus, ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux obtenus dans le cas de l'hydratation de pâtes de ciment et présentés Figure 28 qui révèlent que le retard à l'accélération de l'hydratation, pour une concentration en phosphates donnée, est supérieur si le phosphate est associé au sodium plutôt qu'au potassium. La comparaison (Tableau 11) entre le rapport des pentes traduisant le ralentissement de la dissolution (Figure 49) dans le cas des expériences réalisées en suspension diluée ($l/s=200$) et le rapport des pentes traduisant les retards mesurés en pâte ($e/c=0,3$) (Figure 49) montre une concordance qui supporte l'hypothèse selon laquelle le contre ion associé au phosphate influence l'évolution du système étudié et que les retards d'hydratation observés avec les pâtes de ciment résultent de la réduction de vitesse de dissolution des anhydres.

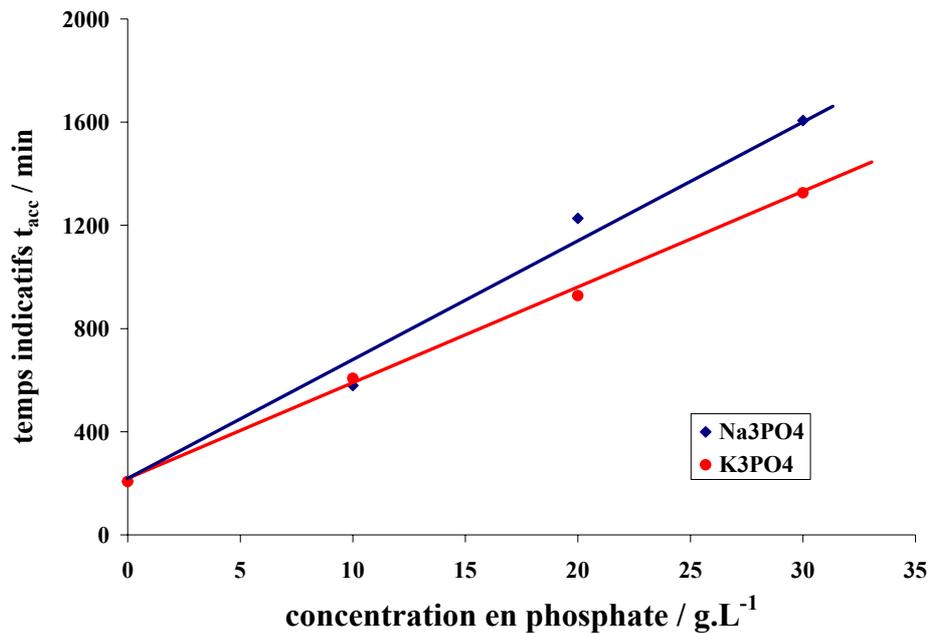


Figure 50 : Evolution des temps auxquels la réaction d'hydratation s'accélère pour des pâtes de ciment hydratées avec des concentrations en phosphate de sodium (et potassium) variant de 0 à 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

Rapport des pentes caractérisant le ralentissement de la dissolution (l/s=200)	Rapport des durées de retards avant l'accélération de l'hydratation (l/s=0,3)
1,36	1,31

Tableau 11 : Rapport des pentes des vitesses d'apparition des espèces pour les expériences réalisées en suspension diluée et rapport des pentes de l'évolution des retards mesurées en pâte.

Quelques mots sur le rapport stoechiométrique entre calcium et silice :

Dans certaines conditions et toujours pour des concentrations initiales en phosphate inférieures à la discontinuité, nous pouvons constater que la stoechiométrie 3:1 entre le calcium et la silice n'est pas toujours scrupuleusement respectée. Cette remarque est notamment valable pour les expériences réalisées à un rapport liquide sur solide de 50 et à un l/s de 200 pour l'expérience réalisée sans phosphate. Cette différence qui pourrait indiquer un déficit d'ions silicate par rapport aux ions calcium a été interprétée par Barret⁵⁷ comme étant

⁵⁷ Barret, P., Ménétrier, D., and Bertrandie, D. (1983). "Mechanism of C₃S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on." *Cement and Concrete Research*, 13, 728-738.

due aux sursaturations locales par rapport aux C-S-H qui existent autour des particules de C_3S en solution. En effet, l'environnement ionique local de la particule qui se dissout est susceptible d'être légèrement différent de celui qui constitue la solution même. Il est alors possible, dans ces conditions, d'observer des sursaturations locales qui sont susceptibles d'entraîner une précipitation de C-S-H et ainsi d'expliquer la légère différence de stoechiométrie mesurée au cœur de la solution, et ce d'autant plus que la concentration augmente rapidement.

◆ **Pourquoi un déficit d'ions calcium après la discontinuité**

Pour des concentrations en phosphates initiales supérieures à celles où l'on observe la discontinuité, et encore une fois quel que soit le rapport liquide sur solide de la suspension diluée (50 ou 200), un déficit d'ions calcium par rapport à celui attendu compte tenu des concentrations en silice mesurées, est observé. Ce déficit en ions calcium est attribué à la **précipitation d'un composé phosphocalcique**, ce qui explique que les ions silicate, n'entrant pas dans la composition du composé se retrouvent 'en excès'. Cette hypothèse s'accorde totalement avec celle émise au paragraphe I.3.b où nous avons déjà envisagé la précipitation d'un phosphate de calcium suite à la modification des comportements rhéologiques des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de différentes concentrations en phosphates. Malheureusement, la quantité de phosphate de calcium précipitant en début de réaction étant très faible (de l'ordre de 2% pour les plus grandes concentrations en phosphates), nous n'avons pu identifier sa nature par analyse du solide (DRX ou MEB) ou liquide (en comparant les concentrations résiduelles en solution). Nous reviendrons plus tard sur ce que pourrait être l'identité de ce composé.

◆ **Comparaison des quantités molaires et des concentrations en phosphates initiales pour lesquelles la discontinuité est observée.**

Quel que soit le rapport liquide sur solide utilisé (50 et 200 en suspension diluée, 0,3 en pâte), les phénomènes étudiés (la dissolution pour les suspensions et le retard à l'accélération de l'hydratation en pâte) ont tous été marqués par une discontinuité (suspensions diluées) ou par une inversion du comportement (pâte). Il nous a alors semblé opportun de comparer les

quantités de phosphate initiales pour lesquelles les changements de comportement sont observés dans les deux cas. Nous avons reporté dans le Tableau 12 ces différentes valeurs.

Rapport liquide / solide	Concentration initiale en phosphate pour laquelle le changement de comportement intervient	Nombre de mole de phosphate / g d'anhydre
0,3	315000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	$3,1.10^{-5}$
50	631 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	$9,4.10^{-5}$
200	470 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	$9,4.10^{-5}$

Tableau 12 : récapitulatif des concentrations et des quantités molaires initiales en phosphate pour lesquelles le changement de comportement intervient en fonction du rapport liquide sur solide.

Il apparaît que les changements de comportement n'interviennent pas pour des concentrations initiales en phosphates identiques (315 mmol.L^{-1} pour un l/s de 0,3 et 631 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour un l/s de 50) mais que la quantité de phosphates introduite rapportée à la masse d'anhydre est voisine dans les trois cas étudiés. Cette observation suggère que la précipitation du phosphate de calcium, ne peut se faire qu'après la saturation d'un nombre déterminé de sites de dissolution du silicate tricalcique par l'adsorption d'ions phosphate.

◆ **Parallèle entre les résultats obtenus en suspensions diluées et ceux obtenus en pâte.**

Les résultats obtenus en suspension diluée peuvent être transposés au cas des pâtes. En effet, une limitation de la dissolution des particules de ciment provoquée par l'adsorption d'ions phosphate sur des sites de dissolution privilégiés de ce réactif est fortement suggérée par les résultats obtenus. Cette adsorption, comme nous l'avons montré par une série d'expérimentations réalisées en suspensions diluées, est susceptible de ralentir considérablement l'augmentation des concentrations en calcium et silicate nécessaires pour atteindre la sursaturation par rapport aux C-S-H dans la solution interstitielle. La période de germination et de début de croissance des C-S-H s'en trouverait donc d'autant plus allongée

que la concentration en phosphate initiale est importante ; ce qui par voie de conséquences entraînerait le retard à l'accélération de l'hydratation qui est effectivement observé jusqu'à une certaine concentration en phosphates.

La diminution des retards à forte concentration en phosphates s'expliquerait par une compétition entre le phénomène d'adsorption des phosphates à la surface des particules de silicate tricalcique et la précipitation d'un phosphate de calcium. La présence de plus en plus importante d'un support de croissance de même nature que le phosphate de calcium qui précipite, déplacerait alors l'équilibre du système de l'adsorption vers la précipitation. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'hydratation de pâtes de cimentensemencées avec des quantités croissantes d'hydroxylapatite commerciale ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: phosphate de calcium thermodynamiquement le plus stable et le plus insoluble) en présence d'une solution de phosphate de sodium concentrée à 20 g.L^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés Figure 51. Ils montrent que la présence croissante d'un support de croissance favorable à la précipitation d'un phosphate de calcium conduit à une diminution des retards d'hydratation proportionnelle à la quantité d'hydroxylapatite ajoutée (Figure 52) ce qui suggère une adsorption moindre des ions ortho phosphate. De plus, une expérience supplémentaire où nous avons réalisé un ajout retardé (10 minutes) d'hydroxylapatite dans une pâte préalablement hydratée avec une solution de phosphate de sodium de concentration 20 g.L^{-1} , montre que les retards sont identiques à ceux observés lorsque l'hydroxylapatite est introduite dès le début (Figure 53). Les ions ortho phosphate préalablement adsorbés désorberaient donc pour précipiter sous forme de phosphate de calcium, ce qui confirme le déplacement de l'équilibre de l'adsorption des ions phosphate au profit de la précipitation d'un phosphate de calcium.

Précision : Les quantités d'hydroxylapatite ajoutées au ciment avant le gâchage correspondent aux quantités qui seraient susceptibles de précipiter à partir des quantités molaires de phosphate contenues dans les solutions d'hydratation pour des concentrations comprises entre 0 et 50 g.L^{-1} en considérant qu'il n'y a pas d'adsorption d'ions phosphate. Les quantités de support de croissance que représentent les différentes masses d'hydroxylapatite introduites sont donc du même ordre de grandeur que celles susceptibles de précipiter pour des concentrations en phosphate supérieures à celle nécessaire pour observer le changement de comportement.

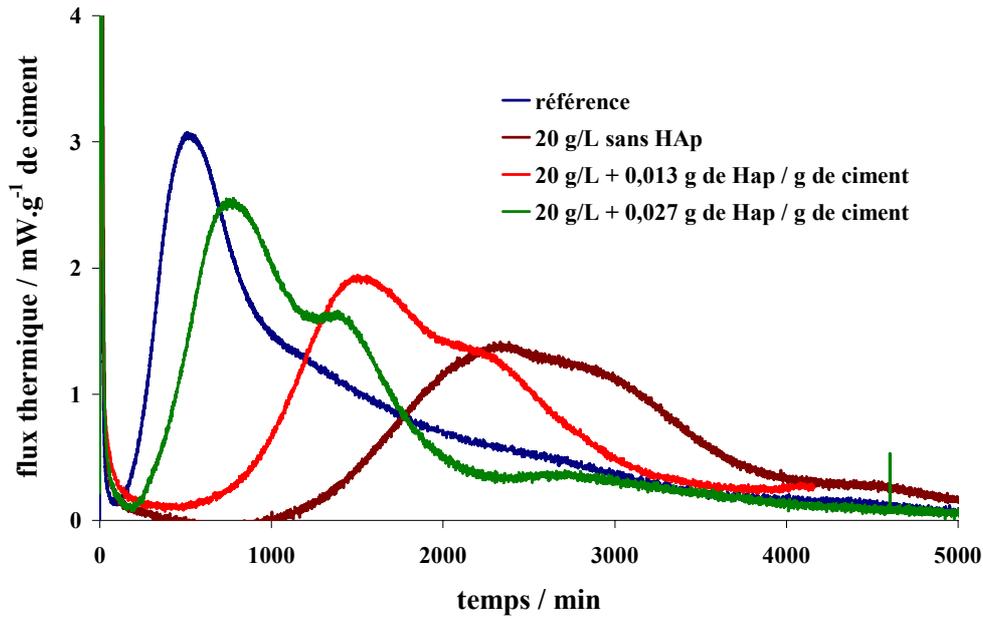


Figure 51 : Evolution du flux thermique de pâtes de ciment hydratées avec une même solution de phosphate de sodium (20 g.L^{-1}) et différentes quantités d'hydroxylapatite ($e/c=0,3$).

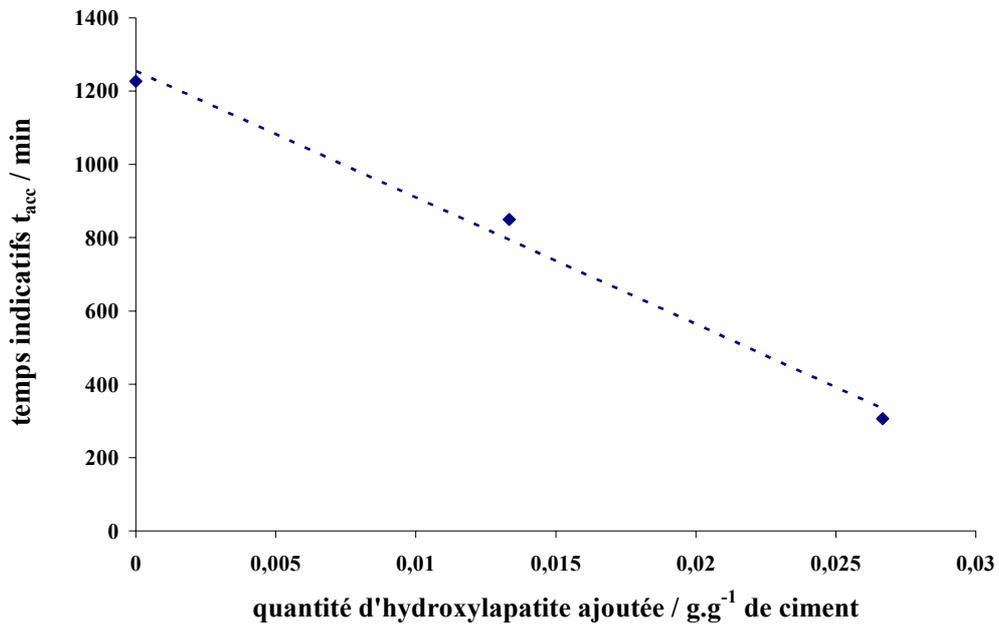


Figure 52 : Evolution du temps indicatif t_{acc} auquel la réaction d'hydratation s'accélère pour des pâtes de ciment hydratées avec une même concentration en phosphate de sodium (20 g.L^{-1}) mais additionnée de différentes quantités d'hydroxylapatite.

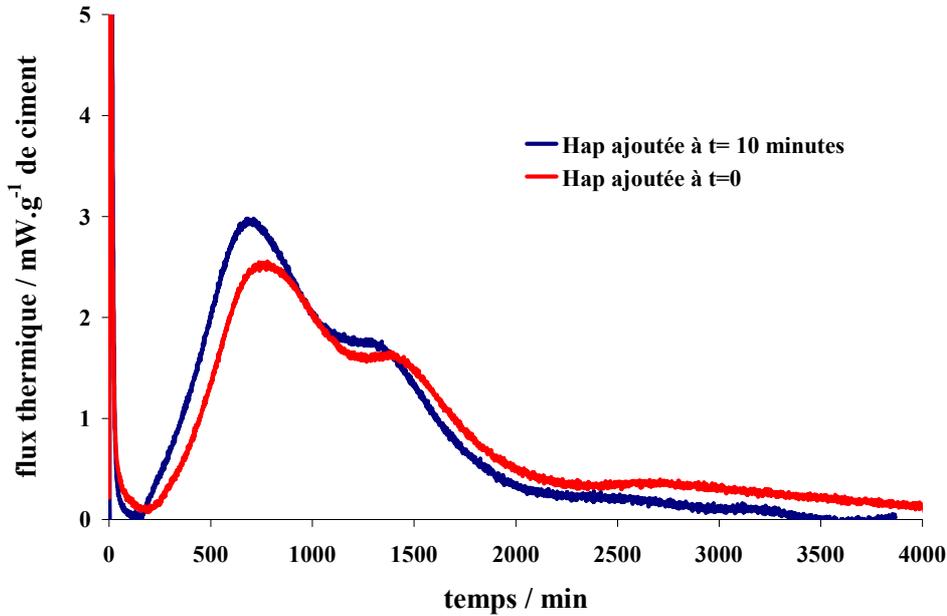


Figure 53 : Evolution du flux thermique de pâtes de ciment hydratée avec une solution de phosphate de sodium de concentration 20 g.L⁻¹ auquel ont été ajoutés une même quantité d'hydroxylapatite à des temps différents (e/c=0,3).

V. Discussion générale

Les suivis des vitesses d'hydratation et de l'évolution des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment en présence de quantités croissantes de phosphate de sodium ou de potassium ont permis de mettre en évidence un comportement atypique de ce système. Un ralentissement non monotone de l'hydratation et de l'augmentation des modules élastiques au jeune âge ont été observés. Le changement de comportement intervient dans les deux cas pour une concentration en phosphates voisine de 30 g.L⁻¹. Pour expliquer l'origine de l'augmentation des retards avec l'accroissement de la concentration en phosphates, nous avons montré dans la discussion précédente que les ions ortho phosphate sont susceptibles de s'adsorber à la surface des particules de ciment et de ralentir leur dissolution ce qui expliquerait l'augmentation des retards observés avec la concentration en phosphates. Cette même hypothèse avait déjà été proposée par Lieber^{49,50} au milieu des années 70 pour expliquer le comportement retardateur des ions phosphate sur l'hydratation des pâtes de ciment. Elle est par ailleurs en accord avec

d'autres travaux portant sur des systèmes proches de celui étudié^{58,59}. Par exemple, Efthimios et House ont montré que l'adsorption d'ions phosphate à la surface de calcite peut bloquer la croissance de ces cristaux⁶⁰.

Pour les plus fortes concentrations en phosphates (supérieures à 30 g.L⁻¹), la précipitation d'un phosphate de calcium est fortement envisagée. Les calculs de spéciation des phosphates en phase liquide effectués sur une pâte de ciment simulée, l'étude expérimentale du système CaO / SiO₂ / P₂O₅ / H₂O ainsi que les expériences menées en suspension diluées avec des concentrations en phosphates suffisantes vont dans ce sens. Le phosphate de calcium le plus stable thermodynamiquement et par conséquent celui qui serait susceptible de se former à plus ou moins long terme est l'hydroxylapatite. Néanmoins, la littérature concernant la précipitation des phosphates de calcium fait état d'un passage plus ou moins généralisé par un certain nombre de précurseurs de différent rapport calcium sur phosphore avant d'obtenir l'hydroxylapatite^{52,61}. Suivant les conditions de concentrations, de pH ou de température, plusieurs précurseurs ont été recensés. Parmi eux, on trouve des phosphates de calcium amorphe, le phosphate octocalcique (OCP) et le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)^{62,63}.

Le système que nous étudions ne fait sûrement pas exception à la règle. En effet, des différences importantes ont été observées sur des systèmes chimiquement très proches. Nous avons par exemple pu constater que la rhéologie des pâtes de ciment pour des concentrations supérieures à l'inversion des comportements différait suivant le contre-ion associé au phosphate. Le phosphate de sodium conduisant à des augmentations significatives des

⁵⁸ Plant, L. J., and House, W. A. (2002). "Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate." *Colloids and Surfaces*, 203, 143-153.

⁵⁹ House, W. A. (1987). "Inhibition of Calcite Growth by Inorganic Phosphate." *Journal of Colloid and Interface Science*, 119(2).

⁶⁰ Efthimios, K. (1987). "The Crystallization of Calcite in the Presence of Orthophosphate." *Journal of Colloid and interface Science*, 116(2).

⁶¹ Boistelle, R. (1990). "growth units and nucleation: the case of calcium phosphates." *Journal of Crystal Growth*, 102, 609-617.

⁶² Boskey, A. L., and Posner, A. S. (1975). "Formation of Hydroxyapatite at Low Supersaturation." *Journal of Physical Chemistry*, 80, 40-45.

⁶³ Christoffersen, J. (1989). "A Contribution to the Understanding of the formation of Calcium Phosphates." *Journal of Crystal Growth*, 94, 767-777.

propriétés mécaniques dans les premiers instants suivant le gâchage, ce qui n'est pas le cas avec le phosphate de potassium.

De plus, une composante exothermique a été observée dans cette gamme de concentration avec le phosphate de sodium et ne l'a pas été avec le phosphate de potassium. Dans l'état actuel des choses, nous ne pouvons attribuer cette composante à une réaction donnée mais elle est sans aucun doute liée à une réaction chimique faisant intervenir les ions ortho phosphate ou les composés précipités à partir de ces derniers.

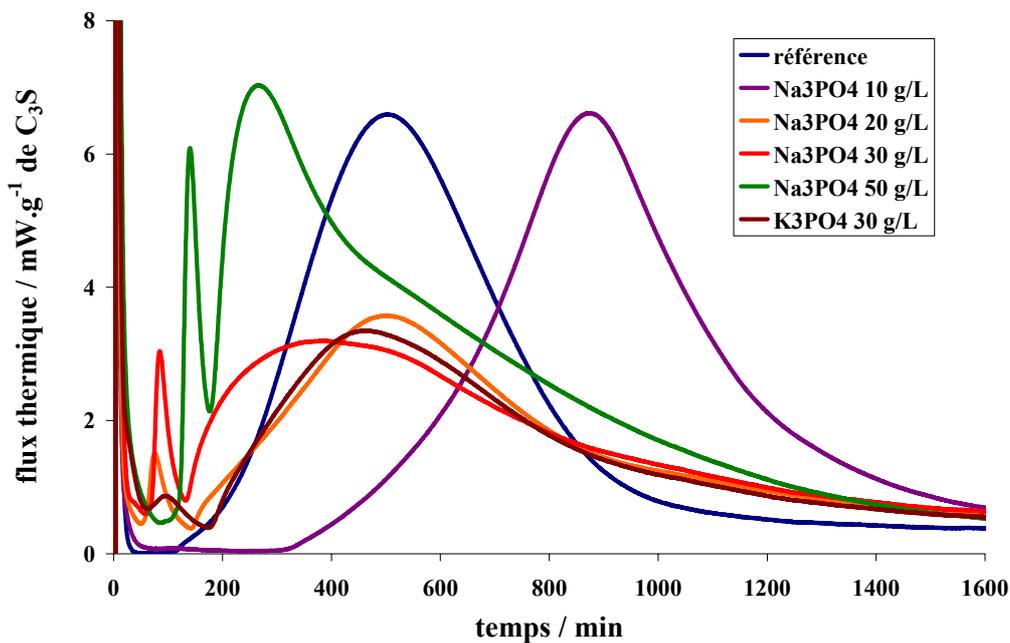


Figure 54 : Evolution du flux thermique de pâte de silicate tricalcique hydratée avec des solutions de phosphate de sodium et de potassium de différentes concentrations en phosphates ($e/c=0,5$).

Nous avons par ailleurs suivi par microcalorimétrie l'évolution de l'hydratation de pâtes de silicate tricalcique gâchées avec des solutions de phosphate de sodium et potassium de différentes concentrations. Nous retrouvons sur le silicate tricalcique un effet non monotone des ions ortho phosphate sur le temps auquel la réaction s'accélère. Aux faibles concentrations en phosphates, nous retrouvons un effet retardateur mais nous remarquerons également un effet accélérateur pour les grandes concentrations. En outre, les courbes de flux thermique présentent toujours cette composante exothermique dans le cas où l'hydratation est réalisée avec le phosphate de sodium (Figure 54). Cette composante se révèle être beaucoup plus nette dans le cas de l'hydratation du silicate tricalcique que dans le cas du ciment

Portland, ce qui laisse supposer une influence des phases aluminates sur l'hydratation des phases silicates du ciment Portland et plus précisément l'influence d'interactions entre les phosphates et les phases aluminates. De plus, l'aire des composantes augmente avec la concentration en phosphates, ce qui confirme que les ions ortho phosphate doivent être impliqués dans le phénomène. D'autre part, une composante exothermique est également observée dans le cas de l'hydratation avec le phosphate de potassium contrairement aux expériences réalisées avec le ciment Portland pour lesquelles cette composante n'était pas décelable sur les courbes de flux thermiques. Cette dernière se trouve néanmoins être beaucoup moins importante que celle observée avec le phosphate de sodium pour une concentration en phosphate identique. On peut donc supposer que le phénomène traduisant l'apparition de cette composante exothermique se produit également avec le phosphate de potassium mais qu'il se produit avec une cinétique beaucoup plus lente. Ces observations confirment que la ou les réactions qui se déroulent dans cette période sont dépendantes de la nature du contre-ion associé au phosphate. Ces résultats peuvent laisser supposer que le phosphate de calcium qui précipite soit un précurseur de l'hydroxylapatite qui pourrait être de même nature dans les deux cas mais dont la vitesse de formation est différente selon la nature du milieu. La composante exothermique pourrait alors être associée à une recristallisation du ou des précurseurs en hydroxylapatite. Cette hypothèse est par ailleurs en accord avec la littérature qui fait état de la formation plus difficile d'une apatite carbonatée en présence de potassium qu'en présence de sodium. La raison de cette différence tient au fait que le diamètre de l'ion potassium est plus important que celui du sodium et se substitue moins facilement dans le squelette de l'apatite considérée⁶⁴.

VI. Conclusions sur l'influence des phosphates

Ce chapitre a permis de montrer que l'introduction d'importantes quantités d'ions ortho phosphate ($0 - 50 \text{ g.L}^{-1} = 0 - 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) dans les solutions d'hydratation perturbe de manière considérable l'hydratation des pâtes de ciment Portland. Cette perturbation se traduit par un ralentissement non monotone de l'hydratation avec l'augmentation de la concentration en phosphate. Ce comportement a été observé sur un ciment à haute teneur en silice mais a

⁶⁴ R.Z., LeGeros. (1967). "Crystallographic Studies of the Carbonate Substitution in the Apatite Structure," New York.

également été confirmé avec un ciment riche en aluminat lors d'une étude non présentée dans ce mémoire.

Nous avons pu mettre en évidence que le ralentissement de l'hydratation peut s'expliquer en partie par une adsorption croissante des ions ortho phosphate à la surface des particules de silicate tricalcique du ciment, ralentissant ainsi leur dissolution. Il apparaît qu'une fois un certain nombre de sites de dissolution préférentiels bloqués, la quantité d'ions phosphate restante précipite sous la forme d'un phosphate de calcium dont la nature n'a pu être déterminée. Cette précipitation entre en compétition avec le phénomène d'adsorption des ions phosphate. Les expériences ayant été réalisées avec des sels de phosphates différents, nous avons pu également mettre en évidence une influence non négligeable des contre ions sur la capacité des ions phosphate à s'adsorber à la surface des particules de ciment et donc à retarder l'hydratation des pâtes de ciment. Par ailleurs, selon que les expériences sont réalisées avec du phosphate de sodium ou du phosphate de potassium, le comportement rhéologique est modifié pour les concentrations en phosphates supérieures à 30 g.L⁻¹. Cette différence pourrait être associée à des vitesses de précipitation différente suivant la nature du milieu comme semble le confirmer les suivis de l'hydratation réalisées sur le silicate tricalcique. Il est donc vraisemblable, que le système passe par un ou plusieurs précurseurs de l'hydroxylapatite avant que cette dernière, thermodynamiquement plus stable, ne se forme.

Troisième partie : Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment

Les concentrats d'évaporation produits par les stations de traitement des effluents liquides sont caractérisés par une salinité élevée de 300 g.L^{-1} . Dans les déchets à l'origine de cette étude, le sel majoritaire est le nitrate de sodium qui contribue à lui seul à plus de la moitié de la salinité des concentrats étudiés. Dès lors, ce travail bien que consacré à l'étude des interactions ciment / phosphate devait, pour se rapprocher un peu plus du système réel, tenir compte des ions nitrate. Les solutions de phosphate de sodium ou de potassium ont donc été additionnées d'une quantité de nitrate de sodium ou de potassium telle que la salinité totale de la solution d'hydratation rejoigne celle du déchet étudié. Cette addition de nitrates nous a permis de simuler la salinité des concentrats et de déterminer les effets éventuels sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment en présence de phosphates. Dans un premier temps, nous regarderons l'influence de ces ajouts sur le déroulement de l'hydratation du ciment et nous confronterons ces résultats à ceux obtenus antérieurement sur les pâtes de ciment hydratées uniquement avec des sels de phosphate. La deuxième moitié de cette partie sera consacrée à l'étude de l'influence de ces solutions phosphate / nitrate sur l'évolution des résistances mécaniques au cours du temps.

I. Hydratation et propriétés rhéologiques en présence du système complexe phosphate / nitrate

Les deux premières parties de ce mémoire ont permis d'évaluer l'influence des ions ortho phosphate et de certains ions nitrate pris séparément sur l'évolution cinétique et rhéologique des pâtes de ciment. Désormais, nous allons chercher à comprendre comment le système réagit lorsque ces deux espèces sont introduites conjointement dans des conditions de salinité fixées. Ce travail sera présenté en gardant à l'esprit que le paramètre d'étude principal reste la concentration en phosphates.

I.1. Influence du système complexe sur l'hydratation du ciment

Dans le but de rendre compte également de l'influence des contre ions sodium ou potassium associés au nitrate et au phosphate, trois types de mélanges ont été préparés. Le premier contient phosphate de sodium et nitrate de sodium, le second phosphate de potassium et nitrate de potassium et le troisième, dans lequel les contre ions ont été croisés, phosphate de potassium et nitrate de sodium. Le Tableau 13, le Tableau 14 et le Tableau 15 indiquent les compositions massiques et molaires des différentes solutions utilisées. Nous remarquons que pour une même concentration en phosphates, les quantités molaires de nitrates ajoutées diffèrent suivant le phosphate et le nitrate utilisé.

concentration en phosphate / g.L ⁻¹	masse Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O / g	masse NaNO ₃ / g	Nombre de mole Na ⁺	Nombre de mole NO ₃ ⁻
0	0	300,00	3,53	3,53
10	40	282,73	3,64	3,33
20	80	265,47	3,75	3,12
30	120	248,21	3,86	2,92
40	160	230,95	3,98	2,72
50	200	213,68	4,09	2,51

Tableau 13: Composition massique et molaire des solutions d'hydratation préparées à partir de phosphate de sodium et de nitrate de sodium pour 1 litre de solution.

concentration / g.L ⁻¹	masse K ₃ PO ₄ / g	masse KNO ₃ / g	Nombre de mole K ⁺	Nombre de mole NO ₃ ⁻
10	22,35	277,65	3,06	2,75
20	44,69	255,31	3,16	2,53
30	67,04	232,96	3,25	2,31
40	89,39	210,61	3,35	2,09
50	111,74	188,26	3,44	1,86
80	178,78	121,22	3,73	1,20

Tableau 14 : Composition massique et molaire des solutions d'hydratation préparées à partir de phosphate de potassium et de nitrate de potassium pour 1 litre de solution.

concentration g.L ⁻¹	masse K ₃ PO ₄ / g	masse NaNO ₃ / g	Nombre de mole K ⁺	Nombre de mole Na ⁺	Nombre de mole NO ₃ ⁻
10	22,35	277,65	0,32	3,27	3,27
20	44,69	255,31	0,63	1,20	3,00
30	67,04	232,96	0,95	2,74	2,74
40	89,39	210,61	1,26	2,48	2,48
50	111,74	188,26	1,58	2,21	2,21
80	178,78	121,22	2,53	1,43	1,43

Tableau 15 : Composition massique et molaire des solutions d'hydratation préparées à partir de phosphate de potassium et de nitrate de sodium pour 1 litre de solution.

I.1.a. Etude de l'hydratation des différents systèmes phosphate / nitrate : comparaison des résultats

Nous avons suivi l'hydratation de pâtes de ciment en présence de solutions complexes de sels de phosphate et de nitrate de contre ions différents. Ce travail nous a permis de comparer l'influence des différentes solutions sur les retards d'hydratation. Ces derniers ont été estimés de la même manière que précédemment : l'évolution des retards a été déduite des temps

III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment

indicatifs t_{acc} de l'accélération de la réaction d'hydratation. Cette méthode nous a conduit à relever un certain nombre de similitudes mais aussi de différences entre les différents cas étudiés (Figure 55). Toutes les courbes de flux thermique utilisées pour ce travail sont regroupées dans l'annexe n°VII.

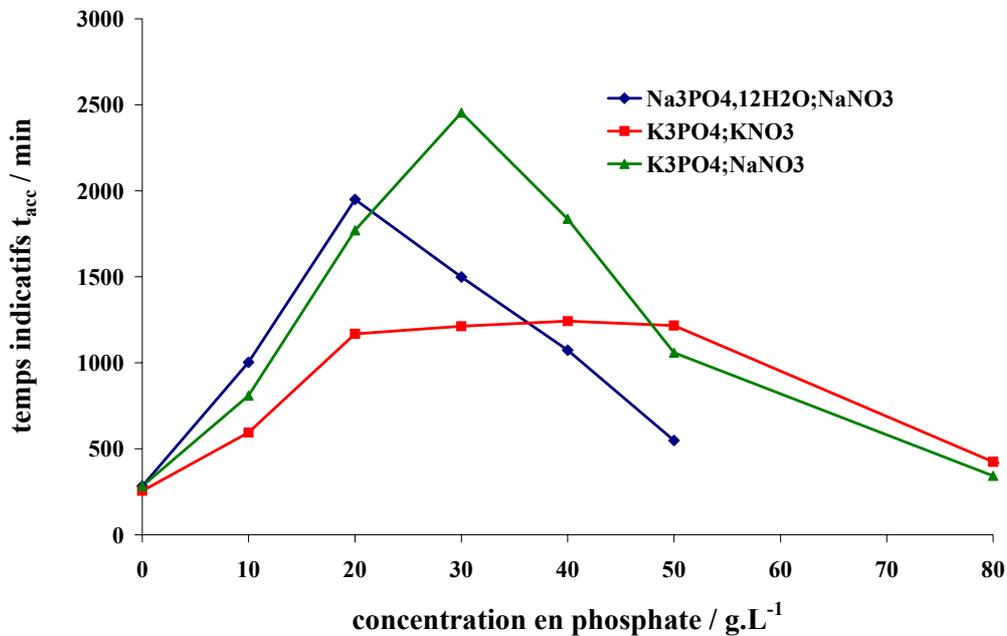


Figure 55: Evolution des temps auquel la réaction d'hydratation s'accélère en fonction de la concentration en phosphate introduite dans des solutions mélanges contenant du phosphate de sodium ou de potassium et du nitrate de sodium de potassium ($e/c=0,3$).

Tout d'abord, l'évolution générale du système en présence de nitrate de sodium ou de potassium reste la même que celle observée en leur absence (Figure 28). L'évolution des temps indicatif t_{acc} montre une augmentation progressive des retards avec l'augmentation de la concentration en phosphates avant que ce comportement ne s'inverse pour une concentration en phosphates propre à chaque cas étudiés. Comme nous l'avions constaté dans la partie précédente, les retards sont influencés par le contre ion associé au phosphate et au nitrate. Nous remarquons que le mélange complexe phosphate de potassium / nitrate de sodium dans lequel les contre-ions sodium et potassium sont présents simultanément conduit à des retards intermédiaires à ceux observés dans le cas des mélanges à contre-ion unique, et cela tant qu'aucune inversion de comportement ne s'est encore produite pour l'un des différents systèmes. Ces derniers résultats tendent donc à confirmer l'hypothèse avancée dans la deuxième partie selon laquelle les ions phosphate auraient une capacité plus grande à

ralentir l'hydratation en présence du contre ion sodium qu'en présence du contre-ion potassium.

Il est également remarquable, que suivant le mélange complexe utilisé, le changement de comportement n'est pas observé pour une même concentration en phosphates comme cela était le cas en l'absence de nitrate (30g.L^{-1}). De plus, suivant les cas, ce changement de comportement peut intervenir pour une concentration en phosphate inférieure (mélange phosphate de sodium / nitrate de sodium) ou supérieure (mélange phosphate de potassium / nitrate de potassium) à celle observée sans nitrate. Cette observation suggère que les sels de nitrates ajoutés jouent un rôle sur la concentration en phosphates pour laquelle l'inversion de comportement est observée.

I.1.b. Comparaison des retards à l'hydratation obtenus pour les différents systèmes

Le paragraphe précédent a montré que si l'addition de nitrates aux solutions de phosphates n'entraîne pas de changement sur le comportement général, elle a cependant une incidence sur la concentration pour laquelle le ou les phosphates de calcium sont susceptibles de commencer à précipiter. Pour tenter de comprendre l'influence des différents paramètres (type de contre-ion, quantité de nitrate ajoutée) sur le système, nous avons comparé, dans chacun des différents cas étudiés, les retards obtenus lorsque l'hydratation est réalisée en présence d'ions ortho phosphate avec ou sans ajout de sels de nitrate. Pour cela, nous avons estimé à partir des résultats obtenus sur les systèmes simplifiés les différentes contributions dues aux ions ortho phosphate et aux sels de nitrate puis nous avons comparé la somme de ces deux contributions à celle observée expérimentalement pour les systèmes complexes. Cette étude s'est uniquement focalisée sur les concentrations pour lesquelles seule l'adsorption des phosphates est supposée, elle exclut donc les concentrations en phosphate pour lesquelles le phosphate de calcium précipite.

Les durées des retards ont été estimées de la manière suivante :

*III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés
mécaniques des pâtes de ciment*

- Pour les hydratations réalisées en présence de phosphate uniquement : le retard est défini comme le temps indicatif t_{acc} pour une concentration en phosphate donnée, retranchée du temps indicatif t_{acc} pour la pâte de ciment référence.

- Pour les hydratations réalisées en présence du système complexe nitrate / phosphate, un retard 'théorique' est calculé dans l'hypothèse d'une additivité des temps de retard. Cette valeur est déterminée à partir de la contribution attribuée au phosphate déterminée précédemment et de celle attribuée au nitrate. Cette dernière est calculée à partir des courbes obtenues lors de l'étude de l'hydratation des pâtes de ciment en présence de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium uniquement (paragraphe II.1.b.i, Figure 13) et en fonction des quantités de nitrates introduites dans le système complexe (Tableau 13 à Tableau 15). La valeur retenue, lorsqu'elle ne correspond pas à un point du graphique, est celle déterminée par interpolation linéaire. La somme des contributions dues au phosphate et au nitrate est alors effectuée et donne une valeur dite 'théorique'. Cette valeur est alors comparée aux valeurs obtenues expérimentalement pour une même concentration en phosphate.

Les résultats sont présentés en fonction du système phosphate / nitrate considéré dans le Tableau 16, le Tableau 17 et le Tableau 18.

Concentration en phosphate / $g.L^{-1}$	Retard dû au phosphate / min	Retard dû au nitrate de sodium / min	Retard théorique / min	Retard expérimental / min
0		76	76	76
10	372	65	437	720
20	1020	49	1069	1667

Tableau 16 : Récapitulatif des contributions au retard apportées par les différentes espèces et comparaison avec les données expérimentales, cas du système complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium.

*III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés
mécaniques des pâtes de ciment*

Concentration en phosphate / g.L ⁻¹	Retard dû au phosphate / min	Retard dû au nitrate de potassium / min	Retard théorique / min	Retard expérimental / min
0		49	49	49
10	400	36	436	311
20	721	24	745	885
30	1326	19	1345	930

Tableau 17 : Récapitulatif des contributions au retard apportées par les différentes espèces et comparaison avec les données expérimentales, cas du système complexe phosphate de potassium / nitrate de potassium.

Concentration en phosphate / g.L ⁻¹	Retard dû au phosphate / min	Retard dû au nitrate de sodium / min	Retard théorique / min	Retard expérimental / min
0		76	76	76
10	400	65	465	526
20	721	49	770	1487
30	1326	33	1359	2171

Tableau 18 : Récapitulatif des contributions au retard apportées par les différentes espèces et comparaison avec les données expérimentales, cas du système complexe phosphate de potassium / nitrate de sodium.

Plusieurs constatations peuvent être tirées de ces données. D'une part, il est clair que l'additivité des retards est une hypothèse à rejeter. D'autre part, le retard expérimental observé dans le cas des systèmes complexes est également très différent de celui observé pour les hydratations en présence de phosphate uniquement. Dans les deux cas où le nitrate de sodium est utilisé, les retards d'hydratation engendrés sont beaucoup plus importants. Dans le cas où le nitrate de potassium est utilisé, l'évolution des résultats ne permet pas d'en attribuer l'origine à la présence seule du nitrate de potassium. L'addition de nitrates aux différentes

solutions d'hydratation perturbe donc de manière importante le temps auquel la réaction d'hydratation s'accélère dans les différents cas étudiés.

I.2. Influence des solutions complexes phosphate / nitrate sur la rhéologie des pâtes de ciment au jeune âge

Après avoir étudié les conséquences sur l'hydratation des pâtes de ciment des solutions complexes phosphate / nitrate, nous allons désormais nous intéresser à l'influence de ces mêmes solutions complexes sur la rhéologie des pâtes de ciment au jeune âge.

I.2.a. Evolution temporelle de la cohésion pour différentes solutions phosphate / nitrate

Un protocole identique à celui utilisé pour caractériser les pâtes de ciment gâchées avec des solutions de phosphates a été mis en œuvre dans le cas des systèmes complexes de façon à suivre l'évolution de leurs propriétés mécaniques au jeune âge. La composition des mélanges est la même que précédemment ; à savoir phosphate de sodium / nitrate de sodium, phosphate de potassium / nitrate de potassium et phosphate de potassium / nitrate de sodium.

Les résultats obtenus avec le système phosphate de sodium / nitrate de sodium sont présentés Figure 56, ceux obtenus avec le système phosphate de sodium / nitrate de sodium Figure 57 et ceux obtenus avec le système phosphate de potassium / nitrate de potassium Figure 58.

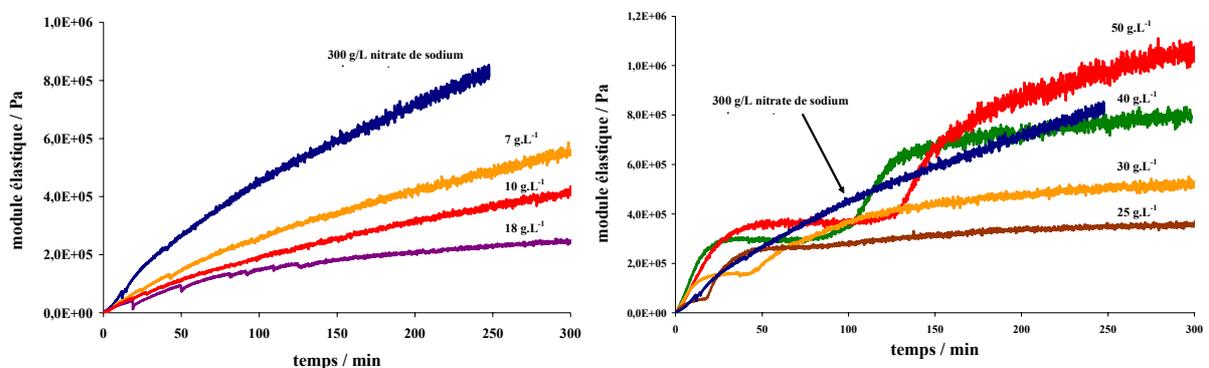


Figure 56 : Evolution des modules élastiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de sodium additionnées de nitrate de sodium et dont la concentration en phosphate varie de 0 à 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

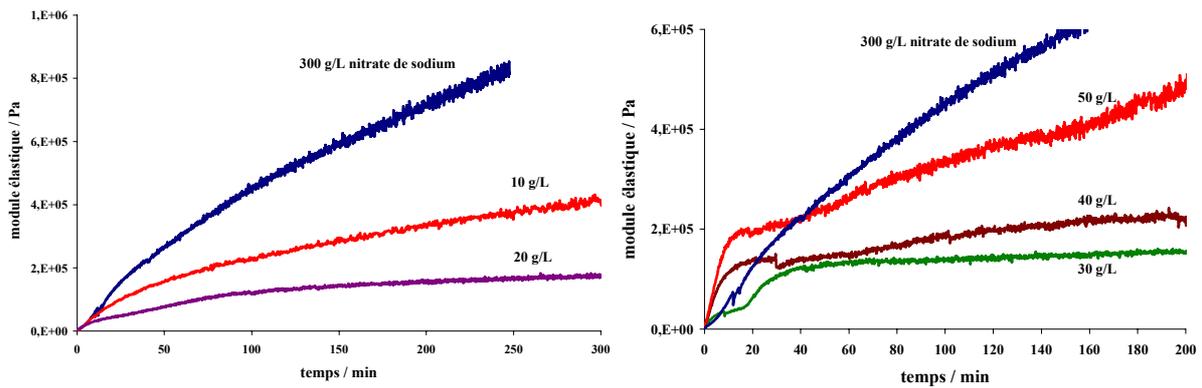


Figure 57 : Evolution des modules élastiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de potassium additionnées de nitrate de sodium et dont la concentration en phosphate varie de 0 à 50 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

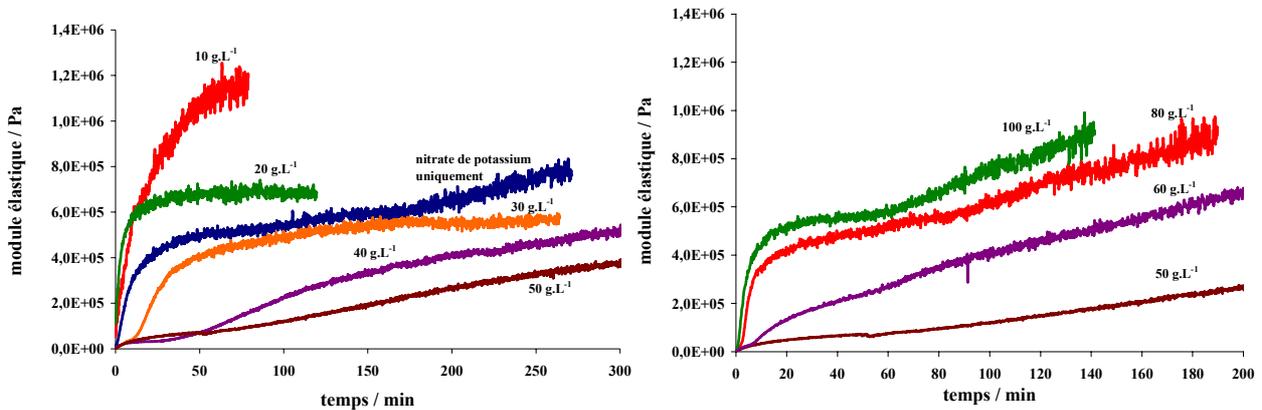


Figure 58 : évolution des modules élastiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de potassium additionnées de nitrate de potassium et dont la concentration en phosphate varie de 0 à 100 g.L⁻¹ (e/c=0,3).

L'analyse de la Figure 56, de la Figure 57 et de la Figure 58 révèle une évolution du comportement rhéologique non monotone avec l'augmentation de la concentration en phosphate dans les trois cas étudiés. Ce type d'évolution est à rapprocher de celui observé avec les solutions ne contenant que des ions ortho phosphate (paragraphe III.1 de la partie 2). Malgré les similitudes relevées dans l'évolution générale des deux systèmes, des différences entre les trois systèmes étudiés peuvent être soulignées. L'analyse de ces trois cas sera traitée séparément.

Cas du système phosphate de sodium / nitrate de sodium :

Comme nous l'avons mis en évidence avec les solutions de phosphate de sodium exemptes de nitrates, les deux comportements caractéristiques suivants sont à nouveau observés :

- L'augmentation de la cohésion est ralentie de manière non monotone avec l'augmentation de la concentration en phosphates.
- Une augmentation brutale des modules élastiques des pâtes de ciment est observée dès les premières minutes suivant le gâchage pour les concentrations en phosphates supérieures à 20 g.L⁻¹. Cette augmentation a été attribuée à la précipitation progressive d'un phosphate de calcium.

A concentrations en phosphates équivalentes, l'accroissement brutal des modules est plus important pour le système complexe que pour le système simplifié sans nitrate, ce qui pourrait être attribué à une précipitation plus grande de phosphate de calcium (Figure 59).

Deux constatations viennent appuyer cette hypothèse :

- Nous retrouvons pour les concentrations en phosphate de 40 et 50 g.L⁻¹ des composantes exothermiques (Figure 60) en début de réaction dont l'intensité semble augmenter avec la concentration en phosphates à l'image de celles obtenues lors des hydratations avec les solutions de phosphate de sodium uniquement (Figure 36).
- De plus, la comparaison des temps indicatif t_{acc} pour les systèmes complexes et simplifiés montre que pour des concentrations en phosphates de 40 et 50 g.L⁻¹, le retard d'hydratation est plus faible pour les systèmes complexes (Tableau 19). Autrement dit, une partie des ions ortho phosphate adsorbés et qui favorise le retard dans le cas de l'hydratation avec des solutions de phosphates uniquement a pu être consommée pour former du phosphate de calcium dans le cas du système complexe.

III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment

Concentration en phosphate / g.L ⁻¹	Temps indicatif t _{acc} avec le système complexe / min	Temps indicatif t _{acc} avec les solutions de phosphate uniquement / min
40	1074	1310
50	548	946

Tableau 19 : Comparaison des temps auquel la réaction d'hydratation s'accélère lorsque les pâtes de ciment sont hydratées avec le système complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium ou avec des solutions de phosphate uniquement et pour des concentrations en phosphate de 40 et 50 g.L⁻¹.

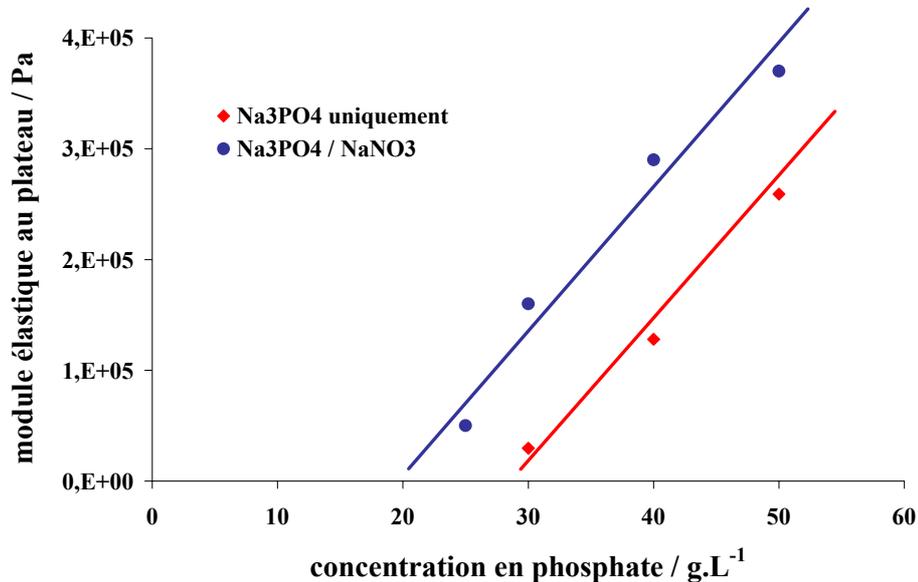


Figure 59 : Comparaison des valeurs du module élastique en début de plateau après sa brusque augmentation dans le cas des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de sodium uniquement, ou avec des solutions complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium (e/c=0,3).

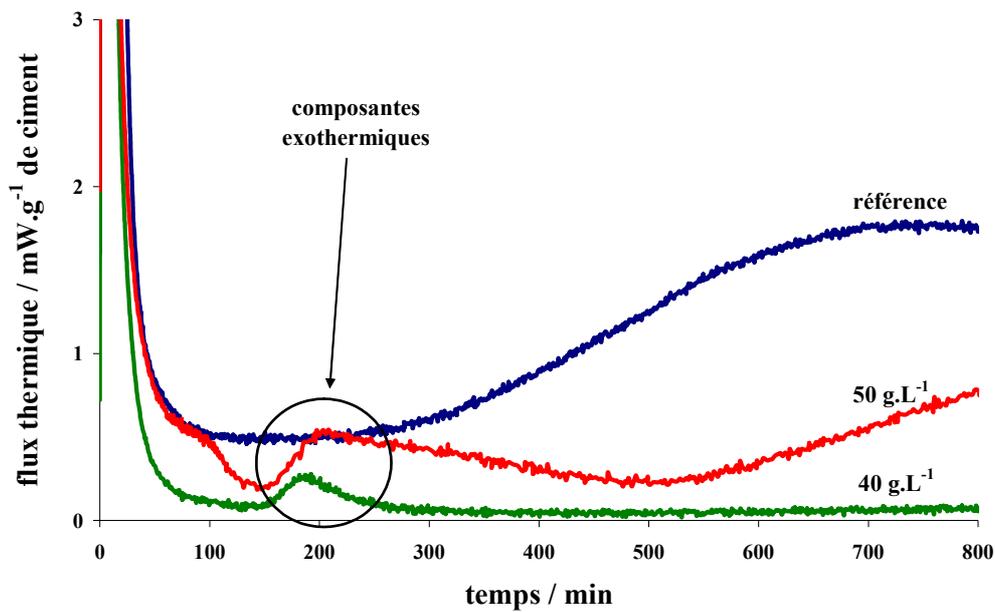


Figure 60 : Flux thermique enregistré sur des pâtes de ciment hydratées avec des solutions complexes de phosphate de sodium et de nitrate de sodium. Sur les courbes à 40 et 50 g.L⁻¹, les composantes endothermiques sont clairement visibles.

Cas du système phosphate de potassium / nitrate de sodium :

Le système couplé avec les deux alcalins différents phosphate de potassium / nitrate de sodium présente un comportement intermédiaire à celui des systèmes phosphate de sodium / nitrate de sodium et phosphate de potassium uniquement (Figure 61). Contrairement au comportement des pâtes de ciment hydratées seulement avec du phosphate de potassium, l'addition d'une quantité de nitrate de sodium entraîne une augmentation des modules élastiques en début de réaction analogue à celle observée sur les pâtes hydratées avec le système phosphate de sodium / nitrate de sodium. Toutefois, cette augmentation des modules est deux fois moins importante en intensité (Figure 61). Ces observations montrent une fois de plus que la présence du contre-ion sodium favorise l'augmentation rapide des modules élastiques pour des concentrations en phosphates supérieures à 30 g.L⁻¹ contrairement à l'ion potassium.

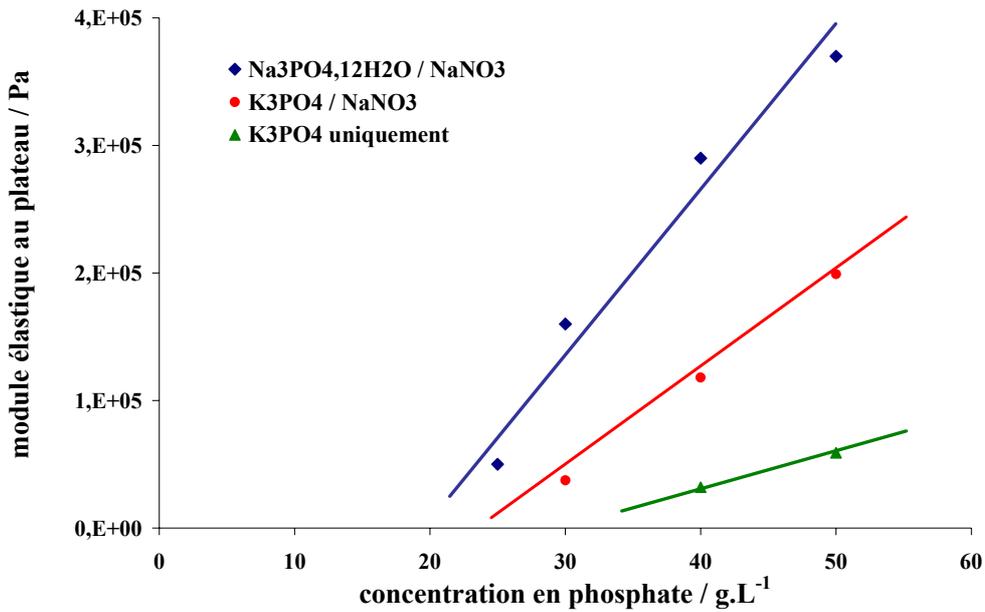


Figure 61 : Comparaison des valeurs de module élastique en début de plateau après l'augmentation initiale des modules élastiques dans le cas des pâtes de ciment hydratées avec les solutions de phosphate de sodium / nitrate de sodium et phosphate de potassium / nitrate de sodium ou de phosphate de potassium uniquement. Dans ce dernier cas, le point 'non expliqué' correspondant à la concentration en phosphate de 30 g.L⁻¹ n'a pas été représenté (e/c=0,3).

De plus, des composantes exothermiques sont identifiables à partir d'une concentration en phosphate de 50 g.L⁻¹ (Figure 62). Une expérience supplémentaire a été réalisée avec une concentration en phosphate de 80 g.L⁻¹ et confirme l'apparition de cette composante avec la solution complexe phosphate de potassium / nitrate de sodium. Ces observations vont également dans le sens d'une précipitation plus lente du phosphate de calcium lorsque le système est associé au contre-ion potassium.

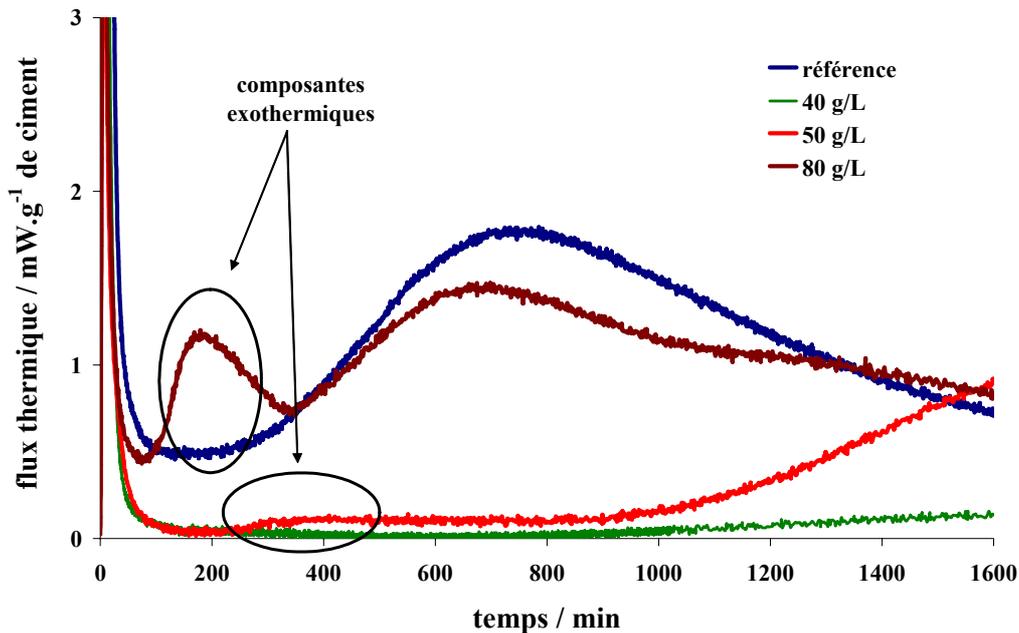


Figure 62 : Flux thermique enregistré sur des pâtes de ciment hydratées avec des solutions complexes de phosphate de potassium et de nitrate de sodium. Les courbes à 40, 50 et 80 g.L⁻¹ sont présentées (e/c=0,3).

Cas du système phosphate de potassium / nitrate de potassium :

Le système phosphate de potassium / nitrate de potassium présente les comportements caractéristiques décrits pour les deux systèmes précédents : influence non monotone des phosphates sur la cohésion de la pâte et une augmentation brutale des modules élastiques au-delà d'une concentration seuil de 80 g.L⁻¹. De plus, une augmentation rapide des modules élastiques dans les premières minutes est mise en évidence pour les faibles concentrations en phosphates. Ce phénomène, discuté au paragraphe II.2.c de la première partie, a été expliqué par une précipitation rapide de nitrate de potassium liée à la consommation initiale d'eau par le gâchage. Elle s'applique de nouveau au cas des pâtes de ciment gâchées avec le système phosphate de potassium / nitrate de potassium pour les concentrations en phosphate allant jusqu'à 40 g.L⁻¹. En effet, dans ces solutions, la concentration en nitrate de potassium s'échelonne de 300 à 210 g.L⁻¹, valeurs pour lesquelles le phénomène d'augmentation rapide des modules est observé dans le cas des pâtes gâchées uniquement avec du nitrate de potassium. Nous remarquons par ailleurs que l'augmentation importante des modules élastiques dans les premiers instants pour les concentrations en phosphate de 10 et 20 g.L⁻¹ est

supérieure à celle observée lorsque la pâte est hydratée uniquement avec du nitrate de potassium. Ce phénomène reste inexpliqué.

En l'absence de précipitation de nitrate de potassium, nous retrouvons pour des concentrations en phosphates de 50 et 60 g.L⁻¹, une absence d'augmentation brutale de modules élastiques conforme aux résultats obtenus avec les solutions ne contenant que du phosphate de potassium. Par contre, cette rigidification prématurée apparaît pour des concentrations en phosphates de 80 et 100 g.L⁻¹.

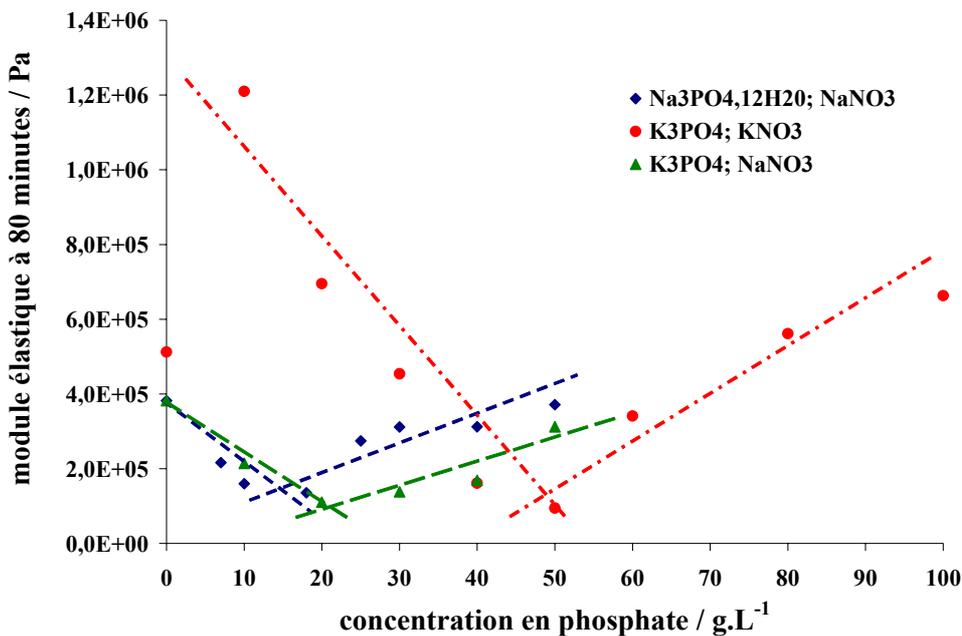


Figure 63 : Evolution des valeurs du module élastique mesurées à 80 minutes en fonction de la concentration en phosphate sur des pâtes de ciment gâchées avec différentes solutions complexes : phosphate de sodium / nitrate de sodium, phosphate de potassium / nitrate de potassium, phosphate de potassium / nitrate de sodium (e/c=0,3).

La comparaison des valeurs des modules élastiques relevés au bout de 80 minutes (Figure 63) permet de rendre compte une fois de plus du comportement non monotone des pâtes de ciment hydratées lorsque la concentration en phosphates augmente. De la même manière que pour le suivi de l'hydratation, la concentration en phosphates pour laquelle le changement de comportement intervient est différente suivant le système complexe phosphate / nitrate utilisé. Le système phosphate de sodium / nitrate de sodium reste le premier à s'inverser suivi du système phosphate de potassium / nitrate de sodium et du système phosphate de potassium / nitrate de potassium.

I.3. Discussion

La comparaison des vitesses d'hydratation et des propriétés rhéologiques au jeune âge des pâtes de ciment hydratées avec différentes solutions complexes phosphate / nitrate et des pâtes hydratées avec des solutions simplifiées de phosphates a permis de dégager un certain nombre de similitudes mais également des différences.

Tout d'abord, la concentration en phosphates pour laquelle l'inversion de comportement a lieu est différente dans chacun des trois cas étudiés. Le changement intervient pour une concentration en phosphates de 20 g.L^{-1} pour le système phosphate de sodium / nitrate de sodium, 30 g.L^{-1} pour le système phosphate de potassium / nitrate de sodium, et est compris entre 30 et 40 g.L^{-1} pour le système phosphate de potassium / nitrate de potassium. Plus la solution d'hydratation est riche en ion potassium, plus la concentration en phosphates pour laquelle le phosphate de calcium est censé précipiter augmente. L'addition de nitrate de sodium ou de potassium a donc une influence non négligeable sur le système. La question se pose alors de savoir si c'est la présence des ions nitrate ou celle des contre-ions alcalins qui est responsable de cette évolution. Au regard des concentrations en nitrates introduites dans les solutions, on ne remarque pas d'évolution logique entre leurs valeurs et la concentration pour laquelle le phosphate de calcium commence à précipiter. Ce paramètre ne nous semble par conséquent pas être le plus pertinent. Au contraire, la présence croissante de l'ion sodium engendrée par l'addition de nitrate de sodium a pour effet de diminuer la concentration en phosphates pour laquelle le phosphate de calcium commence à précipiter tandis que la présence croissante de l'ion potassium aurait plutôt tendance à l'augmenter. Ces observations suggèrent que la présence de l'un (le sodium) est une incidence favorable sur la précipitation du phosphate de calcium alors que l'autre (le potassium) le soit beaucoup moins. Cette observation est en accord avec les arguments développés dans la discussion générale dans la seconde partie, où nous faisons état d'une précipitation plus aisée d'une apatite carbonatée en présence de l'ion sodium que de l'ion potassium (en raison de la taille de l'ion sodium plus favorable à une insertion dans le squelette apatitique).

De plus, nous avons constaté à partir des suivis rhéologiques que l'augmentation rapide des modules élastiques après l'inversion de comportement est également fonction de la nature du

*III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés
mécaniques des pâtes de ciment*

contre ion associé aux phosphates et aux nitrates. Les expériences réalisées avec le sodium présentent les augmentations les plus fortes, celles réalisées avec le potassium les plus faibles et celles avec la combinaison des deux contre-ions un comportement intermédiaire. Cette remarque va comme nous l'avons suggéré dans la discussion précédente dans le sens que le phosphate de calcium qui précipite puisse le faire avec des vitesses différentes selon le contre-ion associé aux phosphates et aux nitrates. De plus, dans le cas du système complexe au sodium, les augmentations initiales sont plus importantes que dans les systèmes simplifiés, ce qui suppose également qu'une plus grande quantité de phosphate de calcium précipite dans ces conditions.

D'autre part, nous avons pu remarquer que pour les faibles concentrations en phosphates, l'addition de nitrates aux solutions de phosphates accroît les retards à l'accélération de l'hydratation (sauf pour la concentration en phosphate de 30 g.L^{-1} avec le système phosphate de potassium / nitrate de potassium). L'addition de nitrate de sodium ou de potassium pourrait dans ce cas avoir un rôle à jouer.

Pour des concentrations supérieures à la concentration d'inversion et dans le cas du phosphate de sodium, nous avons montré que les retards étaient plus faibles avec le système complexe qu'avec le système simplifié. Nous avons donc suggéré que la précipitation de phosphate de calcium est plus importante, ce qui est également cohérent avec l'augmentation initiale des modules dans ces cas-là.

Nous pouvons également remarqué que dans le cas du système complexe au potassium, une augmentation rapide des modules qui semble de même nature que celle observée avec les systèmes au sodium est observée pour des concentrations en phosphates à partir de 80 g.L^{-1} .

II. Résistances mécaniques de pâtes de ciment et mortiers hydratés avec le système complexe phosphate / nitrate

Dans le cadre du cahier des charges défini par l'ANDRA, il est exigé que la matrice cimentaire destinée à immobiliser les effluents radioactifs respecte une valeur limite en terme de résistance mécanique à la compression. En l'occurrence, la contrainte à la rupture minimale est fixée à 8 MPa. Notre travail a donc consisté à déterminer l'influence de l'augmentation des concentrations en phosphates dans les solutions d'hydratation ainsi que de l'impact des nitrates sur les résistances mécaniques. Cette étude a été réalisée en mesurant les contraintes à la rupture d'éprouvettes fabriquées à partir de pâtes de ciment et de mortiers et hydratées avec des solutions de gâchage de différentes concentrations en phosphates et de nitrates. Les mesures ont été réalisées sur des périodes pouvant aller jusqu'à trois mois. Dans ces conditions, il nous sera possible d'estimer de manière fiable la résistance finale du matériau. En complément, nous avons déterminé, pour chaque échéance, le taux d'hydratation des pâtes et des mortiers en déterminant la quantité de portlandite contenue dans les échantillons à partir de mesures thermo gravimétriques. Cette analyse supplémentaire nous a permis de relier l'évolution des résistances avec l'avancement de la réaction d'hydratation et de détecter les effets éventuels de certaines espèces sur cette évolution.

Cette partie est décomposée en trois points. Dans un premier temps, nous présentons les détails techniques de la partie expérimentale, ensuite nous analysons les résultats des mesures de résistances obtenues, enfin nous tentons de les mettre en relation avec les avancements réactionnels.

II.1. Dimensionnement, mode de préparation et de conservation des éprouvettes des pâtes de ciment et mortiers

II.1.a. Dimensionnement des éprouvettes

Des essais mécaniques en compression ont été réalisés sur des micro éprouvettes de pâtes pures et de mortiers afin d'évaluer leur contrainte à la rupture à différentes échéances. Les

micro éprouvettes utilisées sont de forme cylindrique, de diamètre respectivement 6 mm pour les pâtes pures et 8 mm pour les mortiers et de hauteur 10 mm dans les deux cas.

En règle générale, les cimentiers ne procèdent pas à d'essais mécaniques sur pâtes pures. Le dimensionnement des éprouvettes qu'ils utilisent (4x4x16 cm³) combiné à l'exothermicité de la réaction d'hydratation provoquent en effet des problèmes de fissuration qui conduisent à une trop grande dispersion des mesures. La taille réduite des micro éprouvettes utilisées au laboratoire permet une meilleure dissipation de la chaleur libérée au cours de l'hydratation, ce qui permet de s'affranchir de cette contrainte. Pour une échéance, la valeur de contrainte retenue est la moyenne des mesures de contraintes à la rupture obtenue, sur au moins 7 échantillons. La dispersion des mesures a été calculée pour chaque série et est en moyenne inférieure à 8%.

II.1.b. Modes de préparation et de conservation des éprouvettes

La préparation des micro éprouvettes est réalisée selon la procédure suivante : la pâte de ciment est gâchée manuellement pendant trois minutes. Elle est ensuite introduite en plusieurs étapes dans des moules en téflon qui ont été spécialement confectionnés au laboratoire. Entre chaque étape, les moules sont vibrés afin de prévenir la formation de bulles d'air, néfastes à une bonne répétabilité des résultats.

Les moules sont ensuite conservés dans une enceinte à 100% d'humidité pendant trois jours. Passé ce délai, les micro éprouvettes sont démoulées et mises en cure dans des solutions de nitrate de sodium (ou potassium) de même concentration en nitrate que les solutions d'hydratation et saturée en chaux. Ces précautions permettent d'éviter le séchage des pâtes de ciment ainsi que la lixiviation des nitrates dans la solution de cure.

Avant chaque essai, une rectification des faces par polissage est effectuée de manière à obtenir un parallélisme parfait entre les faces de l'échantillon⁶⁵.

⁶⁵ Boulay, C., Le Maou, F., and Renwez, S. (1999). "Quelques pièges à éviter lors de la détermination de la résistance et du module en compression sur cylindres de béton." *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 220, 63-74.

II.1.c. La presse

Une presse mécanique a été utilisée pour réaliser les essais en compression. Cet appareil, conçu et développé au laboratoire par Jean-Philippe Pérez, est spécialement adapté pour la mesure des contraintes à la rupture de micro éprouvettes de pâte pure ou de mortiers. Elle est équipée d'un capteur de force dont la limite d'utilisation est fixée à 500 daN. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de montée de contrainte constante de $0,25 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$. Une photographie de l'appareillage est présentée sur la Figure 64.



Figure 64 : Photographies de la presse utilisée pour mesurer les résistances en compression des éprouvettes des pâtes et mortiers de ciment (à gauche) et des moules en téflon utilisés pour fabriquer ces mêmes éprouvettes (à droite).

II.2. Résistance à la compression des pâtes de ciment et de mortiers

II.2.a. Cas des pâtes de ciment

Les résistances à la compression ont été mesurées sur des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de gâchage préparées à partir de phosphate et nitrate de sodium et de phosphate et nitrate de potassium. Les caractérisations à la rupture ont été effectuées aux échéances de 3, 7,

*III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés
mécaniques des pâtes de ciment*

14, 28 jours et 3 mois avec la presse présentée au paragraphe précédent. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 65 pour les pâtes de ciment gâchées avec les solutions de phosphate et de nitrate de sodium et sur la Figure 66 pour les pâtes gâchées avec les solutions de phosphate et nitrate de potassium.

L'analyse des résultats montre qu'au bout de trois mois, l'ensemble des échantillons a atteint une résistance qui semble stabilisée. La comparaison des différents cas étudiés conduit à plusieurs remarques :

- Les pâtes de ciment hydratées avec de l'eau présentent les contraintes à la rupture les plus élevées quelles que soient les échéances.
- L'addition de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium aux solutions de gâchage a pour conséquence de diminuer les résistances mécaniques des pâtes de ciment. Celles-ci peuvent être réduites de plus de 30 % dans le cas de l'hydratation avec le nitrate de potassium au bout de 3 mois.
- Dans le cas où les pâtes de ciment sont hydratées avec les solutions phosphate / nitrate, l'augmentation de la concentration en phosphate ralentit le durcissement. A titre d'exemple, les pâtes de ciment hydratées avec les solutions de concentration en phosphates 50 g.L^{-1} présentent à toutes les échéances les contraintes à la rupture les plus faibles (50% de réduction par rapport à la pâte de ciment référence).

Pour une concentration en phosphates donnée, l'influence du cation (sodium ou potassium) de la solution de gâchage n'apparaît pas significative compte tenu des incertitudes sur les mesures (8% en moyenne). On ne retiendra donc seulement que la résistance mécanique à la compression des pâtes de ciment est pénalisée par l'augmentation de la concentration en phosphate mais aussi par l'addition de nitrate alcalin aux solutions d'hydratation. De plus, nous avons voulu savoir si la précipitation d'un phosphate de calcium était susceptible de pénaliser les résistances. Nous avons pour cela mesurer la résistance à la compression de pâtes de ciment additionnée d'une quantité d'hydroxylapatite égale à celle susceptible de précipiter lors d'une hydratation d'une pâte avec une solution de concentration en phosphate 50 g.L^{-1} .

III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment

Les résultats sont présentés Figure 67. Ils montrent aux incertitudes près que dans ces conditions, la présence d'hydroxylapatite n'influe pas sur les résistances à la compression.

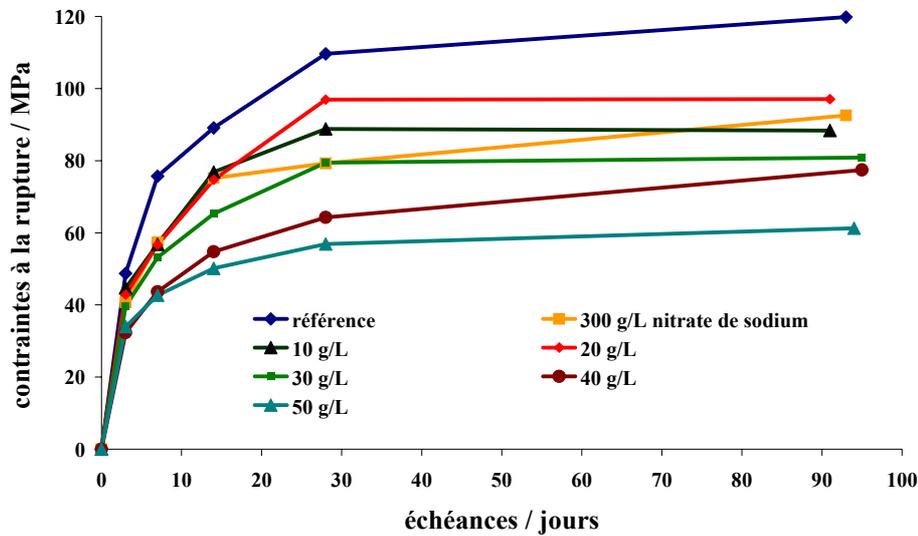


Figure 65 : Evolution des contraintes à la rupture pour des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de différentes concentrations en phosphate et nitrate de sodium ($e/c=0,3$).

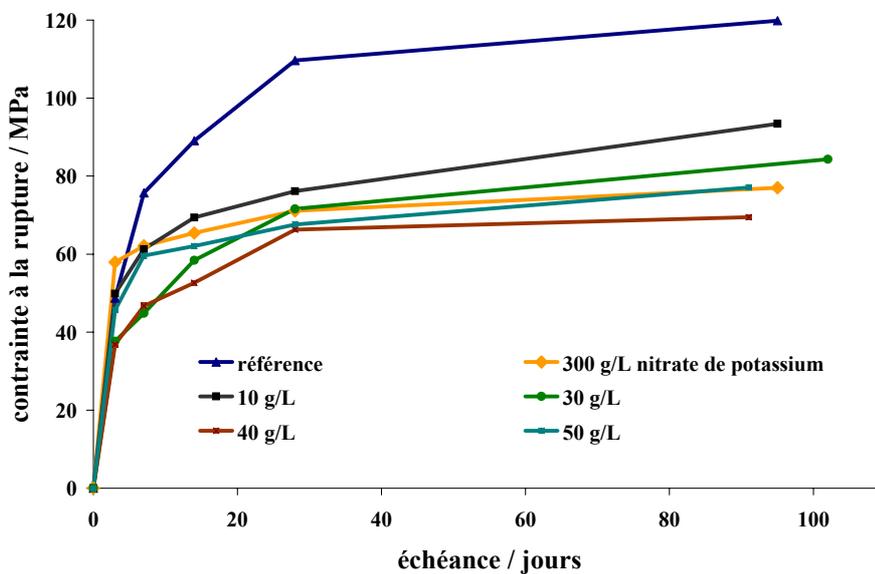


Figure 66 : Evolution des contraintes à la rupture pour des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de différentes concentrations en phosphate et nitrate de potassium ($e/c=0,3$).

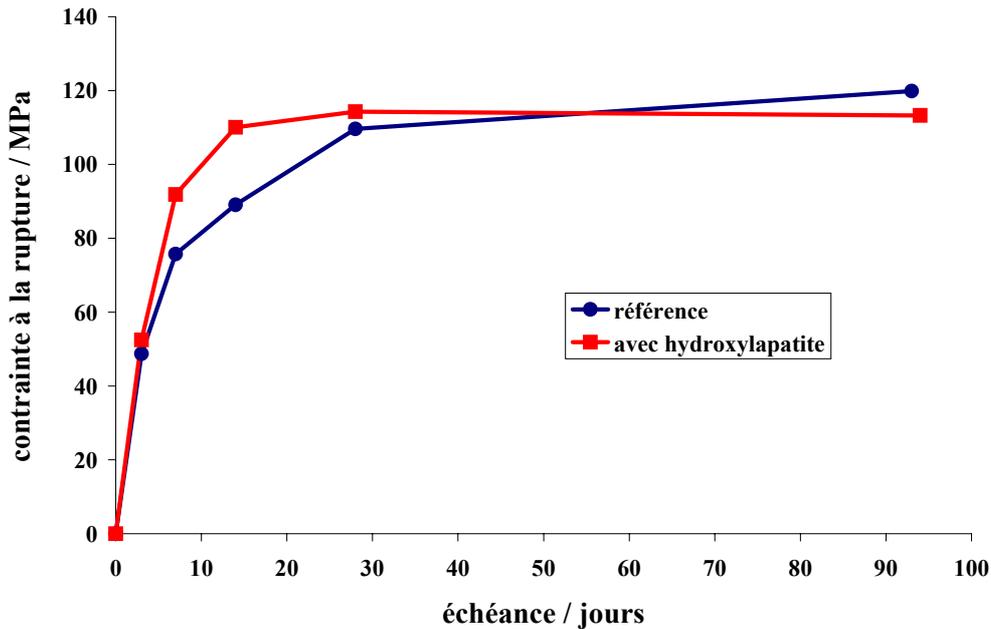


Figure 67: Evolution des contraintes à la rupture pour des pâtes de ciment hydratées avec de l'eau et dont l'une des pâtes a été additionnée d'une certaine quantité d'hydroxylapatite ($e/c=0,3$).

II.2.b. Cas des mortiers de ciment

Un suivi des contraintes à la rupture identique à celui effectué sur les pâtes de ciment a été réalisé sur des micro éprouvettes de mortiers. Dans le but d'étudier l'influence des grandes concentrations en phosphates, cette étude a été uniquement réalisée avec le système complexe phosphate de potassium / nitrate de potassium qui présente une solubilité permettant d'atteindre des valeurs de concentrations élevées (80 g.L^{-1}) contrairement au système complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium. La composition des micro éprouvettes de mortiers (Tableau 20) est identique à celle des éprouvettes dont nous avons suivi l'évolution des variations dimensionnelles (partie suivante). Cette formulation a été retenue en raison de sa proximité avec celle du matériau d'enrobage du concentrât réel.

III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés mécaniques des pâtes de ciment

Masse de ciment / g	Masse de sable de Fontainebleau / g (granulométrie 0-300 μm)	Rapport liquide sur solide
1000	374	0,35

Tableau 20 : Composition des micro éprouvettes de mortiers

Les résultats des mesures de contraintes à la rupture obtenus sur les éprouvettes de mortiers sont présentés Figure 68. Ils présentent la même évolution que ceux obtenus sur pâtes de ciment : les mortiers hydratés avec de l'eau détiennent les résistances les plus fortes et l'augmentation de la concentration en phosphates dans les solutions de gâchage conduit à réduire continûment les performances mécaniques. Il est important de souligner que les très fortes concentrations en phosphate réduisent considérablement la résistance des mortiers. Ces résistances sont diminuées de plus de la moitié par rapport à la référence pour des hydratations avec une concentration en phosphate de 50 et 80 g.L^{-1} .

Les éprouvettes hydratées avec une forte concentration en nitrate de potassium présentent elles aussi des résistances plus faibles que les éprouvettes références. Nous pouvons donc penser que l'addition de ce sel contribue à affaiblir les résistances mécaniques.

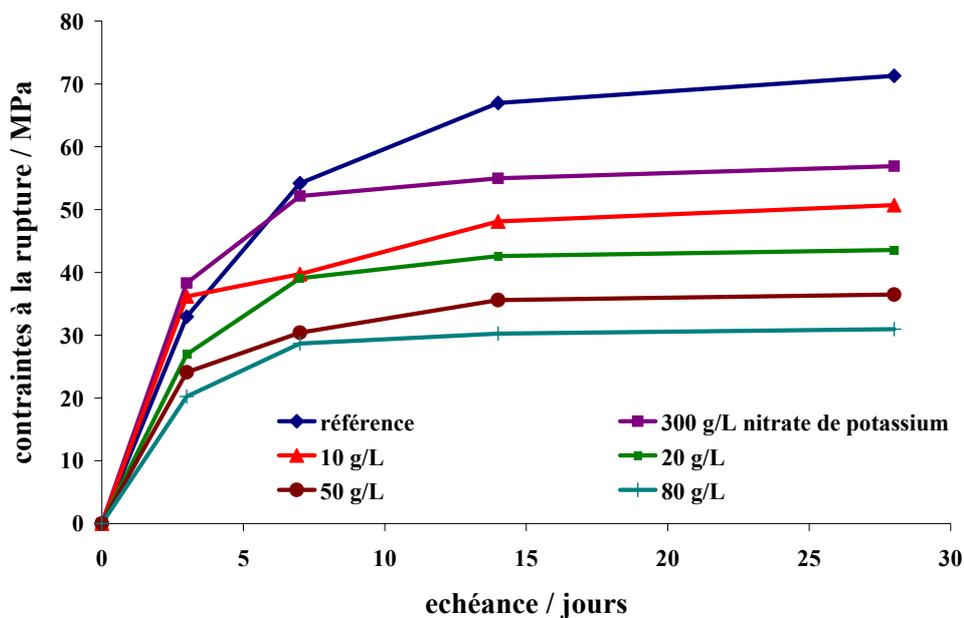


Figure 68 : Evolution des contraintes à la rupture pour des mortiers de ciment hydratés avec des solutions de différentes concentrations en phosphate et nitrate de potassium ($e/c=0,35$).

II.3. Relation résistance à la compression / degré d'hydratation

II.3.a. Détermination de l'avancement réactionnel des échantillons

Après avoir mesuré les résistances mécaniques des micro éprouvettes de pâtes de ciment et de mortiers à différentes échéances, nous avons déterminé leur avancement réactionnel respectif. Ces derniers ont été estimés par thermogravimétrie à partir de la quantité de portlandite contenue dans les différents échantillons après broyage⁶⁶. Cette opération a été réalisée immédiatement après la mesure des contraintes à la rupture et sans aucun traitement préalable de manière à obtenir des résultats comparables sans intervention de produit extérieur destiné à bloquer l'hydratation.

Dans la littérature, la décomposition de l'hydroxyde de calcium intervient pour des températures comprises entre 425 et 550°C⁶⁶. Dans le contexte de notre étude, la quantité de portlandite précipitée à une échéance précise a été déterminée à partir des thermogrammes de la façon suivante :

Les bornes du domaine de déshydratation de la portlandite ont été fixées grâce à la courbe dérivée de la perte de masse (Figure 69), au début et à la fin du deuxième pic correspondant à ce phénomène. La marge d'erreur sur la mesure de perte de masse due à la déshydratation de la portlandite a été estimée en répétant la mesure quatre fois sur le même échantillon et conduit à une erreur inférieure à 5 %.

Remarque : Il existe d'autres méthodes (comme celle de l'eau liée) pour déterminer l'avancement réactionnel d'une réaction d'hydratation d'un matériau cimentaire. Celle que nous avons utilisée n'est sans doute pas la plus précise et pourrait être discutée. Néanmoins, elle donne une idée correcte de l'évolution générale de l'avancement réactionnel.

⁶⁶ Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, London.

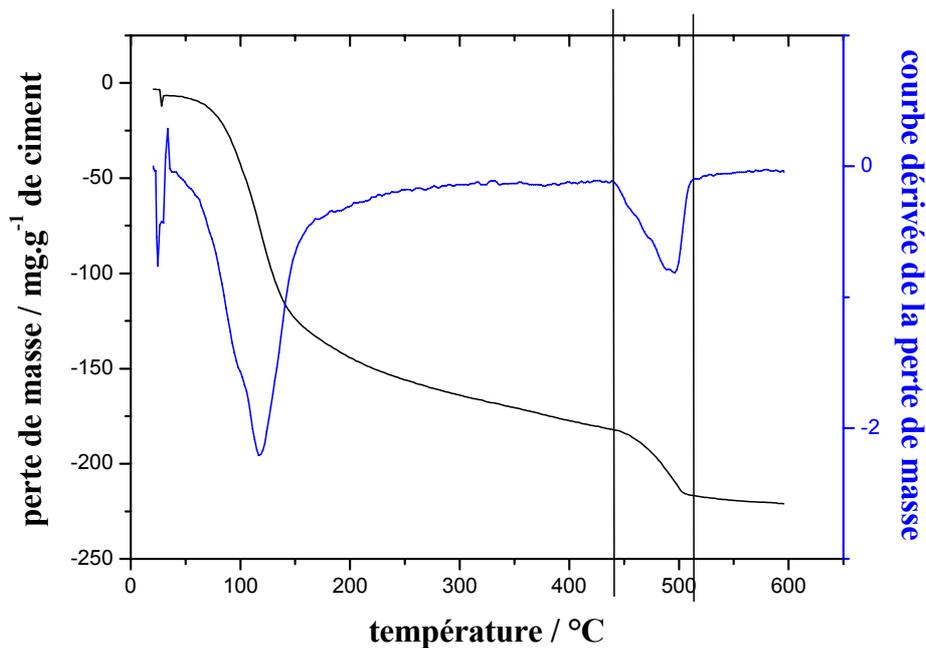


Figure 69 : Thermogramme représentant la perte de masse d'un échantillon d'une pâte de ciment hydratée et broyée. La température de mesure varie de 20 à 600°C. La courbe bleue représente la courbe dérivée de la perte de masse qui nous a permis de borner le domaine caractéristique de la déshydratation de la portlandite.

II.3.b. Cas des pâtes de ciment

Les avancements réactionnels des différentes pâtes de ciment hydratées avec le système complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium ont été estimés à partir de leur pourcentage de portlandite. Les résultats de ces mesures sont présentés Figure 70. Ils indiquent clairement que les pâtes de ciment gâchées avec l'eau uniquement présentent les taux d'hydratation les plus élevés à chaque échéance. Les échantillons hydratés avec les solutions complexes phosphate / nitrate présentent des taux d'hydratation décroissants avec l'augmentation de la concentration en phosphate. Compte tenu de l'évolution des contraintes à la rupture avec l'augmentation de la concentration en phosphate exposée au paragraphe II.2.a, ces résultats sont en parfaite cohérence. Ils indiquent que la diminution des résistances mécaniques peut s'expliquer en partie par un avancement réactionnel plus faible.

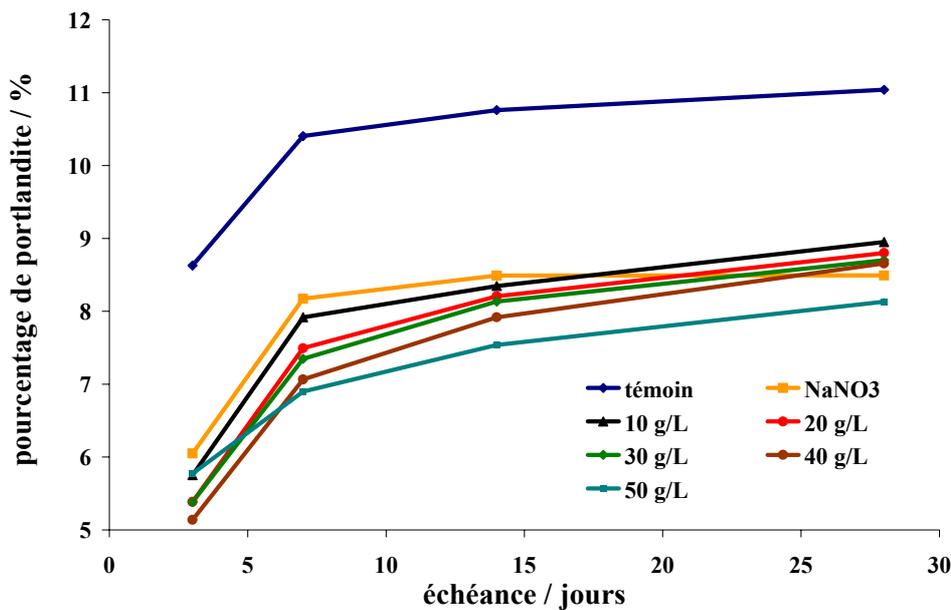


Figure 70 : Détermination du pourcentage de portlandite contenu dans les différents échantillons de pâtes de ciment hydratées avec le système complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium et dont la contrainte à la rupture a été mesurée à différentes échéances.

Néanmoins, une remarque importante s'impose : le pourcentage de portlandite mesuré sur les micro éprouvettes de pâte pure hydratées avec de l'eau uniquement est très supérieur à ceux relevés sur les micro éprouvettes hydratées en présence de sel. Cette différence est bien plus importante que ce à quoi nous pouvions nous attendre compte tenu des différences observées sur les contraintes à la rupture de ces mêmes échantillons. Il apparaît donc clairement que la présence de sel a une influence non négligeable sur les quantités de portlandite précipitée. Il ne faut donc pas voir dans ces résultats des mesures absolues mais plutôt une tendance représentative de la réalité.

II.3.c. Cas des mortiers

De la même manière que nous l'avons fait pour les pâtes de ciment, les avancements réactionnels des éprouvettes de mortiers ont été déterminés par analyse thermogravimétrique. Les résultats des mesures sont présentés Figure 71. Bien que le nombre d'échantillons soit réduit, les résultats obtenus sont dans la continuité de ceux obtenus avec les pâtes de ciment. Il apparaît clairement que les éprouvettes hydratées avec les solutions complexes phosphate /

nitrate de concentration croissante en phosphate présentent, pour une même échéance, les avancements réactionnels les plus faibles. Ces résultats sont également en cohérence avec l'évolution des résistances à la compression présentée au paragraphe II.2.b.

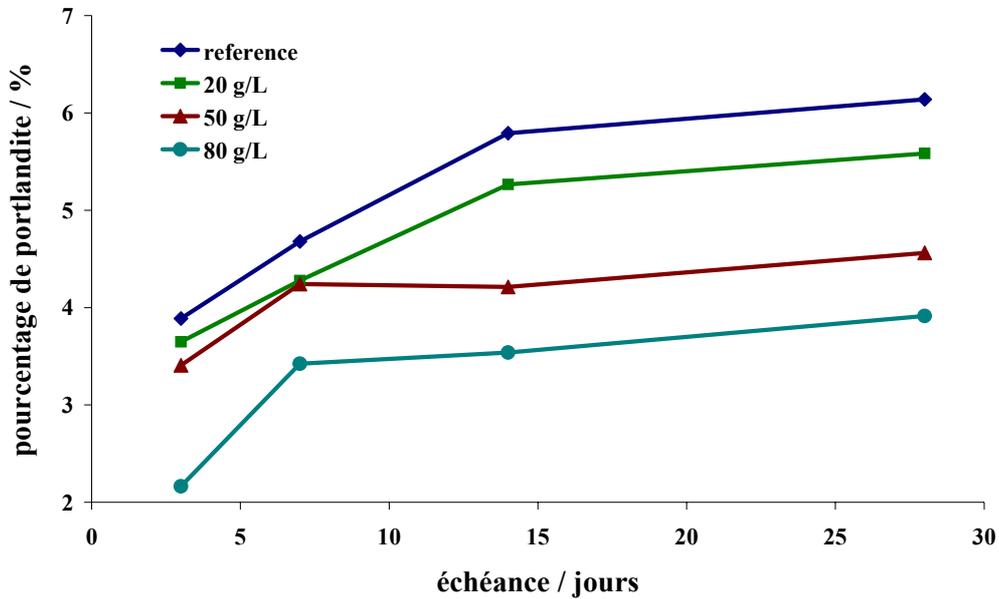


Figure 71 : détermination du pourcentage de portlandite contenu dans les différents échantillons de mortiers hydratés avec le système complexe phosphate de potassium / nitrate de potassium et dont la mesure des contraintes à la rupture a été mesurée à différentes échéances.

II.4. Conclusion

L'essentiel à retenir de cette étude est que l'augmentation de la concentration en phosphates dans les solutions d'hydratation complexes phosphate / nitrate fragilise de façon croissante les pâtes de ciment ainsi que les mortiers. La présence de sels de nitrate affaiblit également les performances mécaniques des échantillons testés. Cette diminution croissante des performances mécaniques apparaît liée à une limitation de l'avancement réactionnel avec l'augmentation de la concentration en phosphate et par conséquent à une quantité de C-S-H précipitée plus faible. La précipitation de phosphate de calcium ne semble pas avoir d'incidence particulière sur les résistances mécaniques des pâtes de ciment comme a pu le montrer l'expérience réalisée avec un ajout d'hydroxylapatite. La fragilisation entraînée par la présence d'ions ortho phosphate dans les solutions d'hydratation, dans la gamme de

*III. Influence du système complexe phosphate / nitrate sur l'hydratation et les propriétés
mécaniques des pâtes de ciment*

concentration étudiée, n'est pas susceptible de faire diminuer les résistances mécaniques en dessous de la limite de 8 MPa requise pour la matrice d'enrobage des concentrâts.

Quatrième partie : Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers de ciment conservées dans des milieux étanches et aqueux

Comme nous l'avons justifié en introduction, la connaissance du comportement dimensionnel des matrices cimentaires dans leurs conditions normales de conservation mais également dans des conditions accidentelles avec intrusion d'eau dans le site de stockage est essentielle. En effet, les conteneurs destinés à recevoir les matrices cimentaires jouent le rôle de barrière confinante envers le milieu extérieur. En aucun cas, les matrices ne doivent donc faire subir aux conteneurs des contraintes susceptibles de les endommager. Notre étude s'est donc focalisée sur l'influence que des ions ortho phosphates d'une part et les sels de nitrates alcalins présents dans les solutions gâchage d'autre part ont sur l'évolution des dimensions d'éprouvettes normalisées de mortier conservées dans deux milieux différents : l'air confiné et l'eau. Nous présenterons dans un premier temps les résultats des variations dimensionnelles obtenues avec les éprouvettes conservées dans les conditions étanches puis celles conservées sous eau et nous discuterons ensuite des origines des différents phénomènes observés.

I. Fabrication et présentation du dispositif de suivi des variations dimensionnelles

Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons commencer par détailler le mode de préparation des éprouvettes ainsi que le dispositif de suivi des variations dimensionnelles.

I.1. Préparation des éprouvettes de mortiers 4*4*16

Le suivi des variations dimensionnelles a été réalisé à partir d'éprouvettes normalisées de dimensions 4*4*16 cm³. La composition des éprouvettes de mortier est la même que celle utilisée pour la préparation des micro éprouvettes qui ont servies à la mesure des résistances mécaniques (voir partie précédente). Compte tenu des quantités à préparer, le mortier a été

gâché à l'aide d'un malaxeur. Il a ensuite été coulé dans des moules pouvant contenir trois éprouvettes puis vibré après remplissage, pour prévenir la formation de bulles d'air. Les éprouvettes sont ensuite recouvertes d'une plaque de verre et conservées en chambre humide pendant trois jours avant d'être démoulées. Le suivi de leur dimension débute le jour même du démoulage après installation des éprouvettes dans leur cellule respective. Deux séries de suivis ont été opérées à une année d'intervalle. Elles ont duré entre 2 et 3 mois suivant les cas.

I.2. Dispositif de suivi des variations dimensionnelles

L'évolution des variations dimensionnelles des éprouvettes de mortiers a été suivie à l'aide d'un dispositif particulier conçu et réalisé au C.E.A.. Il permet de suivre l'évolution des dimensions de manière continue et non de manière occasionnelle comme c'est le cas dans la plupart des laboratoires. L'avantage principal de ce montage est de pouvoir détecter les comportements rapides et inattendus dans l'évolution des dimensions et qui ne pourrait l'être avec le type de suivi occasionnel généralement effectué.



Figure 72 : Photographie représentant le dispositif de suivi des dimensions en continu d'éprouvettes de mortiers.

Le dispositif se présente en deux parties. La première est constituée d'une cellule munie d'un plot de soutien destiné à recevoir l'éprouvette. Cette cellule est hermétiquement close et peut être remplie de liquide (l'eau par exemple). Au cours de notre travail, le volume d'eau utilisé pour la conservation des éprouvettes sous eau a toujours été de 700 ml. La seconde partie se compose du capteur de déplacement ainsi que du système d'acquisition des mesures auquel il est relié. La Figure 72 représente une photographie des montages utilisés.

II. Evolutions dimensionnelles des éprouvettes de mortiers conservées sous air

Compte tenu du nombre limité de cellules permettant un suivi en continu des variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortiers, nous n'avons pu réaliser une étude systématique pour toutes les concentrations en phosphate avec les différents systèmes phosphate / nitrate dans toutes les conditions de conservation. Nous avons donc dû faire des choix entre les éprouvettes conservées sous eau et celles conservées sous air et avec quelles solutions d'hydratation. La première série de suivis ayant donné des résultats plus intéressants avec le mode de conservation sous eau, les expériences avec conservation sous air ont donc été limitées lors de la deuxième campagne expérimentale.

II.1. Cas des éprouvettes hydratées avec des solutions ne contenant que des sels de nitrates alcalins

Dans ce premier cas, nous avons choisi de suivre l'évolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers hydratées en présence de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium. Les concentrations en nitrate utilisées sont de 300 g.L^{-1} , ce qui correspond à $3,52 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le nitrate de sodium et $2,97 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le nitrate de potassium. Les courbes de variations dimensionnelles obtenues dans ces deux cas ainsi que la courbe de l'éprouvette référence sont présentées Figure 73. Elles mettent en évidence dans les trois cas un retrait (allongement négatif) des éprouvettes de mortier au cours du temps. Nous remarquerons que les retraits ne sont toujours pas stabilisés au bout de trois mois de suivi, ce qui suppose que le phénomène se poursuive encore quelques semaines. De plus, il apparaît que ce retrait n'a pas la même

importance suivant la solution d'hydratation utilisée. L'éprouvette hydratée avec le nitrate de sodium présente le retrait le plus faible. L'échantillon référence présente lui un retrait intermédiaire tandis que celui hydraté avec le nitrate de potassium présente le retrait le plus important.

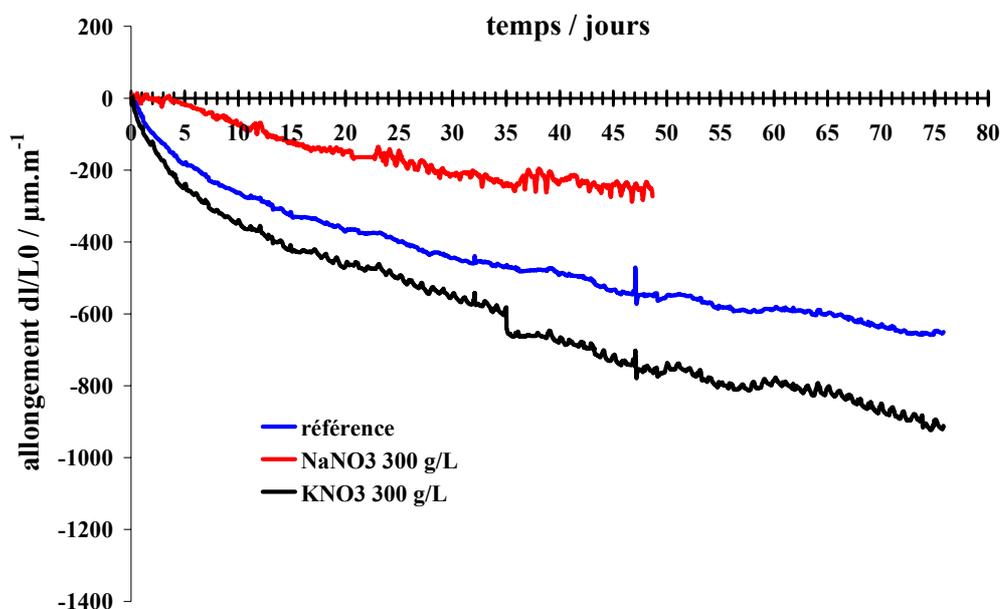


Figure 73 : Evolution des variations dimensionnelles pour des éprouvettes de mortiers conservées sous air et hydratées soit avec de l'eau uniquement ou soit avec une concentration de nitrate de sodium ou potassium de 300 g.L^{-1} .

II.2. Cas des éprouvettes hydratées avec le système complexe phosphate / nitrate

Le choix des solutions d'hydratation des éprouvettes de mortiers pour le suivi des variations dimensionnelles conservées sous air s'est porté sur les solutions complexes phosphate de sodium / nitrate de sodium et phosphate de potassium / nitrate de potassium, toutes les deux avec une concentration en phosphate de 50 g.L^{-1} . Ce choix a été motivé par le fait que nous voulions observer un effet éventuel de la concentration en phosphate (d'où une concentration en phosphate suffisamment élevée) et éventuellement un effet dû à la nature des contre ions associés au phosphate et au nitrate. Les courbes des variations dimensionnelles associées à ces deux cas sont présentées Figure 74. Elles montrent que l'éprouvette référence présente le

retrait le plus faible tandis que l'éprouvette hydratée avec la solution complexe phosphate de potassium / nitrate de potassium présente le retrait le plus fort. Il existe par ailleurs une différence importante de retrait entre les éprouvettes hydratées avec les deux systèmes complexes. Un retrait plus important est observé sur l'éprouvette hydratée avec le système complexe au potassium tout comme il l'avait été en présence de nitrate de potassium seul (voir paragraphe précédent).

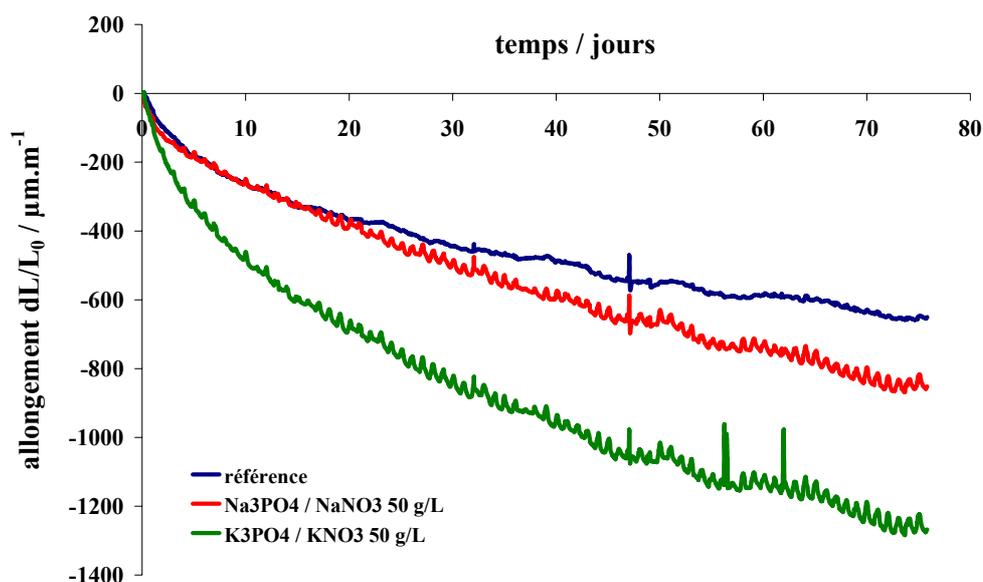


Figure 74 : Evolution des variations dimensionnelles pour des éprouvettes de mortiers conservées sous air et hydratées avec de l'eau uniquement et des solutions complexes phosphate de sodium / nitrate de sodium et phosphate de potassium / nitrate de potassium à une concentration de 50 g.L^{-1} de phosphate.

III. Evolutions dimensionnelles des éprouvettes de mortiers conservées en immersion sous eau

III.1. Cas des éprouvettes hydratées avec des sels de nitrate alcalin

Le même type d'expériences qu'au paragraphe précédent a été réalisé en conservant les éprouvettes de mortiers dans des solutions de cure d'eau distillée (700 mL). Cette fois ci, cinq éprouvettes ont été suivies. Parmi elles, une éprouvette référence hydratée avec de l'eau, deux éprouvettes hydratées avec une même concentration molaire de nitrate de sodium et de nitrate

IV. Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers conservées dans des milieux étanches et aqueux

de potassium (2 mol.L^{-1}) et deux éprouvettes hydratées avec une concentration massique de 300 g.L^{-1} (concentration molaire : $3,52 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le nitrate de sodium et de $2,97 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le nitrate de potassium). Les résultats obtenus sont présentés Figure 75.

Dans les cinq cas étudiés, les éprouvettes de mortier présentent un gonflement (allongement positif). Ce gonflement présente deux périodes. Une première période, très brève, correspondant aux premières heures d'immersion dans la solution de cure et qui indique un gonflement rapide de toutes les éprouvettes (environ $80 \mu\text{m.m}^{-1}$ en quelques heures). La seconde période concerne le reste du temps où les gonflements augmentent de manière plus lente mais différente suivant les concentrations molaires en sels des solutions d'hydratation. En effet, les résultats montrent que plus les éprouvettes sont hydratées avec une solution concentrée, plus leur gonflement est important. Nous pouvons également remarquer que les gonflements sont identiques lorsque les concentrations molaires en nitrate de sodium et en nitrate de potassium sont les mêmes (2 mol.L^{-1}).

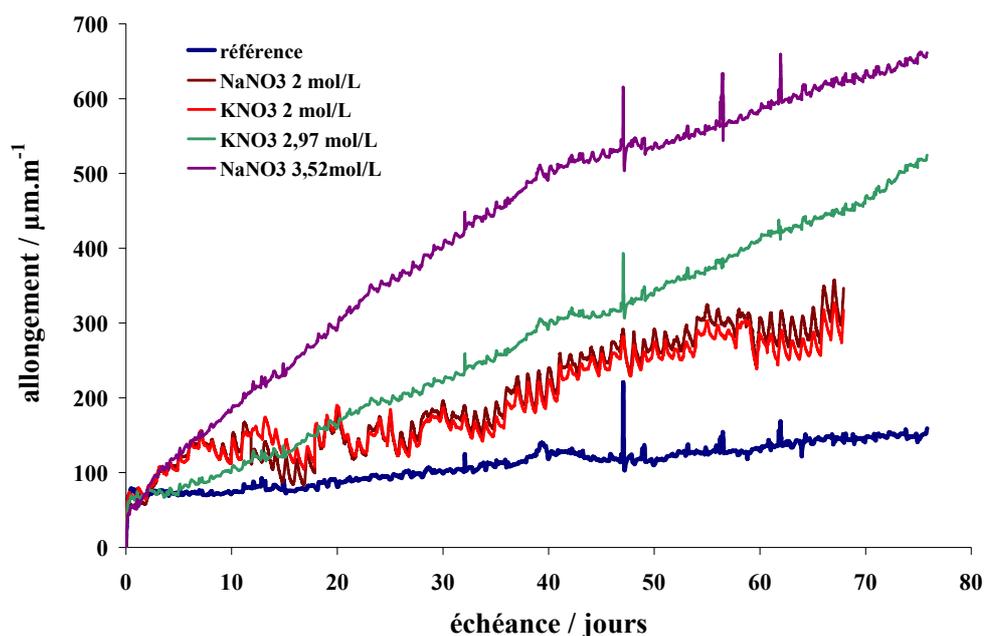


Figure 75 : Evolution des variations dimensionnelles pour des éprouvettes de mortiers conservées sous eau et hydratées avec différentes concentrations de nitrate de sodium ou de nitrate de potassium.

Remarque : Il existe une différence de bruit de fond entre les différentes courbes présentées. Cette différence est due au fait que deux campagnes expérimentales ont été réalisées à une année d'intervalle dans des conditions légèrement différentes. Les éprouvettes ayant été conservées dans deux salles différentes dont l'une était climatisée, l'autre non. L'amplitude

du bruit de fond sur certaines courbes s'explique par les variations de température entre le jour et la nuit.

III.2. Cas des éprouvettes hydratées avec différentes solutions de phosphate avec et sans nitrate

Dans le cas des éprouvettes hydratées avec différentes solutions contenant des ions ortho phosphate et conservées sous eau, plusieurs cas de figure ont été étudiés. Nous avons dans un premier temps comparé l'évolution des variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortiers hydratées avec les deux solutions complexes phosphate / nitrate (sodium et potassium) de concentration en phosphate de 50 g.L^{-1} avec une éprouvette hydratée avec une solution de phosphate de potassium uniquement et de même concentration en phosphate (Figure 76).

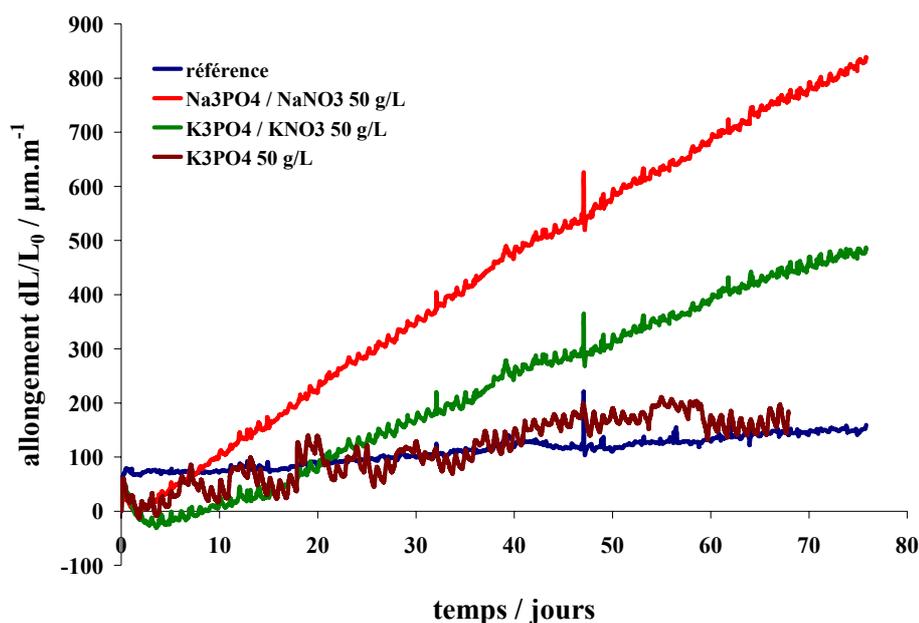


Figure 76 : Evolution des variations dimensionnelles pour des éprouvettes de mortiers conservées sous eau et hydratées avec de l'eau uniquement et des solutions complexes phosphate de sodium / nitrate de sodium et phosphate de potassium / nitrate de potassium à une concentration de 50 g.L^{-1} de phosphate, et une dernière hydratée avec une solution de phosphate de potassium seulement et de concentration en phosphate de 50 g.L^{-1} .

Cette comparaison a permis de montrer que l'éprouvette hydratée avec la solution complexe phosphate de sodium / nitrate de sodium présente le gonflement le plus important, suivie par

celle hydratée avec la solution complexe phosphate de potassium / nitrate de potassium et enfin de celle hydratée avec le phosphate de potassium uniquement. Nous constatons ici encore que les éprouvettes hydratées avec les solutions les plus concentrées en sel présentent les gonflements les plus importants ; ce qui est à rapprocher des résultats des gonflements obtenus avec les éprouvettes hydratées avec des concentrations croissantes en sel de nitrate (paragraphe III.1).

Cette série de suivis a également permis de mettre en évidence un phénomène intervenant dès le premier jour suivant la mise des éprouvettes en solution de cure. Nous avons pu observer après un gonflement rapide dans les premières heures suivant la mise en solution, un retrait des éprouvettes lorsque celles-ci sont hydratées avec des solutions contenant des ions ortho phosphate ; retrait qui n'est ni observé sur l'éprouvette référence ni sur celles hydratées avec les solutions ne contenant que des sels de nitrates alcalins (Figure 77). Nous pouvons également remarquer que ce retrait est plus important dans le cas de l'hydratation avec la solution complexe phosphate / nitrate dont le contre ion est le potassium.

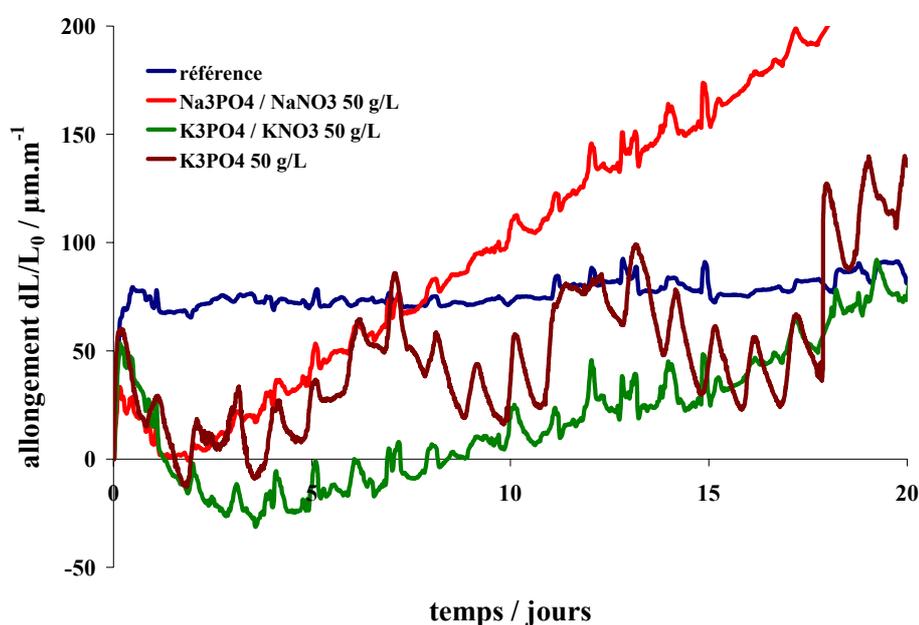


Figure 77 : Zoom sur les premiers jours de la Figure 76.

Dans un deuxième temps, nous avons suivi l'évolution des variations dimensionnelles d'éprouvettes dont nous avons fait varier la concentration en phosphate dans les solutions

d'hydratation complexes phosphate de potassium / nitrate de potassium de salinité constante 300 g.L⁻¹ (Figure 78).

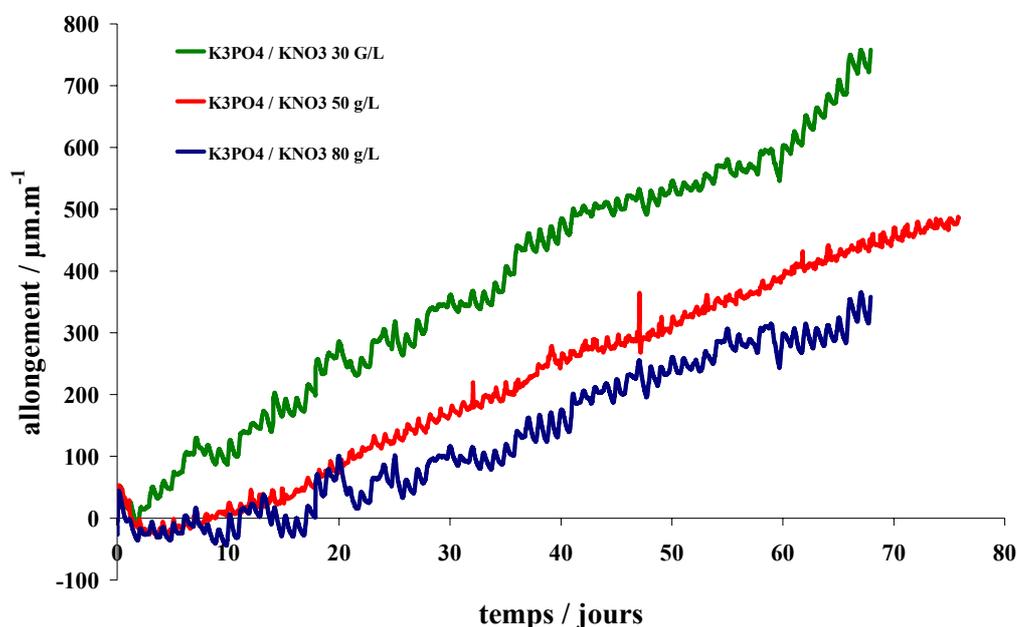


Figure 78 : Evolution des variations dimensionnelles pour des éprouvettes de mortiers conservées sous eau et hydratées avec des solutions complexes phosphate de potassium / nitrate de potassium de différentes concentrations en phosphate.

L'évolution des courbes de variations dimensionnelles montrent une nouvelles fois que plus les solutions d'hydratation sont chargées en nitrate alcalin, plus les éprouvettes ont un gonflement important. En effet, les solutions les moins concentrées en phosphate sont celles les plus concentrées en sel alcalin. De plus, nous retrouvons dans ces différents cas le retrait initial des premiers jours observés ci-dessus lorsque les solutions d'hydratation contiennent des ions ortho phosphate. A la vue des résultats, le retrait semble augmenter avec la concentration en phosphate initiale.

IV. Discussion

Cas des éprouvettes conservées sous air :

Dans des systèmes tels que les mortiers de ciment, le retrait du matériau au cours du temps peut être lié à la conjugaison de plusieurs paramètres. Les mortiers de ciment étant des

matériaux poreux dont une partie de ces pores est remplie de solution, il existe des tensions capillaires qui apparaissent en limite des phases liquide et vapeur. Ces tensions ont naturellement tendance à augmenter au fur et à mesure que la solution contenue dans les pores est consommée par l'hydratation du ciment. Cette consommation de solution fait en effet déplacer le front des tensions capillaires des plus gros pores vers les plus petits, ce qui a pour effet de faire augmenter ces tensions capillaires et donc de provoquer un retrait progressif du matériau. Ce phénomène est généralement appelé retrait endogène. L'importance des tensions dépendant de la taille des pores, l'importance des retraits sera également fonction de la microstructure initiale du matériau.

Dans le cas des éprouvettes hydratées avec des sels de nitrate alcalin uniquement, l'augmentation de la salinité des solutions d'hydratation va engendrer une augmentation de la tension liquide-vapeur et augmenter l'importance des forces capillaires ce qui toutes choses étant égales par ailleurs devrait conduire à un retrait plus important en présence de sel qu'en leur absence. Or, les observations faites ne confirment pas cette prédiction dans le cas de l'hydratation en présence de nitrate de sodium. L'hypothèse d'une erreur expérimentale peut être écartée compte tenu que cette expérience ainsi que l'expérience référence ont été doublées et donnent des résultats comparables. L'évolution des retraits des différents échantillons ne peut donc pas s'expliquer uniquement par l'augmentation des tensions capillaires liées à l'augmentation de la salinité des solutions d'hydratation. Il est donc fortement probable que cette évolution soit également liée à la structuration du matériau en fonction des solutions d'hydratation utilisées. Ces structures n'ont pu être déterminées avec les moyens que nous possédons. Même si la technique de porosimétrie par intrusion de mercure permet d'estimer la porosité ainsi que la taille d'entrée des pores, elle ne permet pas d'en avoir une idée structurale suffisante.

Les expériences réalisées avec les éprouvettes hydratées avec les solutions complexes phosphate / nitrate ont montrées quant à elles un retrait supérieur à ceux observés en présence de nitrate uniquement. La substitution d'une partie des sels de nitrate par des sels de phosphate a donc eu pour effet de favoriser le retrait des éprouvettes. Ceci suggère que les ions ortho phosphates initialement présents dans les solutions de cure et qui ont dû précipiter sous forme de phosphate de calcium comme nous l'avons suggéré dans les parties précédentes puissent provoquer une augmentation des tensions capillaires à l'intérieur des éprouvettes.

IV. Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers conservées dans des milieux étanches et aqueux

Nous pouvons également remarquer que la différence de retrait semble rester constante entre les deux séries d'expériences avec et sans phosphate ($\Delta=500 \mu\text{m.m}^{-1}$). Il est donc probable que l'addition de phosphate favorise le retrait du matériau et que cet effet soit additif à celui engendré par les sels de nitrate.

Cas des éprouvettes conservées sous eau :

Pour plus de clarté, nous commencerons par discuter des éprouvettes hydratées avec des solutions uniquement concentrées en sels alcalins avant d'en venir à celles hydratées avec des ions ortho phosphate.

Nous avons observé précédemment que plus les solutions d'hydratation des éprouvettes étaient concentrées en sels et plus le gonflement était important. Nous avons également remarqué que l'immersion en solution de cure des éprouvettes hydratées avec une même concentration molaire mais avec deux sels différents (nitrate de sodium et nitrate de potassium) occasionne un gonflement identique ; ce qui suggère que le gonflement soit davantage lié à un effet de concentration qu'à un effet spécifique des ions introduits.

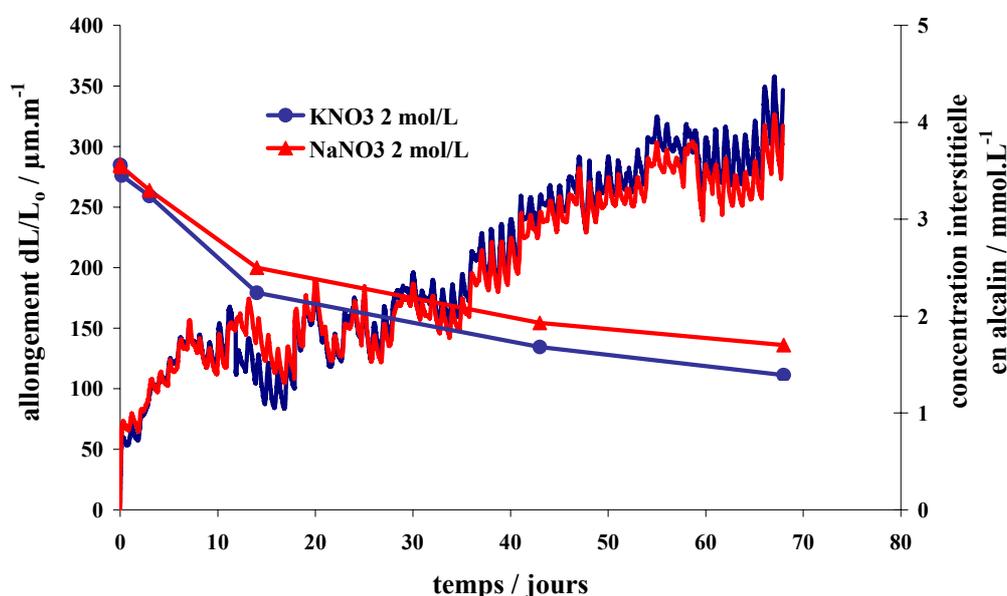


Figure 79 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions alcalins dans la solution de cure ainsi que l'allongement des éprouvettes de mortier hydratées avec une concentration de 2 mol.L^{-1} en nitrate de sodium et en nitrate de potassium.

IV. Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers conservées dans des milieux étanches et aqueux

Nous avons également pu suivre grâce à une analyse chimique des solutions de cure à différentes échéances, la lixiviation des ions alcalins (sodium et potassium) contenus dans les éprouvettes vers les solutions de cure ; ces ions alcalins proviennent des solutions d'hydratation des éprouvettes (nitrate de sodium ou nitrate de potassium) et de ceux naturellement contenus dans le ciment sous forme de sulfate alcalin en général. Ce suivi nous a permis de remonter à l'évolution des concentrations en sels des solutions interstitielles des différents échantillons après avoir déterminé leur volume poreux par porosimétrie à intrusion de mercure. Nous avons remarqué que pour une même concentration en sel, l'évolution des concentrations interstitielles en alcalins étaient très proches (Figure 79). Ces observations vont également dans le sens d'un effet de concentration plutôt que d'un effet spécifique des sels alcalins pour expliquer les différences de gonflement des éprouvettes.

La lixiviation des sels alcalins dans la solution de cure s'explique par le gradient de concentration en sel qui existe entre la solution interstitielle et la solution de cure constituée initialement d'eau pure. Dès l'immersion des éprouvettes, les ions alcalins vont diffuser en direction de la solution de cure de manière à équilibrer les concentrations en sels dans l'ensemble du système.

De plus, la différence de concentrations en sels qui existent initialement entre la solution de cure et la solution interstitielle provoque une différence de pression osmotique entre ces deux solutions. Pour compenser cette différence de pression, une certaine quantité d'eau va pénétrer à l'intérieur de l'éprouvette et provoquer un gonflement de l'éprouvette. Le système s'équilibre lorsque la tension mécanique provoquée par le gonflement compense la différence de pression osmotique entre les deux solutions. Nous avons donc estimé cette différence de pression osmotique et nous l'avons comparé à l'amplitude des gonflements enregistrée. Pour estimer les différentes pressions osmotiques, nous avons considéré ces solutions comme idéales en utilisant la relation suivante (équation 4):

$$\Pi = C * R * T \quad (\text{équation 4})$$

avec C : concentration en alcalin (mol.m^{-3}), R : constante molaire du gaz parfait ($R=8,314$), T : température (K).

IV. Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers conservées dans des milieux étanches et aqueux

Le calcul des concentrations a nécessité de déterminer le volume poreux des éprouvettes. Ces derniers ont été estimés par porosimétrie à intrusion de mercure (voir annexe IV). Les concentrations en alcalins des différentes solutions interstitielles ont été estimées par différence entre la quantité contenue dans les solutions d'hydratation additionnée de celle présente initialement dans le ciment et de celles retrouvées dans les solutions de cure. Le Tableau 21 présente les résultats des calculs des différentes concentrations interstitielles et le Tableau 22 les valeurs des pressions osmotiques calculées.

Solution	Nombre de mole alcalin total au départ dans l'éprouvette	Nombre de mole alcalin retrouvé en solution de cure	Concentration en alcalin des solutions de cure / mol.L⁻¹	Nombre de mole restée dans l'éprouvette	Concentration interstitielle / mol.L⁻¹
Eau	0,028	0,008	0,011	0,020	0,42
NaNO₃ 2M	0,233	0,148	0,211	0,085	1,21
KNO₃ 2M	0,234	0,152	0,217	0,082	1,33
KNO₃ 2,97M	0,354	0,131	0,190	0,223	4,14
NaNO₃ 3,52M	0,413	0,133	0,214	0,280	5,72

Tableau 21 : Récapitulatif des quantités d'alcalins totales au départ et de ceux présents en fin d'expérience dans solution de cure et dans la solution interstitielle. Les concentrations dans chacun des milieux est déduite à partir des volumes de solution de cure et de ceux mesurés par P.I.M. dans les éprouvettes.

Solution d'hydratation	Pression osmotique de la solution de cure / Pa	Pression osmotique de la solution interstitielle / Pa	Différence des pressions osmotiques internes et externes / Pa
Eau	$0,5 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
NaNO ₃ 2M	$1,0 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^6$
KNO ₃ 2M	$1,0 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^6$
KNO ₃ 2,97M	$0,9 \cdot 10^6$	$20,5 \cdot 10^6$	$19,6 \cdot 10^6$
NaNO ₃ 3,52M	$1,0 \cdot 10^6$	$28,3 \cdot 10^6$	$27,3 \cdot 10^6$

Tableau 22 : Récapitulatif des différentes pressions osmotiques des solutions de cure et des solutions interstitielles ainsi que des contraintes de gonflement calculées à partir du gonflement des éprouvettes.

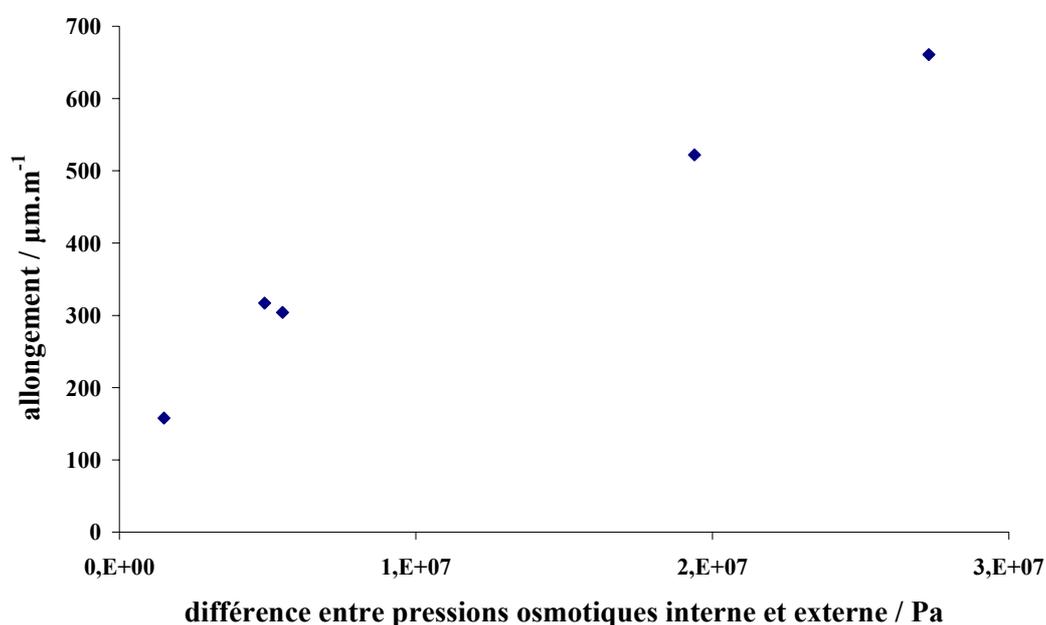


Figure 80 : Allongement des éprouvettes de mortiers représenté en fonction des pressions osmotiques des solutions interstitielles calculé au terme du suivi de l'évolution dimensionnelle.

IV. Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers conservées dans des milieux étanches et aqueux

En représentant Figure 80, le gonflement de chaque éprouvette au terme des mesures en fonction de la différence de pressions osmotiques entre solutions interstitielles et solutions de cure, il vient que ces deux paramètres peuvent être considérés comme dépendants bien que les valeurs des différentes concentrations et d'allongement n'aient pas été pris rigoureusement à l'équilibre final du système. Il est donc très probable que les différences de gonflements observées entre les éprouvettes hydratées avec des solutions de différentes concentrations en sel de nitrate alcalin puissent s'expliquer par une différence entre les pressions osmotiques des solutions interstitielles et des solutions de cure.

Dans le cas où les éprouvettes sont hydratées avec des solutions contenant des ions ortho phosphate, nous avons mis en évidence un retrait initial sur toutes les éprouvettes dès le premier jour suivant l'immersion. Ce n'est qu'après ce retrait initial que le gonflement est observé. A l'instar de ce qui a été observé avec les éprouvettes hydratées uniquement avec les sels alcalins, le gonflement semble également dépendre de la concentration en sel initiale des solutions d'hydratation. Compte tenu des deux effets antagonistes (retrait et gonflement), il ne nous a pas semblé judicieux de représenter pour cette série l'évolution des différences de pressions osmotiques en fonction de l'allongement.

D'autre part, nous avons remarqué un retrait initial trois fois moins important dans le cas du mortier hydraté avec la solution complexe au sodium par rapport à celle hydratée avec la solution complexe au potassium pour une concentration en phosphate identique de 50 g.L^{-1} . Compte tenu des effets antagonistes de retrait et de gonflement pendant cette période, il est probable que cette différence soit liée à une compétition entre ces deux effets. Le retrait plus faible observé avec le système au sodium ne serait dû qu'à un gonflement plus important engendré par une concentration en sel plus importante.

Pour expliquer le retrait initial observé des éprouvettes hydratées avec des solutions contenant des ions ortho phosphate, plusieurs hypothèses en cohérence avec ce qui a été dit tout au long de ce manuscrit peuvent être évoquées.

Hypothèse 1 :

Dans le cas des pâtes de ciment hydratées avec des fortes concentrations en phosphates, nous supposons fortement la précipitation d'un phosphate de calcium en début de réaction. Dans le cas où ce phosphate de calcium précipité en début de réaction ne soit pas l'hydroxylapatite (phosphate de calcium le plus stable) mais soit au contraire un précurseur de celle-ci, alors il est raisonnable de penser que la transformation de ce précurseur en hydroxylapatite initié par l'immersion dans l'eau puisse être responsable du retrait observé dans les premières heures suivant la mise des éprouvettes en solution de cure.

Hypothèse 2 :

Dans la deuxième et la troisième partie, nous avons suggéré que le phosphate de calcium qui précipite initialement à partir d'une certaine concentration en phosphates soit un précurseur de l'hydroxylapatite. Nous avons également émis l'hypothèse que la recristallisation de ce précurseur en hydroxylapatite soit à l'origine des composantes exothermiques précédant la composante de l'hydratation des silicates pour les grandes concentrations en phosphates (Figure 54). Dans le cas où ce précurseur serait donc intégralement transformé en hydroxylapatite avant la mise en solution des éprouvettes, il est probable qu'une désorption des ions ortho phosphate adsorbés à la surface des particules de ciment puisse se produire suite à l'arrivée d'eau dans le réseau poreux. La présence d'ions ortho phosphate dans une solution également riche en calcium conduirait alors à une nouvelle formation d'un phosphate de calcium qui pourrait être responsable du retrait initial.

Ces deux hypothèses sont également cohérentes avec une dernière expérience de suivi de variation dimensionnelle réalisée en ensemençant avec des particules d'hydroxylapatite un mortier de ciment hydraté avec une solution de phosphate de potassium de concentration en phosphate 50 g.L^{-1} . Cette artifice vise à faire précipiter cette dernière directement sans passer par un éventuel précurseur. La quantité d'hydroxylapatite que nous avons introduit est la même que celle censée précipiter à partir d'une solution de phosphate de potassium de concentration en phosphate 50 g.L^{-1} et d'un rapport e/c de 0,35. Préalablement, nous avons vérifié que cet ajout de particules d'hydroxylapatite n'avait pas d'influence sur le gonflement

(Figure 81). La courbe de variation dimensionnelle de l'éprouvette hydratée avec une solution de phosphate et ensemencée avec des particules d'hydroxylapatite est présentée Figure 82.

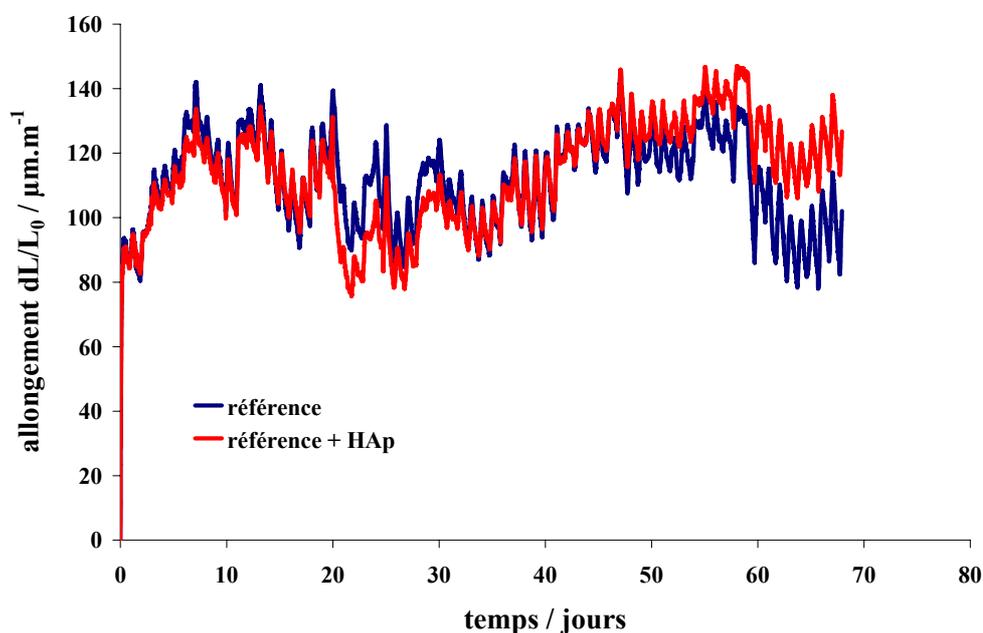


Figure 81 : Comparaison des variations dimensionnelles d'une éprouvette référence et d'une autre enrichie de particules d'hydroxylapatite conservées sous eau.

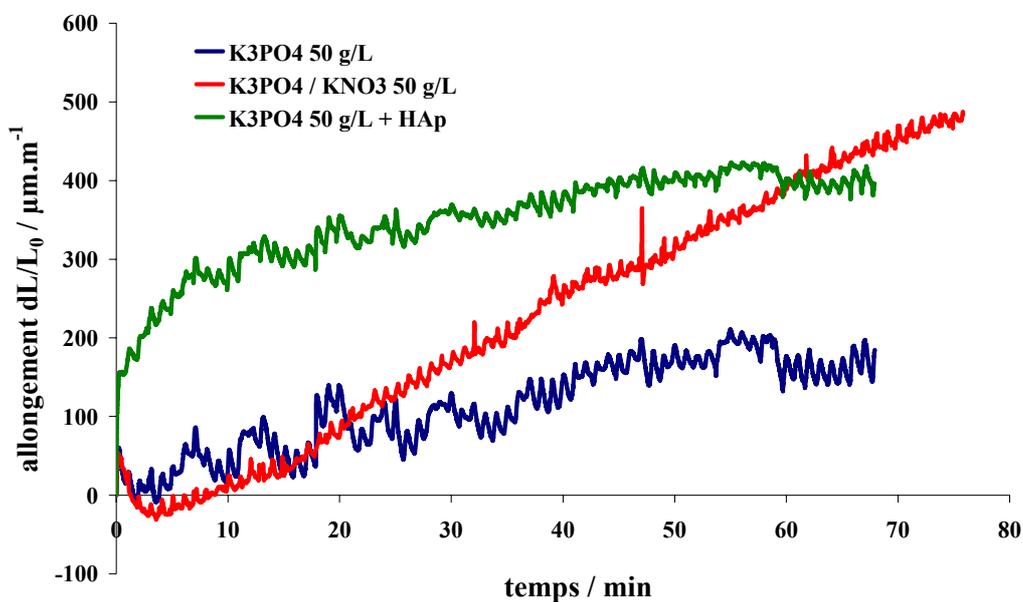


Figure 82 : Evolution des variations dimensionnelles pour des éprouvettes de mortiers conservées sous eau. Les deux premières sont hydratées avec des solutions de phosphate de potassium avec et sans nitrate de potassium et la dernière avec une solution de phosphate de potassium mais en ajoutant au mortier une quantité d'hydroxylapatite. La concentration en phosphate est de 50 g.L⁻¹ dans les trois cas.

IV. Evolution dimensionnelle d'éprouvettes de mortiers conservées dans des milieux étanches et aqueux

Sur cette figure, Nous pouvons remarque que les deux éprouvettes hydratées sans ajouter d'hydroxylapatite présentent toutes les deux des retrait initial dès la mise en solution de cure. L'éprouvette hydratée avec un ensemencement initial du mortier en hydroxylapatite, susceptible d'éviter la formation d'un phosphate de calcium précurseur de l'hydroxylapatite et d'empêcher l'adsorption des ions orthophosphate comme nous l'avons montré dans la discussion de la seconde partie, ne présente plus ce retrait initial et part directement en gonflement. Par conséquent, cette expérience montre que la transformation d'un précurseur de l'hydroxylapatite en hydroxylapatite est une hypothèse qui peut être envisagée pour expliquer le retrait initial observé en présence de phosphate mais que l'hypothèse d'une désorption des ions orthophosphate est loin d'être à exclure. Cette hypothèse est également en accord avec le fait que la présence initial d'hydroxylapatite dans les mortiers de gâchage n'affecte en rien le processus de gonflement des éprouvettes conservées sous eau (Figure 81).

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif de déterminer l'influence des ions ortho phosphate présents dans l'eau de gâchage sur la réactivité et sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et physiques des pâtes de ciment Portland. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une gamme de concentration en phosphates comprise entre 0 et 50 g.L⁻¹. Cet intervalle correspond aux concentrations en phosphates susceptibles d'être retrouvées dans les concentrats d'évaporation qui sont à l'origine de ce travail. L'ensemble des résultats obtenus a permis de confirmer et de compléter un certain nombre des résultats exposés dans la littérature mais il a également permis de proposer des mécanismes associés à l'action des ions ortho phosphate sur les pâtes de ciment.

A propos de l'hydratation du ciment Portland

Les suivis calorimétriques de l'hydratation de pâtes de ciment Portland hydratées avec des solutions de concentrations croissantes en ions ortho phosphate a permis de montrer que ces derniers retardaient de façon non monotone l'hydratation des pâtes de ciment. Deux phénomènes de nature différente permettent d'expliquer cette évolution discontinue. Nous avons montré que les retards croissants observés dans la gamme basse des concentrations en phosphates étaient liés à une adsorption croissante des ions ortho phosphate à la surface des particules de ciment. Nous supposons que cette adsorption ait lieu sur des sites de dissolution préférentiels des particules de ciment et qu'elle soit responsable de la diminution de la vitesse de dissolution de l'alite. Une dissolution plus lente serait alors susceptible d'expliquer les retards à l'accélération de l'hydratation observés. Au-delà d'une certaine concentration, un phosphate de calcium précipite en quantité croissante avec l'augmentation de la concentration en phosphates. Une compétition s'installe alors entre cette précipitation de phosphate de calcium et le phénomène d'adsorption des ions orthophosphate. Nous avons pu montrer que cette 'compétition' tournait à l'avantage de la précipitation du phosphate de calcium de manière croissante avec l'augmentation de la concentration en phosphate et expliquait par là même, la diminution des retards à l'accélération de l'hydratation.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence une influence non négligeable des contre-ions associés aux phosphates sur les retards observés. A concentration en phosphates identiques, l'association avec l'ion sodium conduit à des retards plus importants qu'avec l'ion potassium.

Lorsque des nitrates alcalins sont ajoutés aux solutions de gâchage de faibles concentrations en phosphates, un retard plus important à l'accélération est généralement constaté, tandis que l'inversion du comportement intervient pour des concentrations en phosphates différentes selon le contre-ion alcalin associé aux différentes espèces. Dans ces conditions, la précipitation du phosphate de calcium intervient pour des concentrations en phosphates plus faibles en présence de sodium que de potassium. La présence croissante de chaque contre-ion semble donc amplifier son effet : augmentation des retards, augmentation de la précipitation du phosphate de calcium et réduction de la concentration en phosphate pour laquelle il commence à précipiter pour l'ion sodium tandis que la présence croissante du contre ion potassium contribue à augmenter la concentration en phosphate de précipitation du phosphate de calcium. Il apparaît surprenant d'observer une telle influence du contre-ion sodium ou potassium alors que les expériences de dissolution de silicate tricalcique en suspension diluée ont mis en évidence le fait qu'ils ne s'adsorbent pas.

A propos des propriétés élastiques et mécaniques des pâtes de ciment et de mortiers

Les pâtes de ciment hydratées dans des conditions similaires à celles suivies en microcalorimétrie ont également été soumises à des tests de rhéométrie dynamique. Ces expériences ont mis en évidence une discontinuité se produisant pour des concentrations en phosphates identiques à celles observées lors des suivis de l'hydratation. Le comportement rhéologique montre un ralentissement de l'augmentation des modules élastiques des pâtes de ciment aux faibles concentrations en phosphates. Aux plus grandes concentrations, c'est-à-dire lorsque un phosphate de calcium précipite, les résultats diffèrent suivant le contre-ion alcalin associé. Toutefois, dans les deux cas une réaugmentation progressive des modules élastiques avec la concentration en phosphates est observée. En revanche, en présence de sodium, une augmentation rapide des modules élastiques est observée dès la fin du gâchage alors qu'en présence de potassium ce phénomène n'apparaît pas. Cette différence de comportement peut s'expliquer par des vitesses de précipitation différente d'un même précurseur de l'hydroxylapatite mais pourrait également être attribuée à la précipitation de deux phosphates de calcium précurseurs de l'hydroxylapatite différents selon le contre-ion alcalin utilisé.

A propos du comportement dimensionnel

Le suivi dimensionnel d'éprouvettes de mortiers a montré que dans des conditions de conservation étanches un retrait était systématiquement observé. Ce retrait semble dépendre de plusieurs paramètres : la concentration en alcalins, la concentration en phosphates, la microstructure des échantillons.... Toutefois, nous avons constaté que la présence de phosphates exacerbe le retrait et que la nature et la concentration élevée des alcalins semble influencer la microstructure finale du matériau.

Dans le cas où les éprouvettes sont conservées immergées dans l'eau, un gonflement systématique est observé. Nous avons pu mettre en évidence que l'importance des gonflements étaient proportionnels à la concentration en sels alcalins des solutions d'hydratation et que ce phénomène était la conséquence d'une différence de pression osmotique entre la solution de cure et la solution interstitielle. Nous avons également pu mettre en évidence un retrait initial des éprouvettes lorsque ces dernières étaient hydratées avec des solutions de phosphates. Cette observation combinée avec le fait qu'aucun retrait n'a été observé lorsque les mortiers additionnés de particules d'hydroxylapatite sont hydratées avec des solutions de phosphates étayent l'hypothèse de la précipitation d'un précurseur de l'hydroxylapatite en début de réaction dans les pâtes de ciment et les mortiers. La transformation de ce précurseur en hydroxylapatite pourrait être responsable du phénomène de retrait lors de l'arrivée d'eau dans le réseau poreux. Toutefois, cette hypothèse n'est pas la seule envisageable. En effet, le retrait pourrait également être lié à la précipitation d'un phosphate de calcium lié à la désorption des ions ortho phosphate adsorbés à la surface des particules de ciment lors de l'immersion des éprouvettes.

La détermination du ou des phosphates de calcium qui précipite initialement constitue l'une des principales perspectives de ce travail. En effet, en raison de la très faible quantité qui précipite, ce ou ces derniers n'ont pu être identifiés. Les différences de comportements rhéologiques observés selon la nature du contre-ion ainsi que les composantes exothermiques mises en évidence sur les pâtes de silicate tricalcique hydratées avec le phosphate de sodium pour des concentrations importantes de phosphates ne laisse guère de doute sur l'hypothèse du passage par un précurseur de l'hydroxylapatite dans les deux cas. D'autre part, il conviendrait d'éclaircir le rôle joué par les contre-ions sur les expériences réalisées dans ce travail.

D'un point de vue pratique, la présence d'ions ortho phosphate dans les effluents est un paramètre non négligeable à prendre en compte dans la formulation des concentrats d'évaporation. Son effet retardateur sur les pâtes de ciment peut être une sécurité en cas de problème de mise en place mais il peut devenir néfaste pour le rendement en cas de prise trop lente. De plus, à fortes concentrations la précipitation d'un phosphate de calcium est inévitable, celui-ci est susceptible d'augmenter la viscosité de la pâte et de poser des problèmes de transfert dans le conteneur. Néanmoins, la précipitation de phosphates de calcium peut être également positivée dans le sens où ils acceptent volontiers des espèces radioactives dans leur squelette, ce qui permettrait une meilleure immobilisation et une plus grande résistance à la lixiviation.

A l'instar de l'effet de très faibles quantités de molécules organiques telles que les superplastifiants sur l'hydratation et la fluidité, des quantités très faibles d'ions ortho phosphate par rapport à la masse de ciment additionnée à l'eau de gâchage peuvent perturber de manière significative les pâtes de ciment.

Annexes

I. La rhéométrie en mode dynamique

Dans le cadre de notre travail, la rhéologie en mode dynamique nous a permis de suivre l'évolution de la cohésion des particules de ciment lors de son hydratation en présence de plusieurs additifs minéraux. Ce paragraphe a pour but d'exposer quelques généralités sur la rhéologie et de présenter l'appareillage utilisé ainsi que le protocole expérimental suivi. Le lecteur intéressé trouvera une présentation plus détaillée de cette technique dans de nombreux ouvrages se référant à ce sujet^{67,68,69}.

Le terme 'rhéologie', dérivé du grec 'rhô' qui veut dire couler, désigne *la science de l'écoulement et de la déformation de la matière*. Elle a pour objet d'établir les relations qui existent entre les forces (ou contraintes) appliquées sur un matériau et les déformations ou vitesses de déformation que celui-ci subit en réponse à ces forces.

Deux comportements limites peuvent alors être définis pour un matériau :

- le solide idéal (ou solide Hookéen)
- le liquide idéal (ou liquide Newtonien)

Un matériau possède un comportement de solide idéal lorsque la déformation (γ) est proportionnelle à la contrainte (τ) : $\tau = G \gamma$. Le coefficient de proportionnalité G est appelé le module élastique du matériau. Un matériau possède un comportement de liquide idéal lorsque la vitesse de déformation ($\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$) est proportionnelle à la contrainte $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$. Le coefficient

⁶⁷ Barnes, H. A., Hutton, J. F., and Walters, K. (1989). *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam.

⁶⁸ Couarraze, G., Grossiord J.L. (1991). *Initiation à la rhéologie*, Paris.

⁶⁹ Whorlow, R. W. (1992). *Rheological techniques*, Chischester.

η représente la viscosité du liquide. Un matériau possédant un comportement intermédiaire à ces deux comportements limites est dit viscoélastique.

Trois types de mesures permettent de caractériser un matériau à partir de son comportement rhéologique : l'écoulement continu, le fluage et le mode oscillatoire. Dans le cadre de notre travail, seul ce dernier type de mesure a été utilisé.

I.1. Principe de la rhéométrie en mode dynamique :

Le principe de la rhéométrie en mode dynamique consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de fréquence ω : $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ ou $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ en notation complexe. Dans le cas où la déformation appliquée appartient à la zone de viscoélasticité linéaire (voir définition paragraphe suivant), la contrainte résultante est alors également sinusoïdale et déphasée d'un temps δ par rapport à la déformation : $\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta)$ ou $\tau(t) = \tau_0 e^{i\omega t + \delta}$ en notation complexe.

L'égalité entre contrainte et déformation s'écrit alors : $\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t)$, où G^* représente le module complexe.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG''$$

La partie réelle G' du module est appelé module élastique, la partie imaginaire G'' est appelé module visqueux.

Remarque : Dans le cas d'un solide hookéen, la contrainte est en phase avec la déformation ($\delta=0$) tandis que dans le cas d'un liquide newtonien, la contrainte est en quadrature de phase avec la déformation et en phase avec la vitesse de déformation ($\delta=\pi/2$). Quant au matériau viscoélastique, son déphasage est comprise entre 0 et $\pi/2$, son module G' traduira le comportement 'solide' du matériau alors G'' traduira plutôt son comportement 'liquide'.

I.2. Les différents tests de la rhéométrie dynamique

I.2.a. Le balayage en déformation

Le balayage en déformation consiste à appliquer une déformation croissante à fréquence constante au matériau. Il permet de déterminer la valeur de la déformation critique γ_c et donc de borner le domaine de viscoélasticité linéaire d'un matériau. Tant que la déformation se situe dans ce domaine, les modules élastiques G' et visqueux G'' sont indépendants de la déformation. Lorsque la déformation devient supérieure à la déformation critique, la structure du matériau est rompue et les modules chutent. Le balayage en déformation est donc une analyse préalable indispensable pour choisir une déformation suffisamment faible pour procéder à des balayages en temps sans déstructurer le matériau.

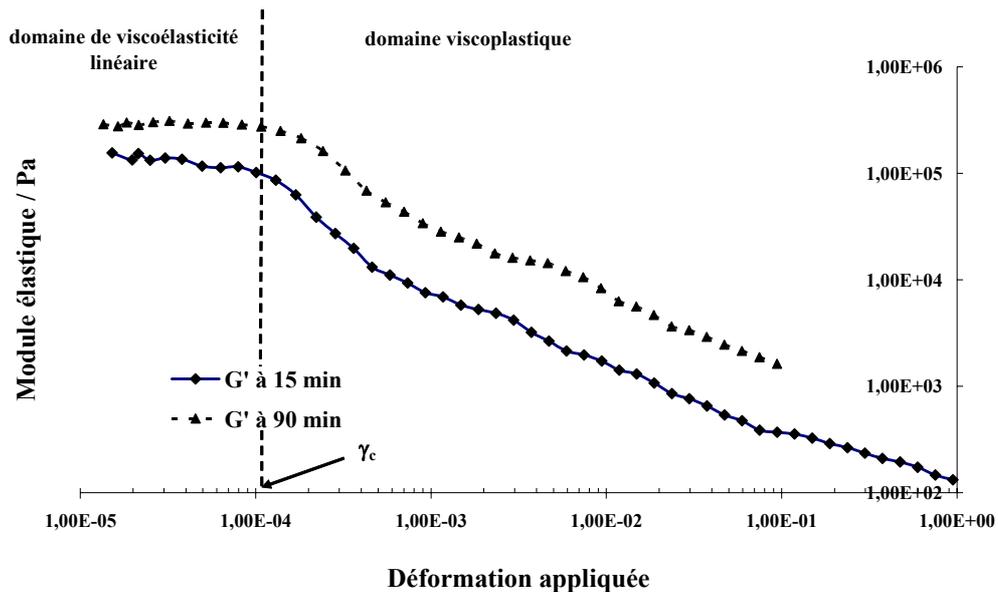


Figure 83 : Evolution du module élastique d'une pâte de ciment au cours d'un balayage en déformation à deux temps différents. Le module élastique est plus important au bout de 90 minutes que de 15, mais la déformation critique reste identique.

I.2.b. Le balayage en temps

Le balayage en temps consiste à appliquer au matériau une déformation constante inférieure à la déformation critique γ_c à fréquence constante. Il permet de suivre l'évolution des modules élastique et visqueux au cours de l'hydratation. C'est ce type de balayage qui a été utilisé au cours de ce travail.

I.2.c. Le balayage en fréquence

Il existe à titre informatif un troisième type de balayage dit 'en fréquence'. Il permet de soumettre le matériau à des déformations d'amplitude constante inférieures à la déformation critique et de fréquence croissante ou décroissante. Il donne des informations sur la structure des matériaux et permet par exemple de déterminer le point de gel lors de réaction de polymérisation. Ce type de balayage n'a pas été utilisé lors de cette étude.

I.3. Le matériel utilisé

I.3.a. Le rhéomètre

Lors de cette étude, nous avons utilisé le rhéomètre ARES commercialisé par la société Rheometrics. Ce rhéomètre est dit à 'déformation imposée' : c'est-à-dire qu'une déformation contrôlée est appliquée au matériau et l'appareil calcule ensuite la contrainte résultante à partir du couple mesuré. Les caractéristiques de ce rhéomètre sont indiquées dans le Tableau 23.

Amplitude de déformation	0,005 à $500 \cdot 10^{-3}$ rad
Gammes de travail (couple)	$2 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-1}$ N.m
Fréquence maximale	500 rad.s ⁻¹

Tableau 23 : Caractéristiques du rhéomètre ARES

I.3.b. L'outil de mesure

L'outil de mesure possède une géométrie non conventionnelle de type mélangeur⁷⁰. Il se compose d'un ruban hélicoïdal et d'une cuve pouvant recevoir 20 cm³ de pâte. Cette outil présente l'avantage d'être très bien adapté aux mesures des modules élastiques des pâtes de ciment au très jeune âge. La Figure 84 présente une photographie ainsi qu'un schéma de l'appareillage utilisé.

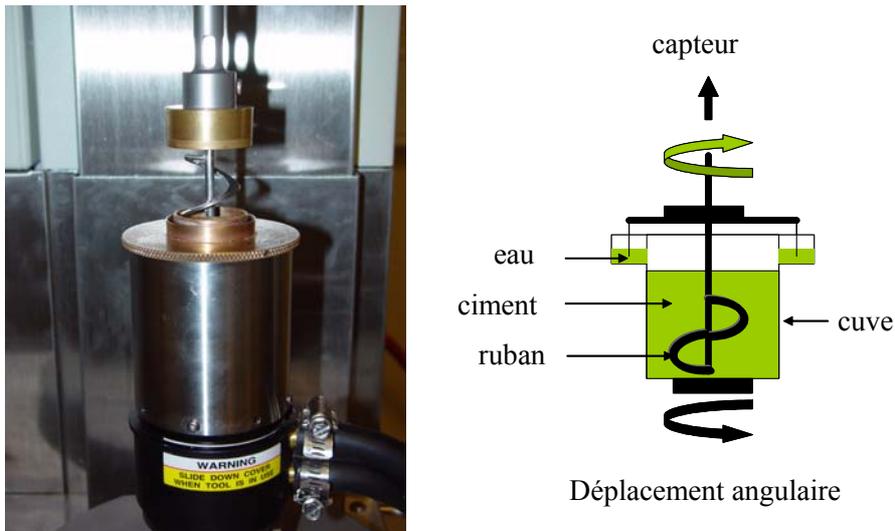


Figure 84: Photographie et schéma de l'appareillage utilisé.

I.3.c. Protocole opératoire

De manière à commencer les expériences dans un état de reproductibilité maximal, une déformation de forte amplitude (5%) à fréquence élevée (10 rad.s⁻¹) est appliquée à la pâte de ciment pendant 45 secondes. Cette opération est destinée à relaxer les contraintes induites par le malaxage et la mise en place du ruban. Les mesures expérimentales sont effectuées avec une déformation de 0,005% et une fréquence de 5 rad.s⁻¹.

⁷⁰ Choplin, L., and Marchal, P. "Mixer-type rheometry for food products." *1st International Symposium on Food Rheology and Structure*.

II. La spectrométrie torche d'émission atomique

L'analyse de la composition des solutions ainsi que les suivis en continu de l'hydratation de silicate tricalcique en suspension diluée ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre ICP-OES Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry. Cet appareil présente l'avantage de pouvoir doser un large spectre des éléments du tableau périodique avec une très grande rapidité.

II.1. Principe

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif est basé sur la formation de plasma dans un flux de gaz rare. Le plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Celle-ci est reliée à un générateur de radiofréquence. Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique qui engendre des courants induits. La torche étant alimentée en argon, une étincelle est produite pour permettre l'excitation de l'argon gazeux. Les électrons sont accélérés par le champ électromagnétique ; il en résulte une collision entre atomes d'argon et une production subséquente d'un grand nombre d'électrons et d'ions argon, qui seront eux-mêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gaz soit fortement ionisé. On obtient in fine la formation d'un plasma d'une température de 10000 degrés Kelvin.

L'échantillon liquide à analyser est nébulisé puis transmis vers le plasma. Il subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes et des ions. Après excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière dont la longueur d'onde leur est caractéristique et dont l'intensité est proportionnelle à la concentration. La lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet la mesure de l'intensité. Les limites de détection des éléments varient selon leur nature et peuvent descendre jusqu'à la μmole par litre.

II.2. Description et caractère innovant du dispositif

Le laboratoire a mis au point et développé une cellule de dissolution couplée à un spectromètre ICP-OES⁷¹ (Figure 85). Ce montage innovant permet de suivre en continu l'évolution des concentrations de presque tous les éléments présents dans la solution d'une suspension. Le dispositif est capable d'effectuer des mesures très rapprochées dans le temps sur des solutions très faiblement concentrées.

La cellule est composée d'un réacteur en plastique vissé sur un système de filtration pouvant recevoir des filtres d'un diamètre de 48 mm. Les filtres utilisés ont une porosité de 0,1 µm, ce qui permet de retenir l'intégralité des grains de C₃S. L'agitation est assurée par une hélice fixée au centre de la cellule et reliée à un moteur à vitesse variable. La cellule est hermétiquement close et balayée par un courant d'argon, dérivé de l'alimentation du spectromètre, pour prévenir la carbonatation de la solution. Une partie de la solution est aspirée avec une pompe péristaltique et entraînée jusqu'au nébuliseur. Une partie infime est ensuite dirigée vers la torche tandis que le reste est réintroduit dans la cellule via le drain d'évacuation. Cette astuce technique permet de garder un rapport liquide sur solide constant durant le temps de l'expérience.

⁷¹ Fourchette, J. P. (2003). "Mise en oeuvre d'un spectromètre ICP-OES simultané pour l'étude de l'hydratation de systèmes cimentaires. Application à l'étude de la vitesse de dissolution de phases minérales solubles," Université de Bourgogne, Dijon.



Figure 85 : Photographie du montage de la cellule de dissolution couplé au spectromètre ICP-OES

II.3. Conditions opératoires

Les conditions opératoires permettant une utilisation optimale de l'appareillage pour l'étude des systèmes cimentaires ont été déterminés par J.P. Fourchette dans le cadre de son stage d'ingénieur CNAM⁷¹. Ces conditions ainsi que les longueurs d'onde des raies utilisées pour déterminer les concentrations des différents éléments dosés sont rassemblées dans le Tableau 24 et le Tableau 25.

Puissance H.F.	1,3 kW
Débit de gaz plasmagène	15 L.min ⁻¹
Débit de gaz auxiliaire	1,5 L.min ⁻¹
Pression de nébulisation	200 kPa

Tableau 24 : Conditions opératoires utilisées lors des analyses.

Eléments	Longueur d'onde des raies / nm
Calcium	443,496 ou 445,478
Silicium	288,158
Phosphore	214,914 ou 253,399
Sodium	568,821 ou 589,492
Potassium	766,491 ou 769,897

Tableau 25 : Tableau récapitulatif des longueurs d'onde des raies utilisées pour la détermination des concentrations de ces mêmes éléments. Suivant l'importance des concentrations et la composition des solutions à doser, plusieurs longueurs d'onde peuvent être utilisées.

II.4. A propos des effets de matrice

Les effets de matrice désignent les effets perturbateurs de solutions chargées en sels sur le dosage d'éléments mineurs. Ils constituent la principale source d'interférences en spectrométrie ICP-OES. Pour palier à ce problème, les solutions d'étalonnage sont préparées avec des concentrations en sel identiques à celles des solutions à doser.

III. La microcalorimétrie isotherme

III.1. Descriptif de l'appareil utilisé

III.1.a. Le microcalorimètre isotherme

Le microcalorimètre utilisé est de type Tian-Calvet. Il fait partie de la famille des microcalorimètres à flux thermique. Ses deux avantages majeurs sont d'une part sa grande sensibilité ($\sim 1\mu\text{W}$) et d'autre part son mode de fonctionnement isotherme inhibe toute

modification de la cinétique par des variations de température, cette dernière étant maintenue constante à 25°C.

III.1.b. La canne calorimétrique

Dans le cadre de notre étude, un enregistrement rigoureux des flux thermiques dégagés dans les premières minutes de la réaction s'est révélé nécessaire. Pour cela, un système particulier d'introduction de la pâte dans le microcalorimètre a été utilisé. Il se compose d'une canne au bout de laquelle est fixée une nacelle destinée à recevoir la pâte de ciment préalablement gâchée. L'ensemble présente l'avantage de pouvoir être descendu au fond de l'enceinte calorimétrique en réduisant de manière considérable l'échauffement parasite engendré lors de la mise en place de la canne. La masse de l'échantillon introduit est de l'ordre de un gramme.

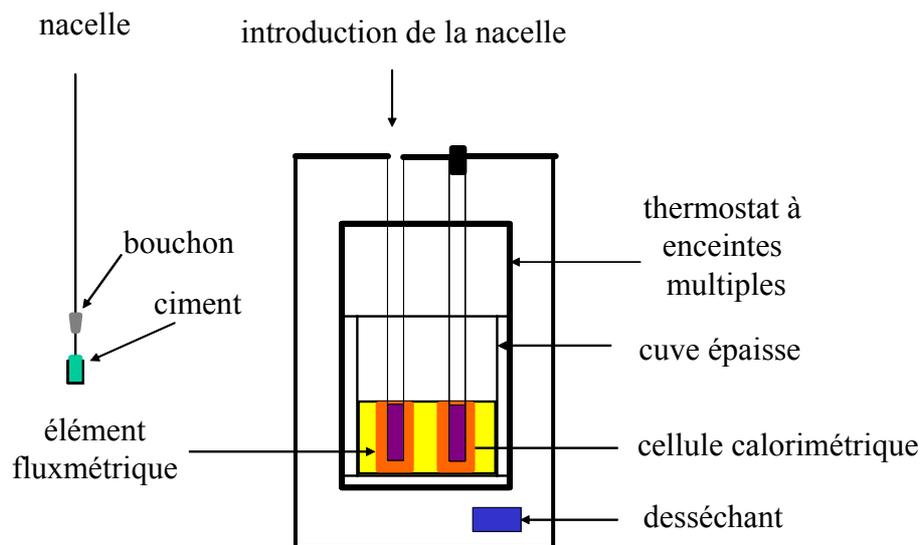


Figure 86 : Schéma représentant le calorimètre et la canne utilisée pour réaliser les mesures.

IV. Détermination des volumes poreux par porosimétrie à intrusion de mercure

La technique de porosimétrie à intrusion de mercure est utilisée occasionnellement par les cimentiers pour évaluer la distribution moyenne de la taille des pores d'échantillons de

mortiers ou de pâtes de ciment⁷². La porosité est en effet un paramètre du matériau en relation directe avec ses performances mécaniques⁷³. Il convient néanmoins de traiter les données obtenues avec une grande prudence. En effet, cette technique permet de rendre compte de la taille d'entrée des pores et non de la taille des pores elle-même. Dans notre cas, seul le volume poreux total nous intéresse. Celui-ci est facilement mesurable, il correspond au volume total de mercure qu'il est possible de faire pénétrer à l'intérieur de l'échantillon (Figure 87). Il ne tient pas compte des pores non accessibles dont nous négligerons l'importance.

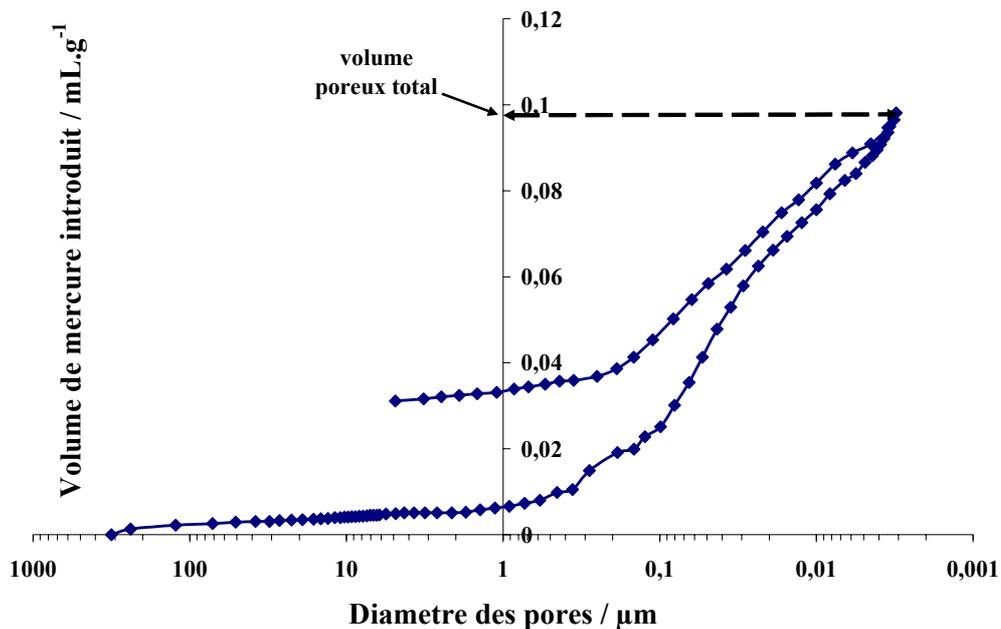


Figure 87 : Exemple d'un porogramme obtenu à partir d'un échantillon de mortier gâché avec de l'eau et conservé en condition sac étanche.

Avant d'être introduit dans le porosimètre, les échantillons d'éprouvettes sont gardés sous une cloche à vide à une température de 50°C pendant 5 jours dans le but d'évacuer l'eau résiduelle qui n'a pas encore participé à la réaction d'hydratation. Le porosimètre utilisé est le Micrometrics Autopore III et l'angle de contact mercure / solide est fixé à 130°.

⁷² Beaudoin, J. J. (1979). "Porosity measurement of some hydrated cementitious systems by high pressure mercury intrusion- microstructural limitations." *Cement and Concrete Research*, 9, 771-781.

⁷³ Kumar, R., and Bhattacharjee, B. (2003). "Porosity, pore size distribution and in situ strength." *Ibid.*, 33, 155-164.

V. Evolution des flux thermiques et des chaleurs cumulées lors de l'hydratation de pâtes de ciment avec du nitrate de sodium et du nitrate de potassium.

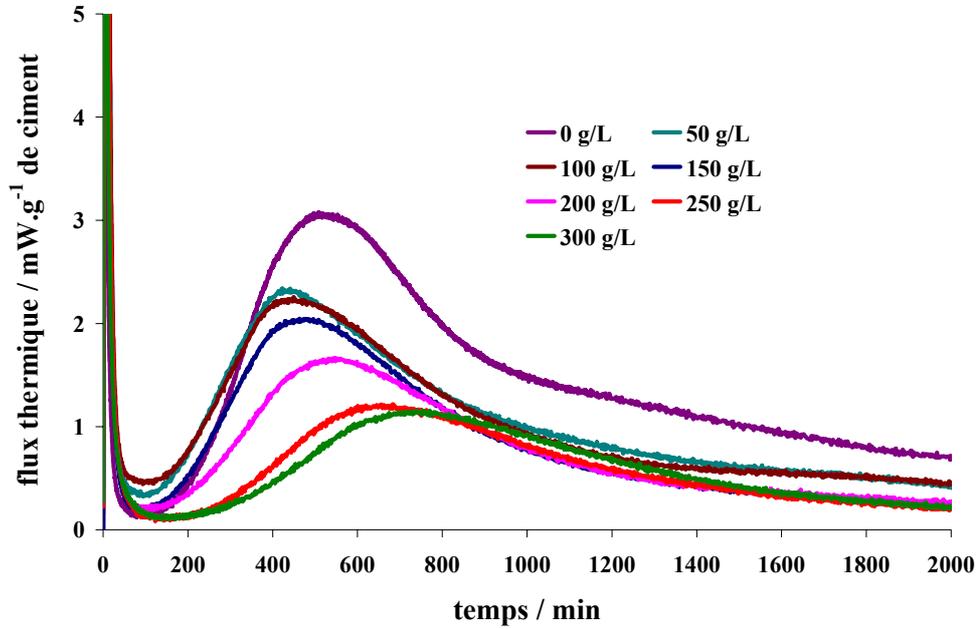


Figure 88 : Evolution des flux thermiques lors de l'hydratation de pâtes de ciment avec différentes concentrations de nitrate de sodium (e/c=0,3).

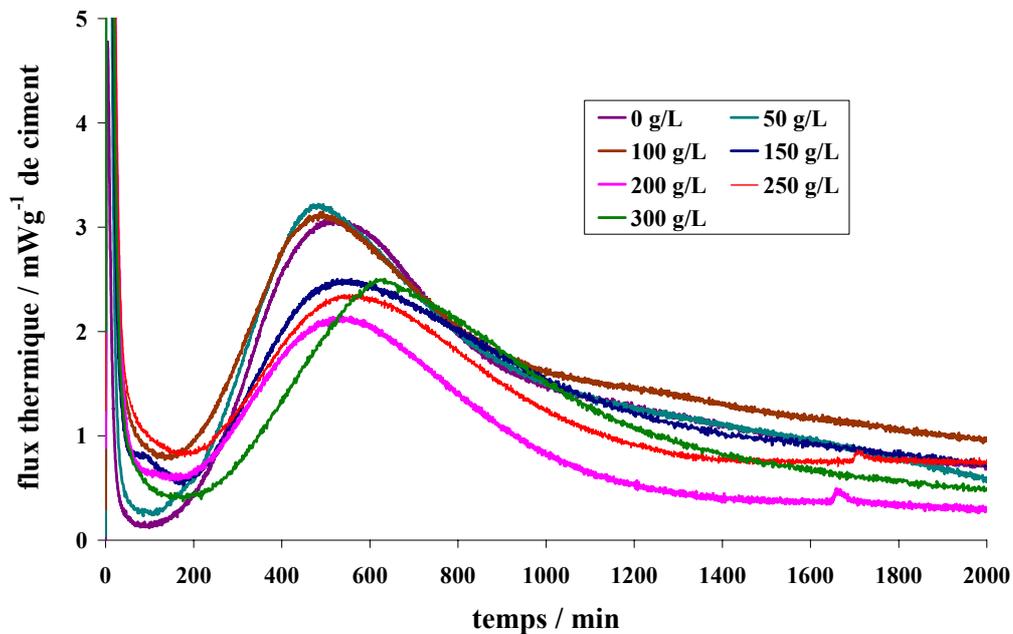


Figure 89 : Evolution des flux thermiques lors de l'hydratation de pâtes de ciment avec différentes concentrations de nitrate de potassium (e/c=0,3).

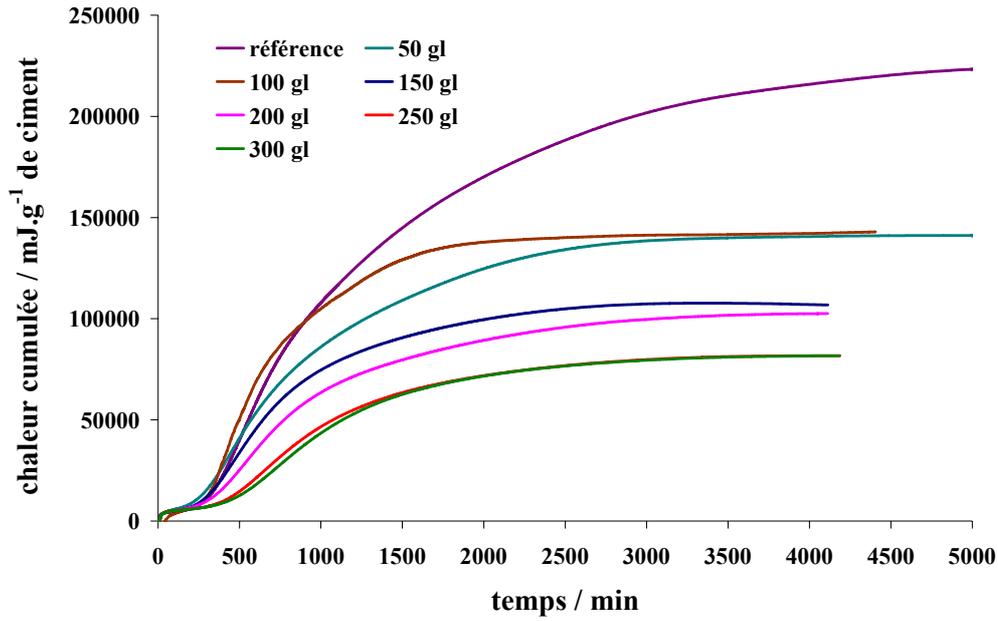


Figure 90 : Evolution des chaleurs cumulées pour des pâtes de ciment hydratées avec différentes concentrations en nitrate de sodium ($e/c=0,3$).

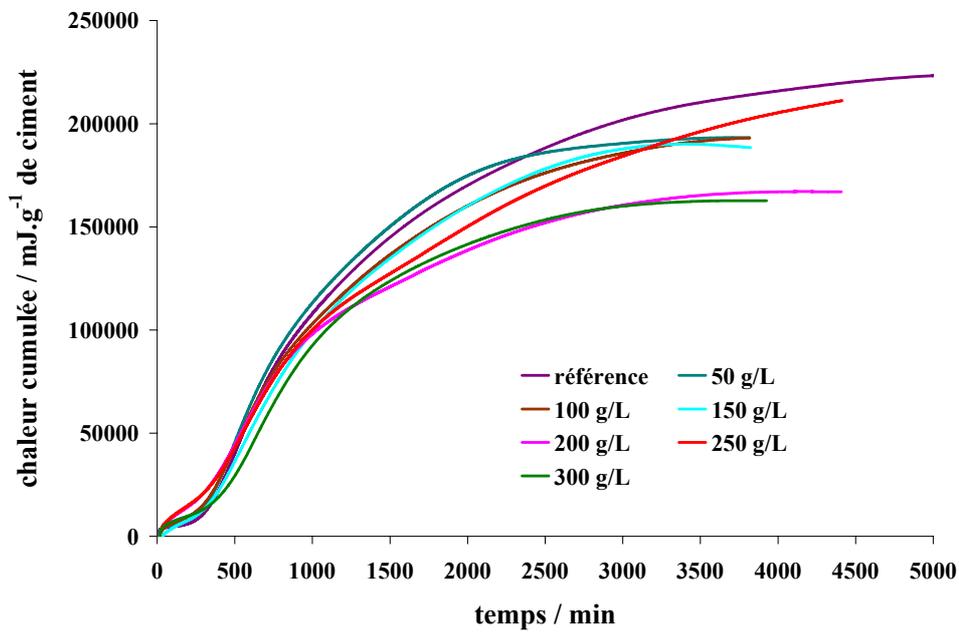


Figure 91 : Evolution des chaleurs cumulées pour des pâtes de ciment hydratées avec différentes concentrations en nitrate de potassium ($e/c=0,3$).

VI. Détermination de la solubilité du phosphate de sodium dodécahydraté à 25°C.

La solubilité du phosphate de sodium dodécahydraté ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a été déterminée par extrapolation sur un graphique regroupant plusieurs valeurs de solubilités de ce produit issues de la littérature à différentes températures.

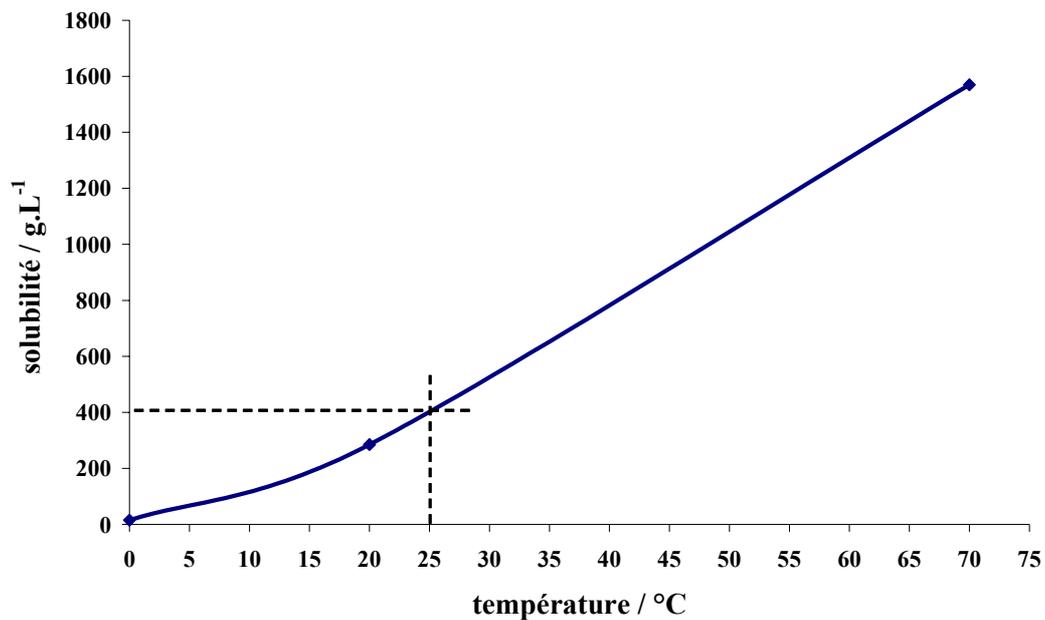


Figure 92 : Evolution de la solubilité du phosphate de sodium dodécahydraté avec la température.

VII. Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec différentes concentrations de phosphate de sodium et potassium

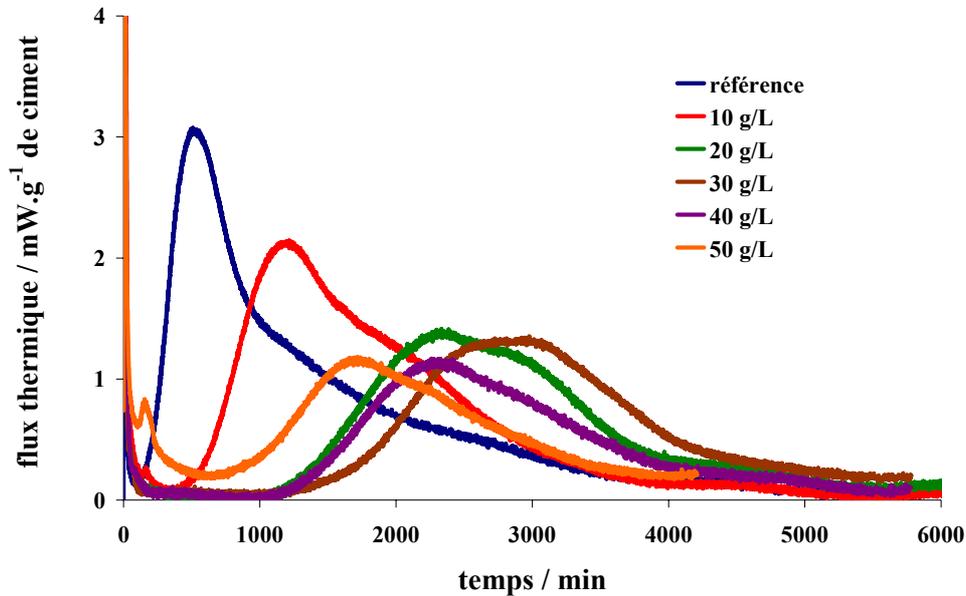


Figure 93 : Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de concentrations croissantes en phosphate de sodium ($e/c=0,3$).

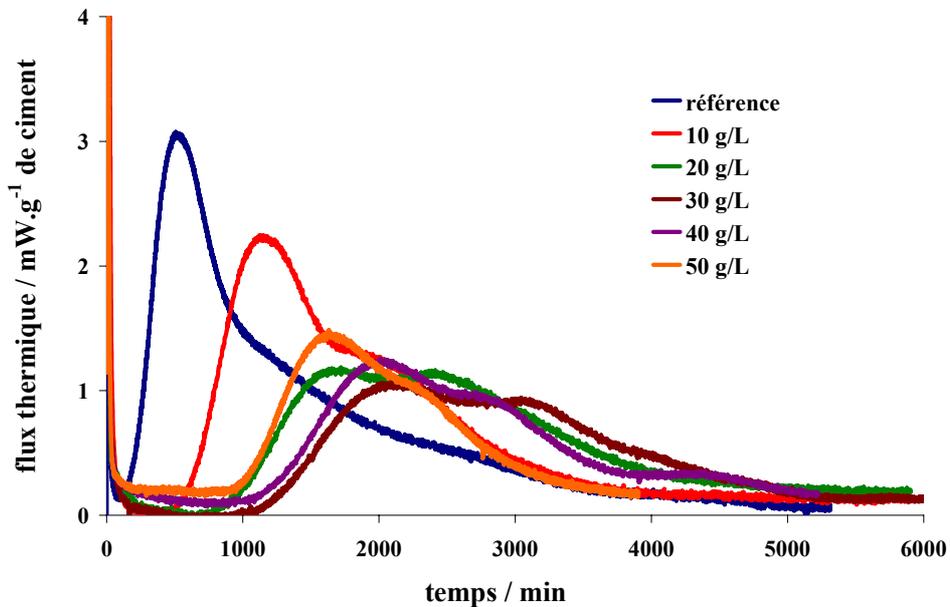


Figure 94 : Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions de concentrations croissantes en phosphate de potassium ($e/c=0,3$).

VIII. Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec différents systèmes phosphate / nitrate

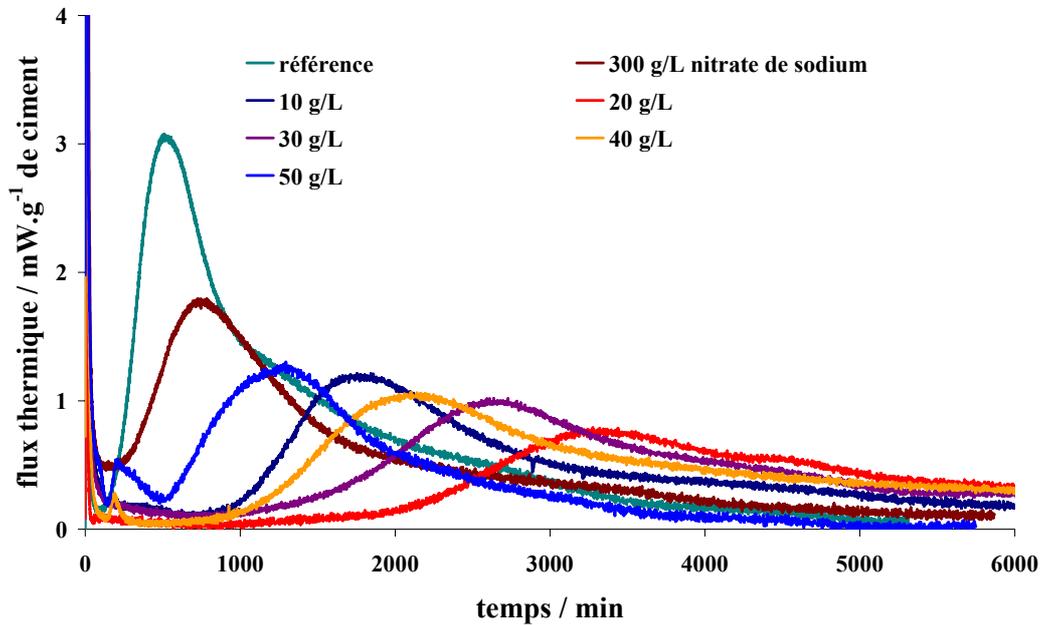


Figure 95 : Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions complexes de phosphate de sodium additionnées de nitrate de sodium avec différentes concentrations en phosphate ($e/c=0,3$).

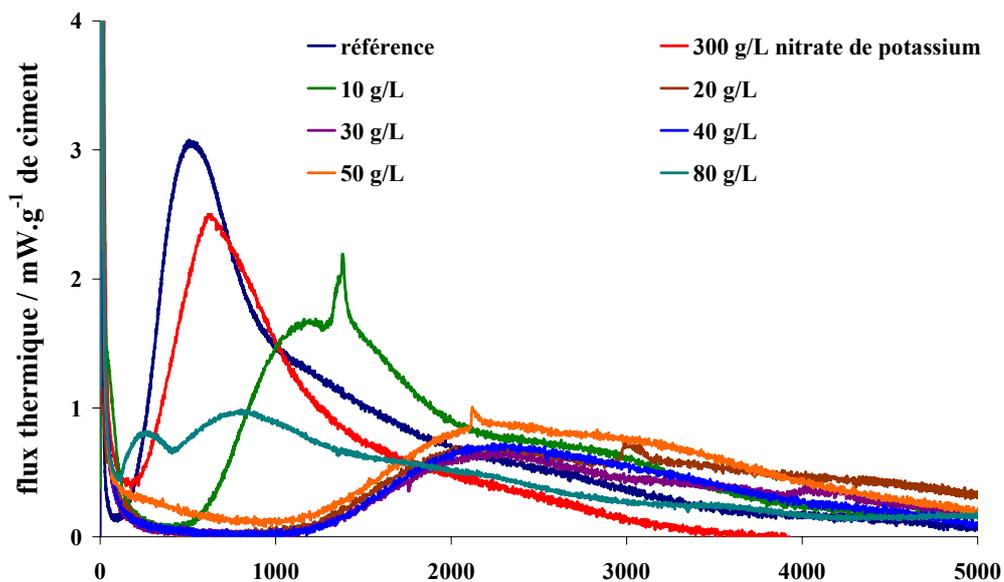


Figure 96 : Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions complexes de phosphate de potassium additionnées de nitrate de potassium avec différentes concentrations en phosphate ($e/c=0,3$).

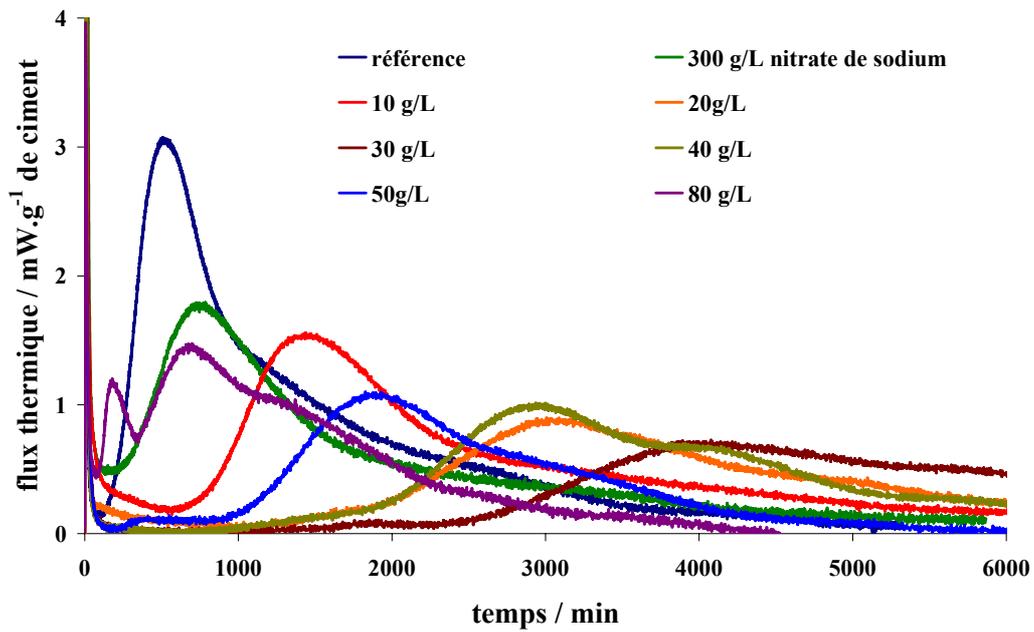


Figure 97 : Evolution des flux thermiques de pâtes de ciment hydratées avec des solutions complexes de phosphate de potassium additionnées de nitrate de sodium avec différentes concentrations en phosphate ($e/c=0,3$).

IX. Evolution des chaleurs cumulées de pâtes de ciment hydratées avec différents systèmes phosphate / nitrate

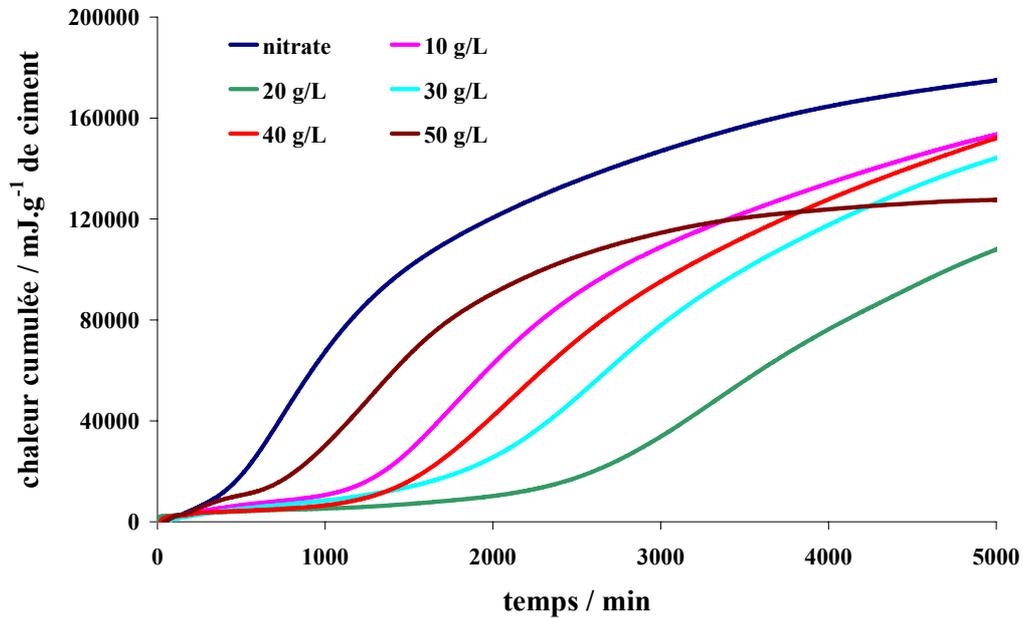


Figure 98 : Evolution des chaleurs cumulée pour des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de sodium de concentrations croissantes additionnées de nitrate de sodium ($e/c=0,3$).

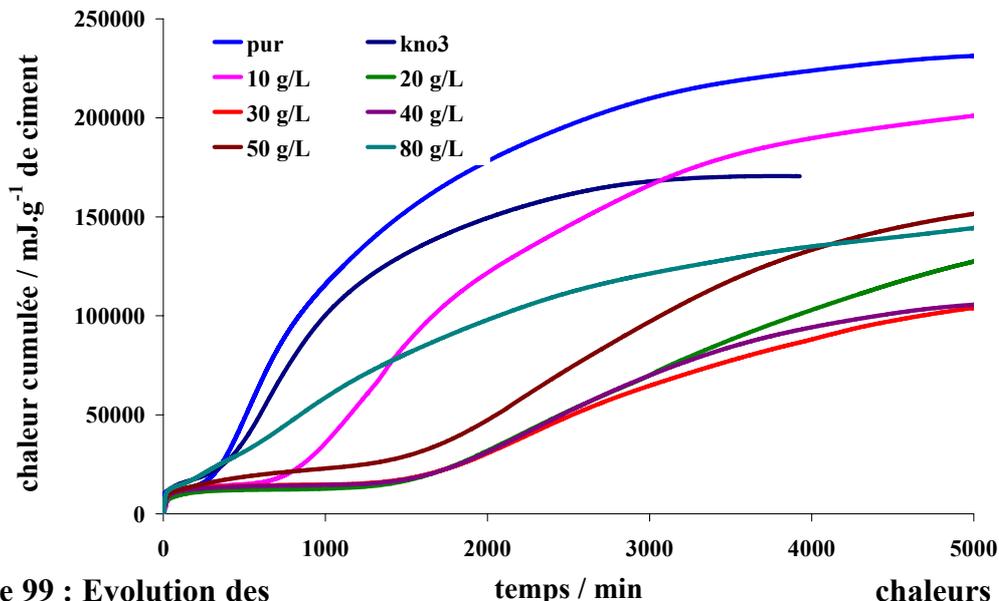


Figure 99 : Evolution des chaleurs cumulée pour des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de potassium de concentrations croissantes additionnées de nitrate de potassium ($e/c=0,3$).

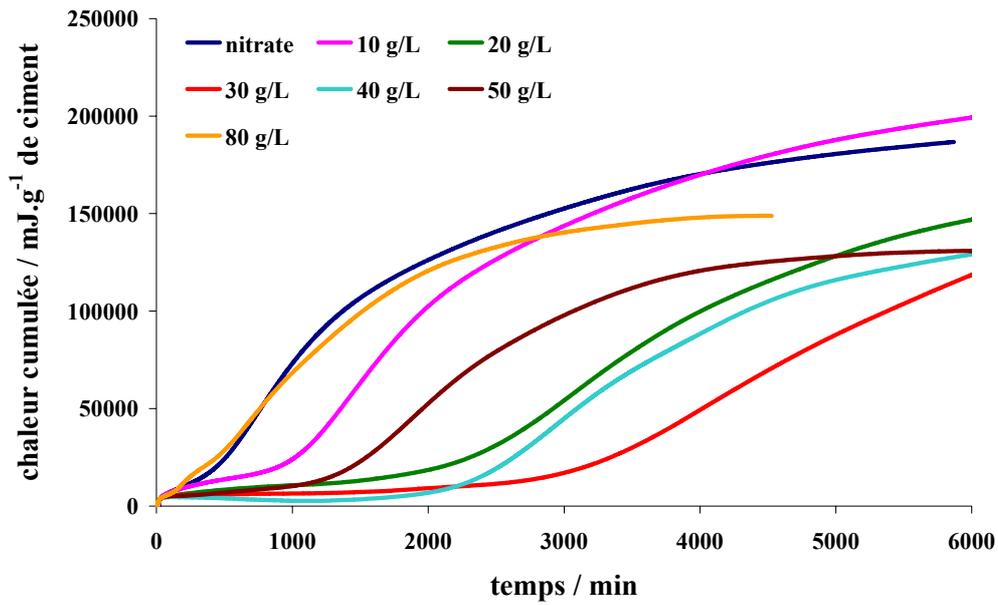


Figure 100 : Evolution des chaleurs cumulée pour des pâtes de ciment hydratées avec des solutions de phosphate de potassium de concentrations croissantes additionnées de nitrate de sodium (e/c=0,3).

X. Equilibres et constantes thermodynamiques utilisés par PHREEQC

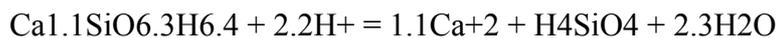
CSHb



log_k 29.6

delta_h -14 kcal

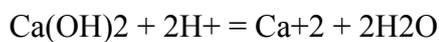
C1.1SH3.2



log_k 16.82

delta_h 0 kcal

Portlandite



log_k 22.880

delta_h -30.69 kcal

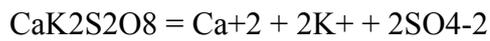
K2SO4



log_k -1.66

delta_h 0 kcal

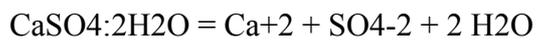
Syngenite



log_k -7.44

delta_h 0 kcal

Gypsum



log_k -4.59

delta_h -0.109 kcal

-analytic 68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627

Ca3SiO5



log_k 73.867

delta_h -106.335 kcal

Hydroxyapatite



log_k -3.421

delta_h -36.155 kcal

Références bibliographiques

- Atkins, M., and Glasser, F. P. (1992). "Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization." *Waste Management*, 12, 105-131.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., and Walters, K. (1989). *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam.
- Barret, P. (1979). "Sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment." *C. R. Acad. Sc. Paris*, 288(C), 461-464.
- Barret, P., and Bertrandie, D. (1986). "Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and bCa_2SiO_4 ." *Journal de Chimie Physique*, 83(11/12), 765-775.
- Barret, P., Ménétrier, D., and Bertrandie, D. (1983). "Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on." *Cement and Concrete Research*, 13, 728-738.
- Beaudoin, J. J. (1979). "Porosity measurement of some hydrated cementitious systems by high pressure mercury intrusion- microstructural limitations." *Cement and Concrete Research*, 9, 771-781.
- Ben-Dor, L., and Rubinsztain, Y. (1979). "The influence of phosphate on the hydration of cement minerals studied by DTA and TG." *Thermochimica Acta*, 30, 9-14.
- Boistelle, R. (1990). "growth units and nucleation: the case of calcium phosphates." *Journal of Crystal Growth*, 102, 609-617.
- Boskey, A. L., and Posner, A. S. (1975). "Formation of Hydroxyapatite at Low Supersaturation." *Journal of Physical Chemistry*, 80, 40-45.
- Boulay, C., Le Maou, F., and Renwez, S. (1999). "Quelques pièges à éviter lors de la détermination de la résistance et du module en compression sur cylindres de béton." *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 220, 63-74.

- Brown, W. E., and Chow, L. C. (1986). "A new calcium phosphate water setting cement." *Cements research progress*, P. W. Brown, ed., Westerville, 352-379.
- Cau Dit Coumes, C., and Courtois, S. (2003). "cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on hydration using response surface methodology." *Cement and Concrete Research*, 33(3), 305-316.
- Choplin, L., and Marchal, P. "Mixer-type rheometry for food products." *1st International Symposium on Food Rheology and Structure*.
- Chow, L. C. (1991). "Development of Self-Setting Calcium Phosphate Cements." *Journal of Japan Ceramic Society*, 99(10), 954-964.
- Christoffersen, J. (1989). "A Contribution to the Understanding of the formation of Calcium Phosphates." *Journal of Crystal Growth*, 94, 767-777.
- Couarraze, G., Grossiord J.L. (1991). *Initiation à la rhéologie*, Paris.
- Damidot, D. (1990). "Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Efthimios, K. (1987). "The Crystallization of Calcite in the Presence of Orthophosphate." *Journal of Colloid and interface Science*, 116(2).
- Elliot, J. C. (1994). *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, London.
- Fourchette, J. P. (2003). "Mise en oeuvre d'un spectromètre ICP-OES simultané pour l'étude de l'hydratation de systèmes cimentaires. Application à l'étude de la vitesse de dissolution de phases minérales solubles," Université de Bourgogne, Dijon.
- Garrault-Gauffinet, S. (1998a). "direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy." *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 327(4), 231-236.
- Garrault-Gauffinet, S. (1998b). "Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits

- d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Garrault-Gauffinet, S. (1999). "Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation." *Journal of Crystal Growth*, 200, 565-574.
- Garrault-Gauffinet, S. (2001). "Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations." *Langmuir*, 17, 8131-8138.
- Greenberg, S. A. (1958). "The nature of silicate species in sodium silicates solutions." *J. Am Chem Soc*, 80, 6508-6511.
- Greenberg, S. A., and Chang, T. N. (1965). "Investigation of the colloid hydrated calcium silicates II) Solubility relationships in the calcium oxyde-silica-water system at 25 C." *Journal of Physical Chemistry*, 69(1), 182-188.
- Grutzeck, M., Benesi, A., and Fanning, B. (1989). "Silicon²⁹ magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates." *J.A.C.S*, 72(4), 665-668.
- Guillaumont, R. (1997). "La gestion des déchets radioactifs. Cas de la France." *L'Actualité Chimique*, 8-9, 4-10.
- Hamid, S. A. (1981). "The cristal structure of the 11A natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$." *Zeitschrift für Kristallographie*, 154, 189.
- House, W. A. (1987). "Inhibition of Calcite Growth by Inorganic Phosphate." *Journal of Colloid and Interface Science*, 119(2).
- Jennings, H. M. (2000). "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste." *Cement and Concrete Research*, 30(1), 101-116.
- Jiang, S. P., Mutin, J. C., and Nonat, A. (1995). " Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, I." *Cement and Concrete Research*, 25(4), 779.

- Jiang, S. P., Mutin, J. C., and Nonat, A. (1996). " Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II." *Cement and Concrete Research*, 26(3), 491-500.
- Jönsson, H., Wennerström, H., Nonat, A., and Cabane, B. (2004). "Onset of Cohesion in Cement Paste." *Langmuir*, 20, 6702-6708.
- Jorda, M., and Revertégat, E. (1995). "Les ciments pour le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs." *Clefs CEA*, 30, 47-61.
- Justnes, H. (1993). "Technical nitrate as set accelerator for cement." *Nordic Concrete Research*, 13(2), 70-87.
- Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., and Nonat, A. "C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR." *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*, Bergamo, 119.
- Kumar, R., and Bhattacharjee, B. (2003). "Porosity, pore size distribution and in situ strength." *Cement and Concrete Research*, 33, 155-164.
- Lecoq, X. (1993). "Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca₃SiO₅ et des caractéristiques de ses produits de réaction," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Legros, R. Z., and Chohayeb, A. (1982). "Apatitic calcium phosphates: possible restorative materials." *Journal of Dental Research*(61), 343.
- Lesko, S. (2001). "Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion." *Ultramicroscopy*, 42(1-2), 11-21.
- Lesko, S. (2005). "Mesure des forces interparticulaires par Microscopie à Force Atomique : Application à la cohésion du ciment," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Lieber, W. (1973). "L'effet des additions minérales sur la prise et le durcissement des ciments Portland." *Zement Kalk Gips*, 26(2), 75-79.

- Lieber, W. "The influence of phosphates on the hydration of Portland cement." *the VI International congress on the chemistry of cement*, Moscow.
- Ma, W., and Brown, P. W. (1994). "Effect of phosphate additions on the hydration of Portland cement." *Advances in Cement Research*, 21, 1-12.
- Mansoutre, S., Colombet, P., and Van Damme, H. (1999). "Water retention and granular rheological behaviour of fresh C3S paste as a function of concentration." *Cement and Concrete Research*, 29, 1441-1453.
- Medala, M. (2005). "Etude de l'interaction des phases minérales constituant le ciment Portland et des solutions salines concentrées," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Minard, H. (2003). "Etude intégrée des processus d'hydratation , de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S-C3A-sulfates-alcalins," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Nachbaur, L. (1997). "Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Nachbaur, L. (2001). "Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting." *Cement and Concrete Research*, 31(2), 183-192.
- Nicoleau, L. (2004). "Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Nonat, A., and Lecoq, X. "The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled solution." *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*, Bergamo, Italie, 197-207.
- Nurse, W. (1952). "The Effect of Phosphate on the Constitution and Hardening of Portland Cement." *Journal of Applied Chemistry*, 2(12), 708-716.
- Ouzounian, G. "Les déchets radioactifs en France. Nature, classification et modalités de gestion." *Colloque Radioactivité, Nucléaire et Environnement*, 51-61.

- Parkurst, D. L., Thorstenson, D. C., and Plummer, L. N. (1980, Revised and reprinted August, 1990). "PHREEQE, A computer program for geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96."
- Physique, S. F. d. (1997). *les déchets nucléaires*, Paris.
- Plant, L. J., and House, W. A. (2002). "Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate." *Colloids and Surfaces*, 203, 143-153.
- Plassard, C., Pochard, I., Lesniewska, E., and Nonat, A. (2005). "Nanoscale Experimental Investigation of Particles Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement." *Langmuir*, 21(16), 7263_7270.
- R.Z., L. (1967). "Crystallographic Studies of the Carbonate Substitution in the Apatite Structure," New York.
- Schultz, M. A., and Stuble, L. J. (1993). "Use of oscillatory shear to study flow behaviour of fresh cement paste." *Cement and Concrete Research*, 23(2), 273-282.
- Struble, L., and Sun, G. K. (1995). "Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration." *"Advn Cem Bas Mat, 1995; 2:62-69"*.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, London.
- Taylor, H. F. W., Famy, C., and Scrivener, K. L. (2001). "Delayed ettringite formation." *Cement and Concrete Research*, 31, 683-693.
- Whorlow, R. W. (1992). *Rheological techniques*, Chischester.