

Performances de piégeage des mortiers au MnO₂/Ag₂O

L'objectif de ce dernier chapitre est d'évaluer les performances de piégeage d'hydrogène des matrices cimentaires mises au point au chapitre 3, afin de déterminer si elles sont adaptées à l'application visée, i.e. l'encapsulation de déchets dégageant de l'hydrogène ou du tritium.

Pour cela, plutôt que de les mettre au contact d'une atmosphère riche en H₂ ou en tritium, ou de les faire traverser par ces gaz, un essai d'irradiation gamma externe est utilisé : il génère du H₂ *in situ*, à cœur des matériaux, du fait de la radiolyse de l'eau présente dans les ciments [Möckel 1982 ; Le Caër et al 2017 ; Acher 2017 ; Chartier et al. 2017]. C'est en mesurant la quantité de H₂ libérée par diffusion par le matériau cimentaire après irradiation que l'on peut évaluer ses capacités de piégeage. La diffusion de gaz et la perméabilité au gaz sont des phénomènes apparentés dans ces matériaux, dans le sens où ils sont tous les deux tributaires du réseau poreux disponible à ces transferts ; c'est en ce sens également qu'ils dépendent tous deux fortement des niveaux de saturation en eau S_w [Sercombe et al. 2007]. La structure porale des mortiers avant et après irradiation gamma est évaluée par sorption-désorption d'azote pour appréhender son évolution éventuelle, qui pourrait impacter leur durabilité. L'organisation du chapitre consiste tout d'abord à présenter la méthode et le protocole d'irradiation utilisé, et enfin les résultats et leurs analyses en lien avec la littérature.

1. Méthode : essai de piégeage in situ d'hydrogène par irradiation gamma

1.1 Préparation des matériaux

Tableau V-1 : Formulation (en g et en L) des mortiers testés en irradiation gamma externe

Référence du matériau	TER-I 54	TER-V 48	QUAT-V 48
Type de ciment	CEM I	CEM V	CEM V
E/C	0,54	0,48	0,48
Eau (g)	243	216	216
Ciment (g)	450	450	450
MnO ₂ ou piégeur en poudre (g)	202,5	202,5	162
granules de MnO ₂ ou granules de piégeur (g)			68
Sable (granulométrie complète)	0	0	0
Classe granulaire du sable (2,5mm>d>1,25mm)	945	945	877
Classe granulaire du sable (0,160mm>d>0,063mm)	202,5	202,5	243
Super-plastifiant (g)	9	9	9
Masse totale (g)	2052	2025	2025
Volume total (L)	0,9	0,9	0,9

Les échantillons sont préparés en utilisant les formulations rappelées dans le Tableau V-1, mais en limitant les quantités aux volumes nécessaires, soit 0,09L (un dixième des proportions du tableau).

Après malaxage (au malaxeur de 3L du chapitre 2 et selon le protocole normalisé), chaque mortier frais est coulé dans des tubes en plastique (diamètre de 15 mm, hauteur de 75 mm, soit un volume d'environ 10 mL). Ceux-ci sont fermés hermétiquement (avec un bouchon vissé, voir Figure V-1 et du parafilm).

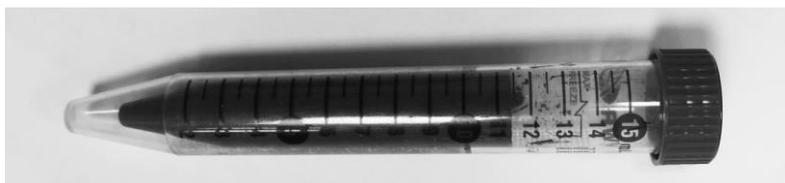


Figure V-1 : Photographie des échantillons de mortier réalisés pour l'irradiation gamma (diamètre 15 mm et longueur 75 mm)

Après au moins une semaine de maturation en conditions endogènes, chaque échantillon est retiré de son moule et immédiatement placé dans une ampoule en verre scellé. Le scellement se fait sous atmosphère inerte (argon) à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique. Tous les échantillons étudiés sont des monolithes, c'est-à-dire pas des poudres ni des matériaux broyés. Ils sont conservés pendant 115 à 117 jours (quatre mois) avant irradiation.

1.2- Protocole d'irradiation

Le protocole des expériences d'irradiation gamma externe est présenté à la Figure V-2. Il est identique à celui décrit dans [Chartier et al. 2017].

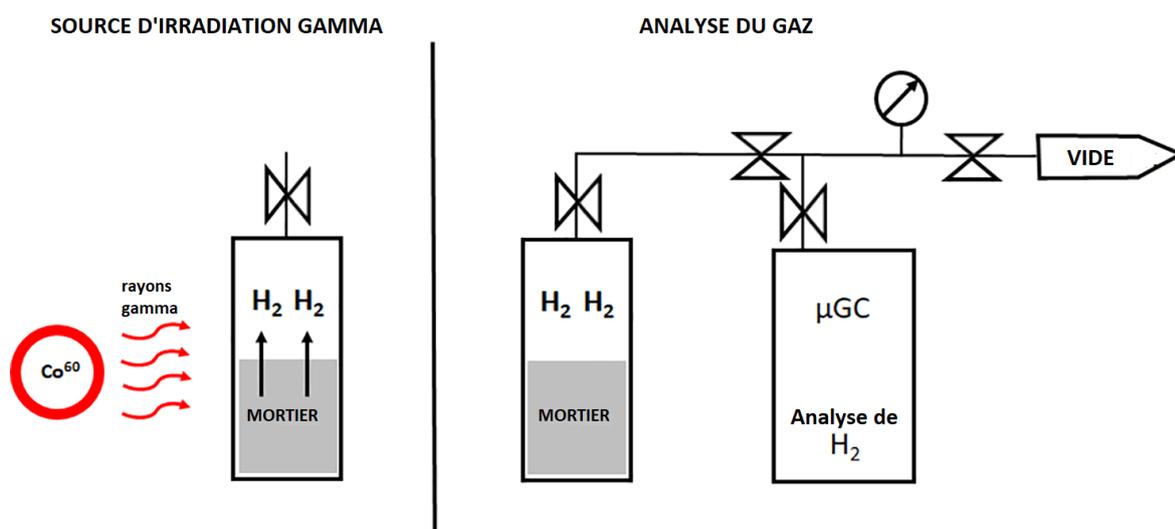


Figure V-2 : Principe de l'expérience d'irradiation gamma utilisant une source externe ^{60}Co . L'hydrogène gazeux est analysé et quantifié (à droite) après un mois et demi d'attente après l'irradiation proprement dite (à gauche), par micro-chromatographie en phase gazeuse (CPG) (remerciements à D. Lambertin).

L'irradiateur industriel employé génère un rayonnement gamma à partir d'une source ^{60}Co , dans l'installation Gammatec du CEA Marcoule (Figure V-2 à gauche).

Afin de quantifier les quantités d' H_2 libérées par les échantillons irradiés, un temps d'attente d'environ un mois et demi (soit 38 à 42 jours) est observé. Cela permet au gaz de migrer depuis le cœur du matériau jusque dans le ciel gazeux de l'ampoule, jusqu'à être y présent en quantités mesurables. L'hydrogène est ensuite dosé par micro-chromatographie en phase gazeuse (μGC pour *micro-Gas Chromatography* ou CPG, pour Chromatographie en Phase Gazeuse), avec une précision allant jusqu'à une micro-mole de gaz, voir Figure V-2 à droite. L'appareil de micro-chromatographie utilisé évalue non seulement les quantités de H_2 , mais également les gaz CH_4 , O_2 et N_2 . La limite de détection de l'appareil est de l'ordre de 0,01%vol du volume libre de l'ampoule.

Tableau V-2 : échantillons irradiés par rayonnement gamma à partir d'une source ^{60}Co , dans l'installation Gammatec au CEA Marcoule. Pour les cases grisées, les résultats n'ont pas été exploitables suite à un problème d'étanchéité du récipient en verre (fuite) pendant l'essai.

nom de l'échantillon	formulation	MnO ₂ ou piègeur	Dose intégrée (kGy)	temps d'irradiation (jours)	temps entre irradiation et mesure CPG (jours)	Débit de dose (Gy/h)
500-TI-0,54-R1	T-I-54	MnO ₂	499,6	25	32	865 +/-8
500-TI-0,54-E1	T-I-54	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
500-TI-0,54-R2	T-I-54	MnO ₂	491,2	25	49	872 +/-2
500-TI-0,54-E2	T-I-54	piégeur	491,2	25	48	872 +/-2
1M-TI-0,54-R1	T-I-54	MnO ₂	997,5			
1M-TI-0,54-E1	T-I-54	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TI-0,54-R2	T-I-54	MnO ₂	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TI-0,54-E2	T-I-54	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
500-TV-0,48-R1	T-V-48	MnO ₂	499,6	25	32	865 +/-8
500-TV-0,48-E1	T-V-48	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
500-TV-0,48-R2	T-V-48	MnO ₂	491,2	25	48	872 +/-2
500-TV-0,48-E2	T-V-48	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
1M-TV-0,48-R1	T-V-48	MnO ₂	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TV-0,48-E1	T-V-48	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TV-0,48-R2	T-V-48	MnO ₂	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TV-0,48-E2	T-V-48	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
500-QV-0,48-R1	Q-V-48	MnO ₂	491,2	25	49	872 +/-2
500-QV-0,48-E1	Q-V-48	piégeur	499,6	25	32	865 +/-8
500-QV-0,48-R2	Q-V-48	MnO ₂	491,2	25	49	872 +/-2
500-QV-0,48-E2	Q-V-48	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
1M-QV-0,48-R1	Q-V-48	MnO ₂	997,5			
1M-QV-0,48-E1	Q-V-48	piégeur	997,5			
1M-QV-0,48-R2	Q-V-48	MnO ₂	997,5	45	32	965 +/-82
1M-QV-0,48-E2	Q-V-48	piégeur	969,4	43	49	978 +/-27

Le programme expérimental complet est résumé dans le Tableau V-2. Chaque mortier est testé avec du MnO_2/Ag_2O (piégeur) ou du MnO_2 (choisi à titre comparatif), à deux débits cumulés différents de 493 kGy +/-4 et 995 +/-14 kGy. La variation autour de la valeur moyenne du débit cumulé est de l'ordre de 1% seulement. L'obtention du premier débit cumulé de 493 kGy se fait en 25 jours, et 45 jours pour le second de 995 kGy. On suppose que la poursuite de l'hydratation des ciments n'influe pas sur les résultats. Le temps d'attente entre l'irradiation et la mesure de l'hydrogène produit est de 44 jours +/-8,5 pour la dose cumulée de 493 kGy et 34 jours +/-8,5 pour la dose de 995 kGy. Le débit de dose moyen est de 918 +/-56 Gy/h, soit une variation de seulement 6% autour de la moyenne.

1.3- Dépouillement des mesures

La quantité d'hydrogène libérée par les échantillons s'exprimera en mol/g d'eau présente dans l'échantillon, ou en cm^3/g piégeur, en fonction des doses cumulées (ou intégrées) subies.

Pour cela, les quantités de moles $n(gaz)$ produites par la radiolyse (où le gaz est H_2 , O_2 , CH_4 ou N_2) sont calculées avec la loi des gaz parfaits, à partir des pourcentages %vol de gaz directement donnés par la CPG, de la pression de gaz P_f (en Pa) dans les ampoules après irradiation, et du volume libre dans les ampoules (V_{libre}) exprimé en m^3 :

$$n(gaz) = \frac{P_f \times \%vol \times V_{libre}}{R \times T}$$

où R est la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T la température de l'échantillon en K^{-1} .

A partir de $n(gaz)$, le rendement radiolytique $G(gaz)_{matériau}$ d'un matériau se calcule (en mol/J) comme suit [Chartier et al. 2017] :

$$G(gaz)_{matériau} = \frac{n(gaz)}{D m}$$

Où $n(gaz)$ s'exprime en mole, D est la dose cumulée en Gy, et m est la masse de l'échantillon considéré (en kg).

Comme l'eau est la seule source significative de H_2 dans les ciments, le rendement radiolytique de l'hydrogène peut aussi s'exprimer (toujours en mol/J) par rapport à la fraction massique d'eau comme :

$$\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}} = \frac{n(gaz)}{D m_{eau\ totale}}$$

Où $m_{eau\ totale}$ est la masse d'eau contenue dans le matériau (quelle que soit sa forme, libre ou liée, évaporable ou non) et $w_{eau} = m_{eau\ totale}/m$ est la fraction massique totale d'eau dans le matériau (sans unité).

Ces mesures sont généralement comparées au rendement radiolytique de l'eau libre. C'est une valeur délicate à mesurer expérimentalement, parce que le H_2 se recombine facilement dans l'eau libre pour former des molécules d'eau [LaVerne et al. 2009 ; Chartier et al. 2017]. En présence de piégeurs de H_2 (tels que les ions Br^-), [LaVerne et al. 2009] déterminent le

rendement radiolytique de l'eau libre à une valeur de $4,46 \times 10^{-8}$ mol/J. C'est cette valeur que nous conservons pour la suite de l'étude.

Enfin, pour quantifier l'efficacité du piégeage, un paramètre caractéristique TE (pour *Trapping Efficiency*, exprimé en % vol de H₂ piégé) est défini comme la proportion de H₂ produit par rapport à la production théorique de l'eau libre à pH=13. Il est exprimé par la relation suivante :

$$TE = 100 * \frac{\text{volume de } H_2 \text{ (expérimental) piégé par le matériau}}{\text{volume de } H_2 \text{ de l'eau libre à pH = 13}}$$

$$TE = 100 * \frac{\text{volume de } H_2 \text{ de l'eau libre} - \text{volume de } H_2 \text{ produit par le matériau}}{\text{volume de } H_2 \text{ de l'eau libre}}$$

où le volume de H₂ produit par le matériau est le volume de H₂ libéré du mortier de piégeage considéré, et le volume de H₂ de l'eau libre est le volume de H₂ produit par l'eau libre à pH=13 considérée seule, et soumise à la même dose d'irradiation gamma.

2. Résultats et analyses : performances de piégeage et structure porale après irradiation gamma

2.1. Performances de piégeage des mortiers au MnO₂/Ag₂O

2.1.1. Production brute de H₂

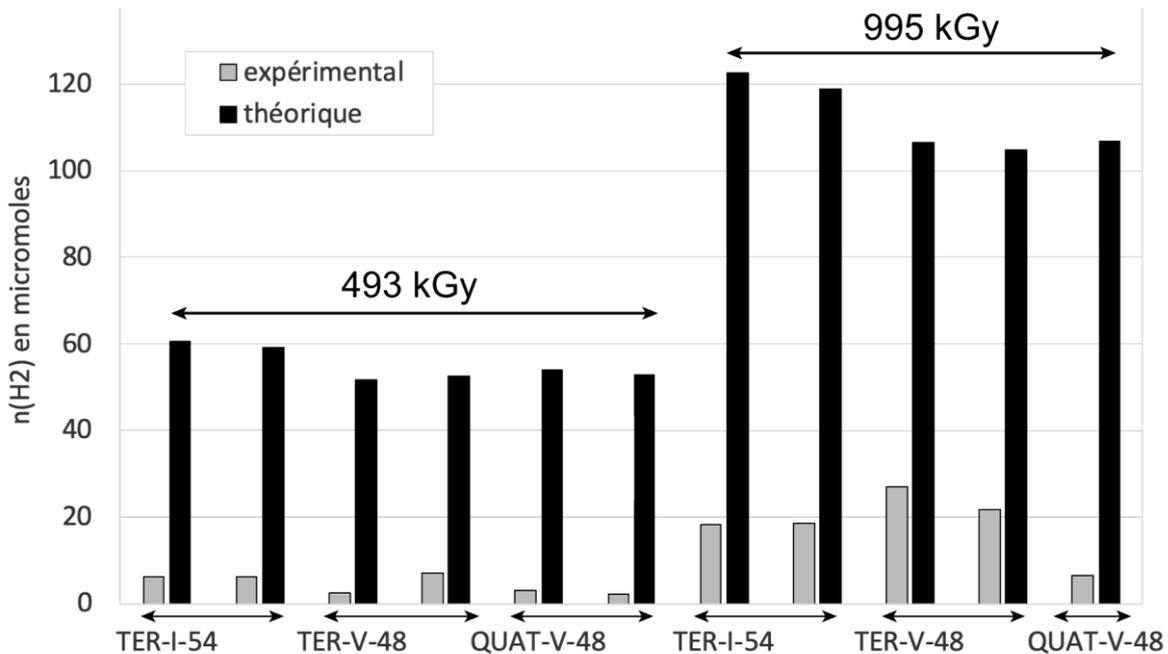


Figure V-3 : Quantité de H₂ produit (en micromoles) par les échantillons de mortiers à base de piégeur, comparé à la production de l'eau libre pour la même quantité d'eau totale. Deux échantillons ont été généralement testés par formulation et dose cumulée (493 ou 995 kGy).

Les quantités d'hydrogène produit par les mortiers de piégeage (au MnO₂/Ag₂O) sont fournis à la Figure V-3. Ils sont comparés à la production de l'eau libre pour les mêmes quantités d'eau

que celles présentes dans les mortiers. Comme attendu, la production de l'eau libre augmente avec la dose cumulée, et avec la quantité d'eau présente.

On rappelle les proportions des différents constituants des mortiers à la Figure V-4. Ainsi, le mortier TER-I-54 comporte légèrement plus d'eau (en proportion de la masse totale) que les autres, mais il ne produit pas davantage de H₂ que les mortiers TER-V-48 et QUAT-V-48.

Pour les mortiers au piègeur, la production de H₂ est significativement plus faible que pour l'eau libre, avec des valeurs de 2,2 à 6,9 x10⁻⁶ mol à 493 kGy, et 6,5 à 27 x10⁻⁶ mol à 995 kGy, à comparer pour l'eau libre à 52-61 x10⁻⁶ mol à 493 kGy et 105-122 x10⁻⁶ mol à 995 kGy. Les mortiers produisent 8 à 24 fois moins que l'eau libre à 493 kGy et 4 à 16 fois moins à 995 kGy. Quelle que soit la dose, on reste dans une gamme de production de H₂ très faible, de l'ordre de la micromole à la dizaine de micromole. Quelle que soit la dose considérée, ce résultat ne dépend pas directement de la nature du ciment ou de la quantité d'eau présente.

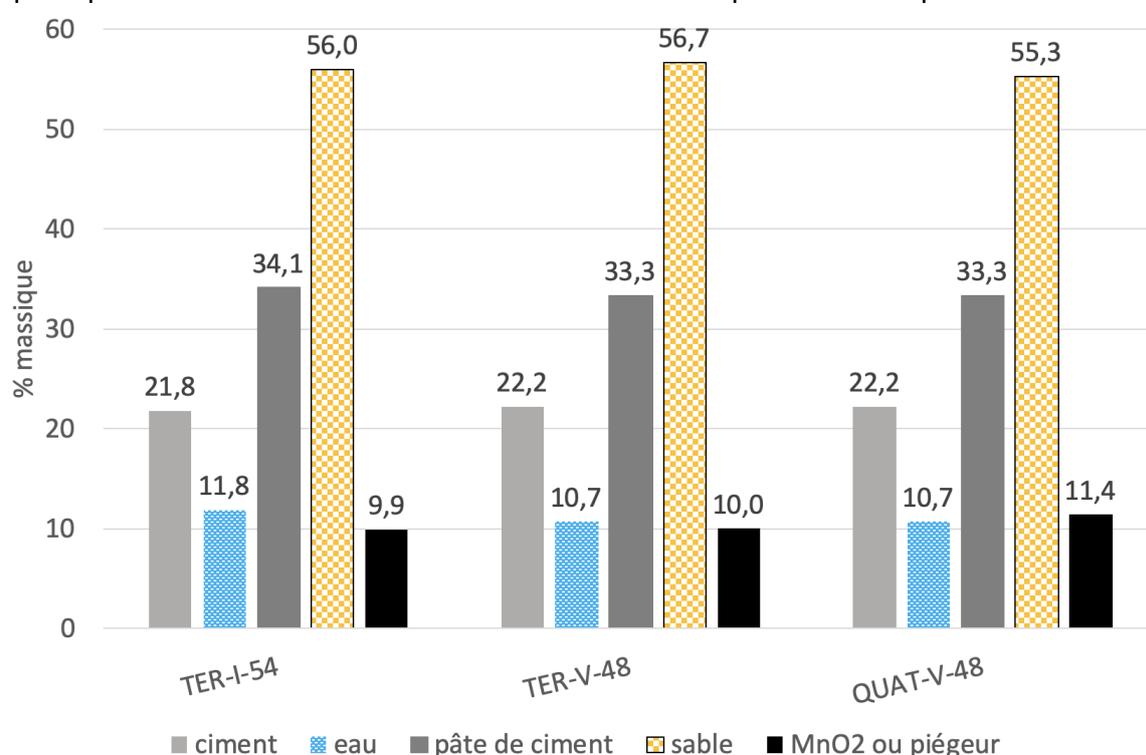


Figure V-4 : Masses relatives (en % de la masse totale) pour les différents composants des mortiers (ciment, eau, pâte de ciment, MnO₂ ou piègeur et sable).

Pour mieux comparer les formulations entre elles, on évalue le rendement radiolytique normalisé par la fraction massique d'eau $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ en fonction de la formulation et de la dose cumulée subie (Figure V-5). Les résultats sont comparés à ceux de l'eau libre. Comme pour les quantités absolues, il n'y a pas d'effet significatif de la nature du ciment. Pour les mortiers ternaires, le rendement augmente légèrement avec la dose ; il reste similaire pour le mortier quaternaire. Le rendement est significativement inférieur à celui de l'eau libre (de 3,9 à 24 fois), quelle que soit la formulation et la dose.

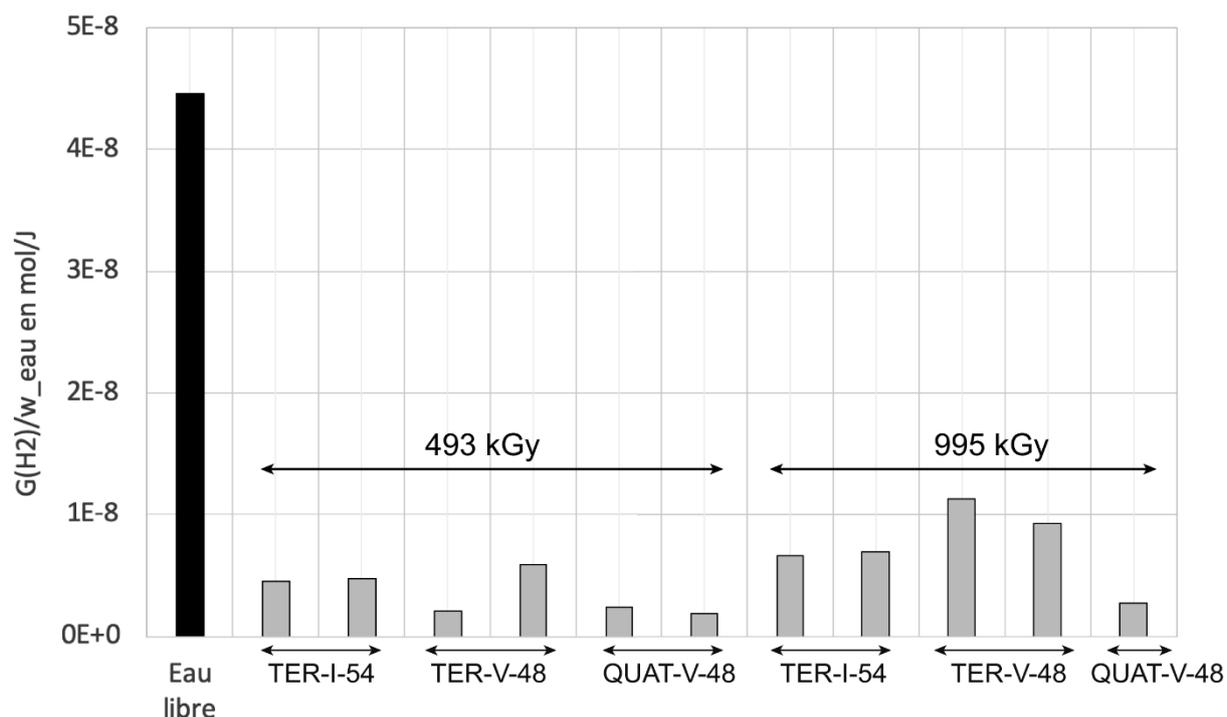


Figure V-5 : Rendements radiolytiques normalisés par la fraction massique d'eau $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ pour les mortiers au piègeur, comparés à l'eau libre, en fonction de la formulation et de la dose cumulée subie.

2.1.2. Comparaison avec les données de la littérature

Les rendements radiolytiques d'hydrogène normalisé $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ sont comparés à ceux de plusieurs publications [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017 ; Acher 2017], voir Figure V-6. Pour présenter ces résultats, nous avons relevé les rendements radiolytiques des pâtes de chaque publication à des E/C=0,48 et 0,54, que nous avons ensuite ramenés à la fraction massique des matériaux considérés w_{eau} .

Comme pour la comparaison avec l'eau libre, les mortiers au piègeur ont un rendement radiolytique normalisé bien inférieur aux pâtes de ciment Portland de [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017] et même [Acher 2017], avec des valeurs comprises entre $1,8 \times 10^{-9}$ et 11×10^{-9} mol/J à $w_{eau} = 0,32$ et $4,5 \times 10^{-9}$ - $6,7 \times 10^{-9}$ mol/J à $w_{eau} = 0,35$; la valeur la plus faible mesurée par [Acher 2017] est de 16×10^{-9} mol/J et la valeur la plus élevée, mesurée par [Möckel 1982] est de 86×10^{-9} mol/J. Il est intéressant de noter que certaines pâtes de ciment (par [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017]) peuvent produire davantage de H₂ que l'eau libre (qui est à $4,46 \times 10^{-9}$ mol/J). Selon [Chartier et al. 2017], ce résultat est lié à la présence d'impuretés dans la pâte.

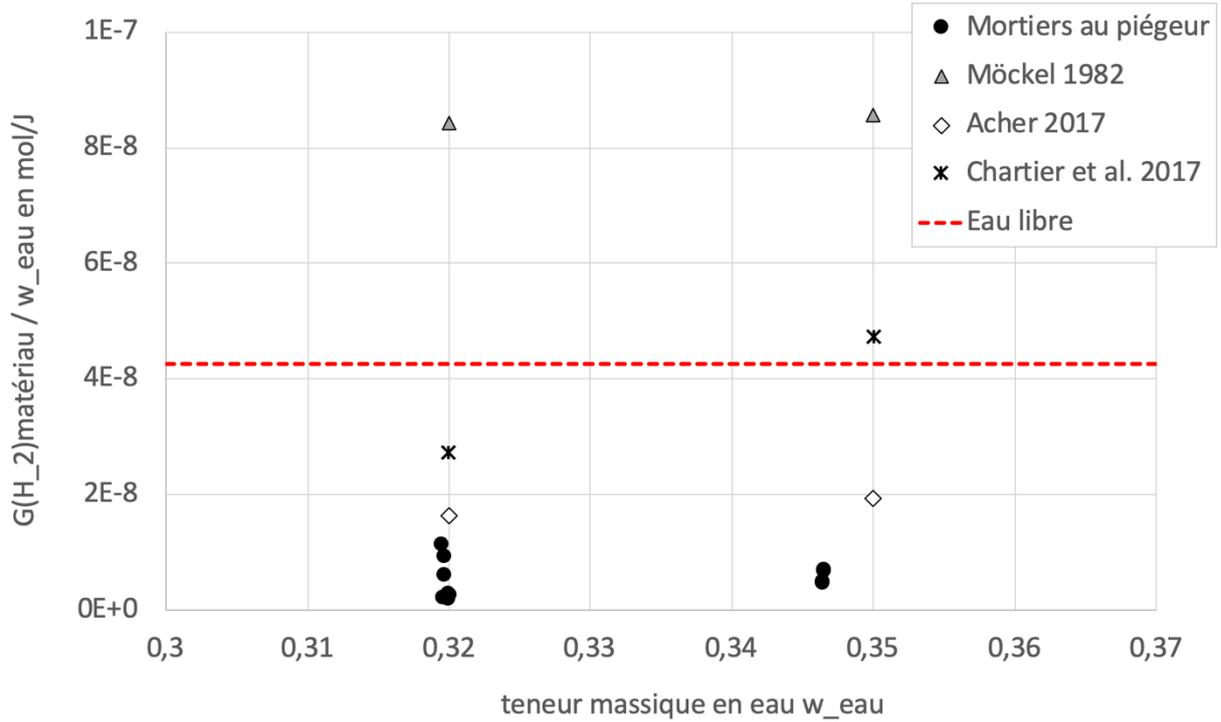


Figure V-6 : Rendement radiolytique de l'hydrogène normalisé par la fraction massique d'eau présente $\frac{G(H_2)_{\text{matériau}}}{w_{\text{eau}}}$ (en mol/J), dans les mortiers au piégeur, en fonction de la teneur en eau w_{eau} et comparé aux valeurs de la littérature sur pâtes de ciment Portland et pour l'eau libre à pH=13 [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017 ; Acher 2017].

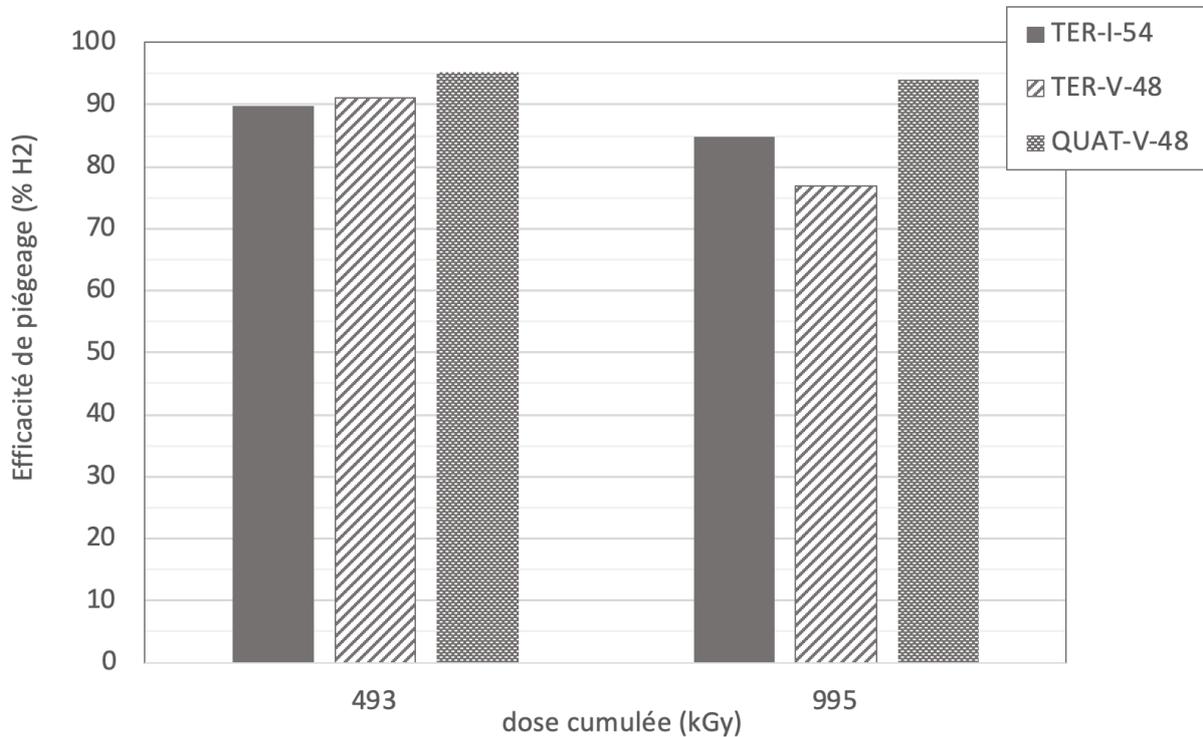


Figure V-7 : Efficacité du piégeage de dihydrogène (en %vol H₂) des mortiers fabriqués avec du piégeur après irradiation gamma (en kGy)

Enfin, la Figure V-7 présente l'efficacité de piégeage des trois mortiers à base de piégeur après irradiation gamma (à 493 et 995 kGy). Pour les deux doses intégrées, l'efficacité de piégeage se situe entre 84 et 90% pour le mortier TER-I-54, 75-91% pour le mortier TER-V-48 et 93-95% pour le mortier QUAT-V-48. En d'autres termes, au moins 77% (et jusqu'à 95%) de l'hydrogène produit en l'absence de piégeur est piégé lorsqu'il est incorporé dans la formulation du mortier. Les trois mortiers ont donc une excellente capacité de piégeage pour l'hydrogène gazeux aux deux doses d'irradiation gamma utilisées.

2.1.3. Autres gaz présents

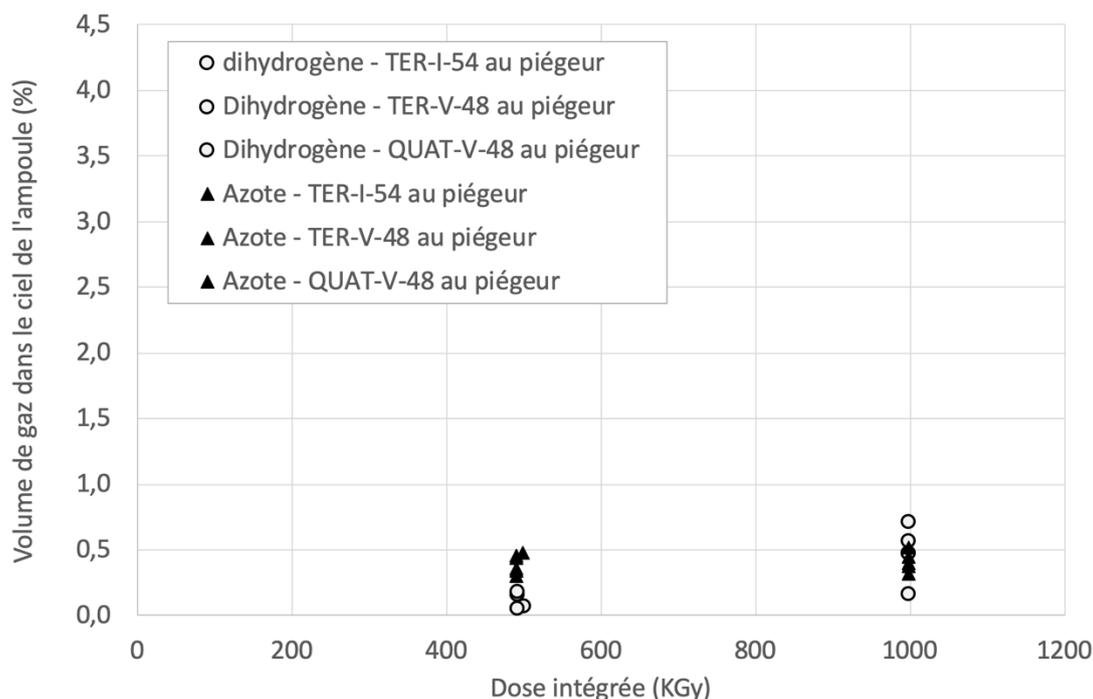


Figure V-8 : Volume de H₂ produit (en micromole) pour chaque mortier à base de piégeur, comparé à la production de l'eau libre à pH=13 pour la même quantité d'eau totale que dans les mortiers

La CPG mesure des quantités nulles de O₂ et CH₄ libéré dans le ciel gazeux des ampoules de mortiers au MnO₂/Ag₂O après irradiation. Par contre, une faible quantité de N₂ est systématiquement mesurée. Elle est comprise entre 0,30 et 0,52 %vol (% du volume libre de l'ampoule, initialement rempli d'argon). Ces valeurs varient légèrement en fonction de la formulation testée et de la dose cumulée (Figure V-8). Sur les mêmes échantillons, cette dose est comparable ou inférieure aux doses de H₂ mesurées, comprises entre 0,16 et 0,7 %vol. N'étant pas accompagnée de O₂, il ne semble pas que la présence de N₂ soit liée à une fuite de l'ampoule. Elle est plutôt attribuée à une légère radiolyse du super-plastifiant (Glénium 27, BASF, mélange de 5-chloro-2-méthyl-2h-isothiazol-3-one et de 2-méthyl-2h-isothiazol-3-one) contenu dans le mortier.

2.2. Performances de piégeage des mortiers au MnO₂

2.2.1. Résultats

Les quantités moyennes d'hydrogène produit par les mortiers de piégeage au MnO₂ sont données à la Figure V-9 (en haut pour l'ensemble des échantillons, et en bas pour les valeurs moyennes) et comparés à celles des mortiers de piégeage et de l'eau libre pour les mêmes quantités que celles présentes dans les mortiers.

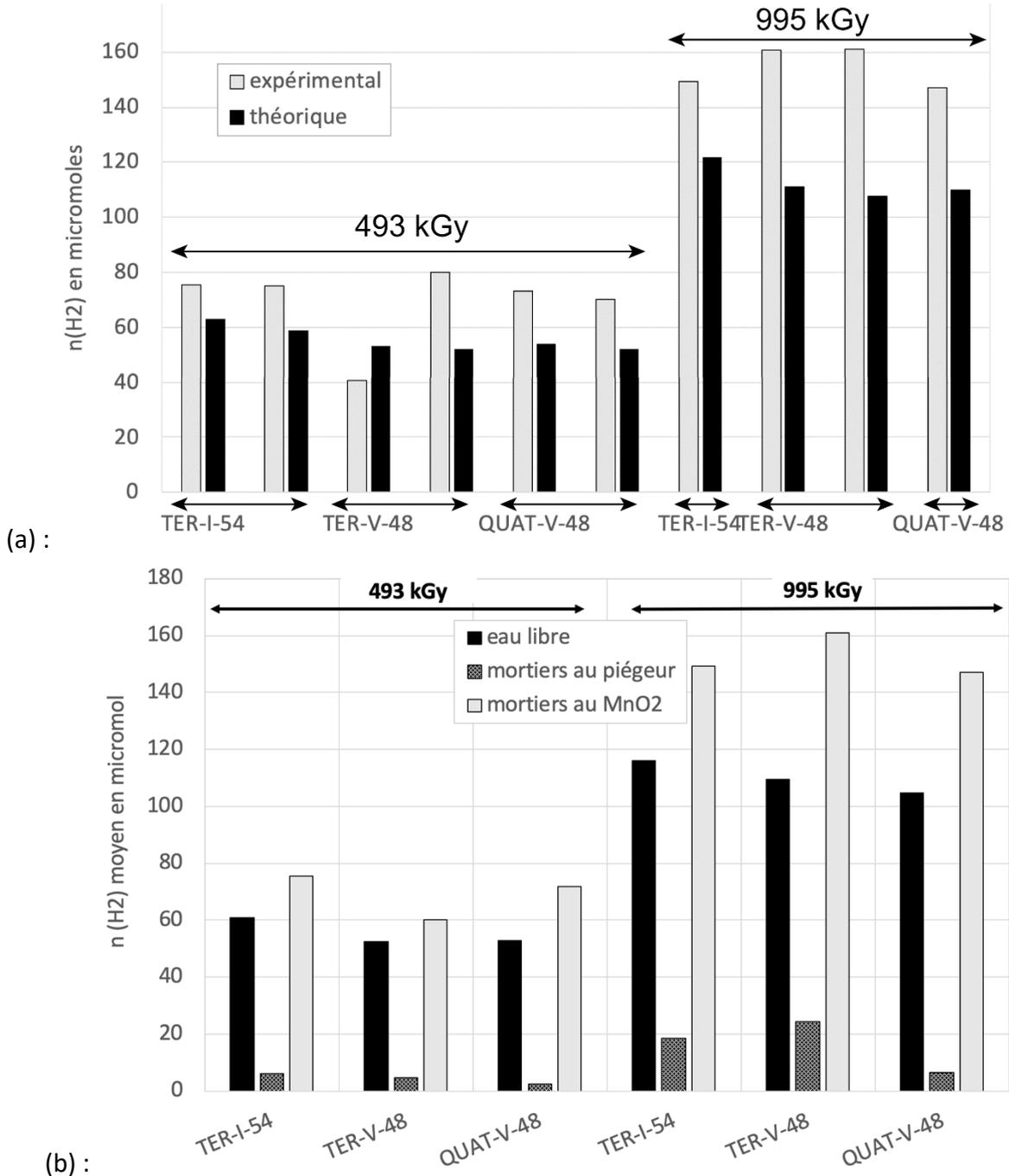


Figure V-9 : Quantité de dihydrogène produite pour l'eau libre, les mortiers au MnO₂, et les mortiers au piégeur : (a) : valeurs par échantillon et (b) : valeurs moyennes.

Comme dans [Möckel 1982] [Chartier et al. 2017] et [Acher 2017], comme pour les mortiers de piégeage et pour l'eau libre, on constate une augmentation de la quantité de H₂ produite avec l'augmentation du débit de dose cumulé.

Par contre, contrairement aux mortiers au piègeur, les mortiers à base de MnO₂ ont des taux de production d'hydrogène importants, avec des valeurs moyennes allant de 60 à 75 x10⁻⁶ mol après une irradiation à 493 kGy, et entre 147 et 161 x10⁻⁶ mol après irradiation à 995 kGy. Ces valeurs sont équivalentes ou supérieures à celles de l'eau libre (52-61 x10⁻⁶ mol d'hydrogène après irradiation à 493 kGy, et 105-116 x 10⁻⁶ mol après irradiation à 995 kGy). On rappelle ici que les mortiers au piègeur ne produisent que 2,5-6,2 x10⁻⁶ mol après irradiation à 493 kGy et 6,5-24 x 10⁻⁶ mol après irradiation à 995 kGy.

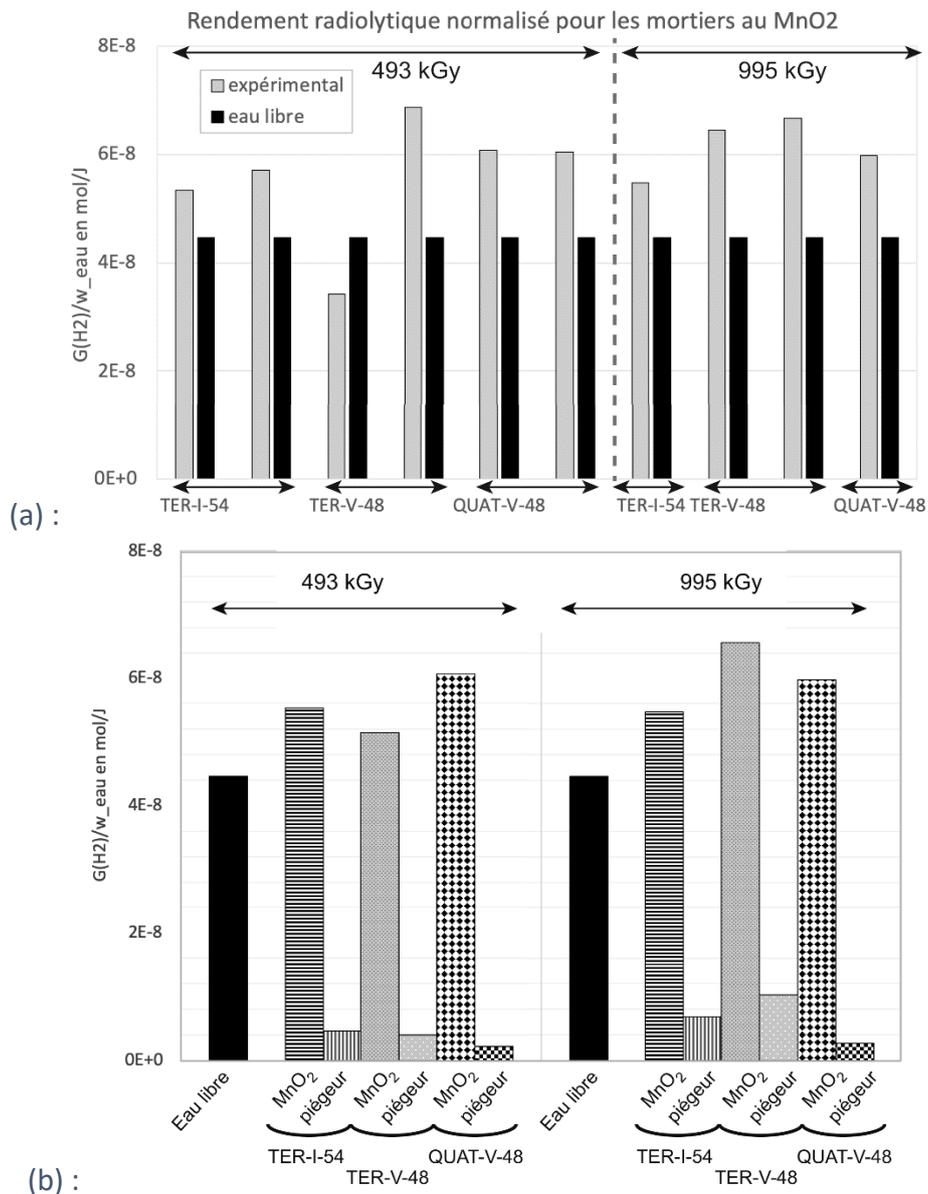


Figure V-10 : Rendement radiolytique normalisé $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ (a) : pour chaque échantillon de mortier au MnO₂ et pour l'eau libre, et (b) : moyennes pour l'eau libre, les mortiers au MnO₂, et les mortiers au piègeur.

Si l'on passe aux rendements radiolytiques normalisés $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ (Figure V-10a), ceux-ci sont relativement proches pour les mortiers au MnO₂ TER-I-54 et QUAT-V-48, quelle que soit la dose cumulée subie. Ils sont compris entre 53,5 et 57 x10⁻⁹ mol/J pour le TER-I-54 et 60-61 x10⁻⁹ mol/J pour le QUAT-V-48. Seul le TER-V-48 présente une variation apparemment plus grande de son rendement normalisé, avec un échantillon à 34 x10⁻⁹ mol/J (à 493 kGy), et deux autres à des valeurs plus proches de 67 et 69 x10⁻⁹ mol/J (à 493 et 995 kGy respectivement) ; le premier échantillon est peut-être une donnée peu représentative du matériau (valeur aberrante).

La Figure V-10b compare les rendements radiolytiques normalisés moyens entre les mortiers au MnO₂ et ceux au piégeur, avec celui de l'eau libre. En moyenne, les rendements des mortiers au MnO₂ sont 6 à 28 fois supérieurs à ceux des mortiers au piégeur, et 4 à 21 fois supérieurs à ceux de l'eau libre. En d'autres termes, les mortiers au piégeur ont un rendement radiolytique 6,4 à 28,6 fois plus faible que les mortiers au MnO₂.

2.2.2. Analyse et discussion

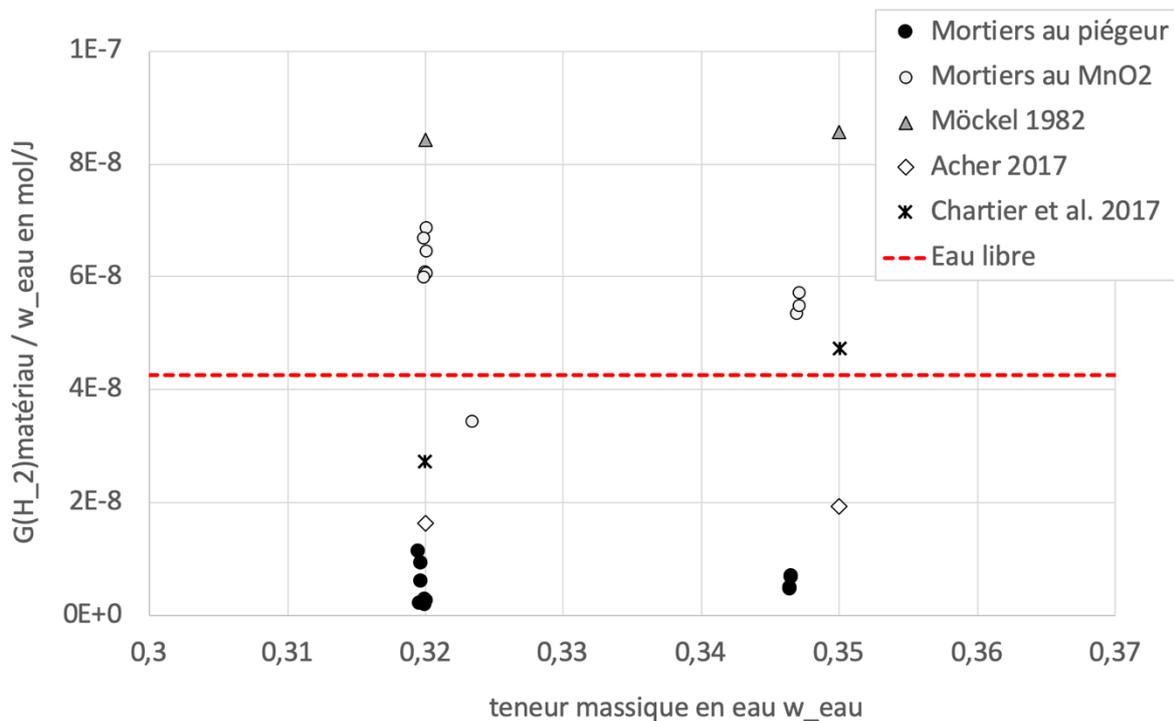


Figure V-11 : Rendement radiolytique de l'hydrogène normalisé par la fraction massique d'eau présente $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ (en mol/J), dans les mortiers au piégeur ou au MnO₂ en fonction de la teneur en eau w_{eau} et comparé aux valeurs de la littérature sur pâtes de ciment Portland et à l'eau libre à pH=13 [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017 ; Acher 2017].

Afin de comprendre si l'ampleur de la production de H₂ des mortiers au MnO₂ est usuelle, la Figure V-11 compare les rendements radiolytiques normalisés de notre étude aux données de la littérature.

Les rendements mesurés ici sont supérieurs à ceux mesurés dans [Acher 2017] et dans certaines pâtes de [Chartier et al. 2020] (à $w_{\text{eau}} = 0,35$) et supérieurs au rendement radiolytique de l'eau libre. Ceci a été observé également par [Möckel 1982] [Chartier et al. 2017] sur certaines pâtes de ciment Portland, sans que l'effet du temps de maturation ou de la présence d'éléments chimiques spécifiques soit prouvée.

Une première hypothèse pour la production plus importante des mortiers au MnO_2 , par rapport à l'eau libre et à certaines pâtes de ciment, serait celle d'un effet catalytique du MnO_2 vis-à-vis de la production de H_2 . Dans l'article de [Chartier et al. 2020], l'irradiation gamma est faite sur un ciment phospho-magnésien, dont l'eau porale a un pH de l'ordre de 7. A ce pH, le MnO_2 a bien un effet catalytique, mais seulement sur la décomposition de H_2O_2 et celle-ci conduit à une production de O_2 , mais sans effet significatif sur la production de H_2 . Dans nos mortiers, le H_2O_2 n'existe pas de façon stable, du fait d'un pH de l'eau porale supérieur à 13 [Bouniol et al 2008].

Par contre, l'effet d'un transfert important d'énergie du solide vers le liquide est généralement invoqué pour expliquer ce type de résultat [Chupin 2017 ; Yin et al. 2019 ; Cantarel et al. 2020].

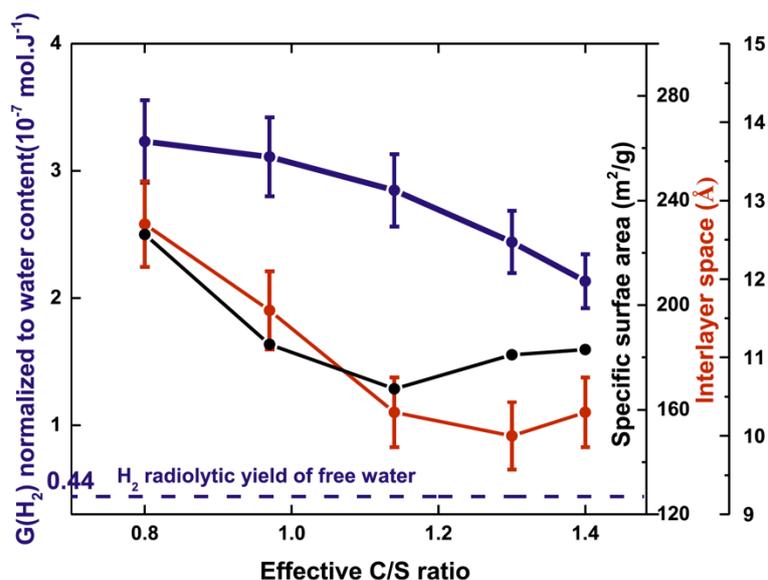


Figure V-12: Rendement radiolytique en H_2 normalisé (en bleu), surface spécifique (en noir) et distance inter-feuillet de C-S-H synthétiques en fonction du rapport C/S. La valeur de rendement de l'eau libre (à $4.4 \times 10^{-8} \text{ mol/J}$) est donnée à titre de comparaison, pour mettre en évidence le comportement spécifique de l'eau confinée, tiré de [Yin et al. 2019].

En particulier, [Yin et al. 2019] font subir à des C-S-H synthétiques une irradiation gamma sur la même installation Gammatec que celle utilisée ici ; les C-S-H ont un rapport C/S variable de 0,8 à 1,4 (Figure V-12). Tous les C-S-H testés ont un rendement radiolytique normalisé supérieur à celui de l'eau libre. Les auteurs relient le rendement radiolytique normalisé en H_2 des C-S-H au rapport C/S mais également à leur surface spécifique : lorsque la surface spécifique augmente, le rendement augmente également, et ceci correspond à une

diminution du rapport C/S, donc à une moins grande proportion de Ca par rapport au Si dans les C-S-H. On a vu au Chapitre 1 que cela correspond à une longueur de chaîne silicatée plus importante. Dans une pâte de ciment Portland, les C-S-H ont des silicates substitués par des aluminates, et un rapport C/S variable, généralement supérieur à 1,4.

Selon [Chupin 2017] également, plus la surface spécifique d'un matériau est élevée, plus son rendement radiolytique est important. En effet, lorsque la surface d'échanges solide/liquide est augmentée, les transferts d'énergie sont plus nombreux. La surface spécifique mesurée par l'approche BET pour tous les mortiers avant et après irradiation gamma est présentée dans le Tableau V-3. Tous les échantillons sont préalablement séchés à 100°C.

Tableau V-3 : Mesures de la surface spécifique par sorption/désorption d'azote (approche BET) pour les mortiers de piégeage formulés avec du MnO₂ ou du piégeur (MnO₂/Ag₂O), avant et après irradiation gamma (NI signifie Non Irradié et IR signifie IRradié).

Matériau	MnO ₂ ou piégeur (MnO ₂ /Ag ₂ O)	Irradié ou non	Surface spécifique BET (m ² /g)
TER-I-54 (NI)	MnO ₂	non	9,16
TER-I-54 (IR)	MnO ₂	oui	6,13
TER-I-54 (NI)	piégeur	non	10,17
TER-I-54 (IR)	piégeur	oui	4,11
TER-V-48 (NI)	MnO ₂	non	6,92
TER-V-48 (IR)	MnO ₂	oui	3,84
TER-V-48 (NI)	piégeur	non	5,99
TER-V-48 (IR)	piégeur	oui	4,21
QUAT-V-48 (NI)	MnO ₂	non	5,48
QUAT-V-48 (IR)	MnO ₂	oui	4,11
QUAT-V-48 (NI)	piégeur	non	5,38
QUAT-V-48 (IR)	piégeur	oui	3,47

On constate que la surface spécifique de tous les mortiers de piégeage avant irradiation se situe entre 5,4-5,5 m²/g (pour QUAT-V-48), 6,0-6,9 m²/g (pour TER-V-48) et 9,2-10,2 m²/g (pour TER-I-54). Ces valeurs correspondent à moins de 50% de la valeur de la pâte du brevet (21,9 m²/g). Après irradiation, la surface spécifique BET des mortiers de piégeage se situe à des valeurs systématiquement plus faibles, entre 3,5-4,1 m²/g (pour QUAT-V-48), 3,8-4,2 m²/g (pour TER-V-48) et 4,1-6,1 m²/g (pour TER-I-54). La diminution de la surface spécifique après irradiation est encore plus importante dans le cas des mortiers à base de piégeur. Cela signifie que la surface spécifique des mortiers est significativement impactée par l'irradiation. Cette variation de la surface spécifique est attribuée à des transferts d'énergie intenses du solide vers le liquide.

Il serait intéressant de confirmer ces analyses en comparant nos résultats à un mortier Portland identique mais ne contenant ni MnO₂, ni le piégeur, mais plutôt un filler inerte (à base de quartz broyé par exemple).

2.2.3. Détection d'autres gaz que le H₂

Les mesures de CPG donnent des quantités nulles de gaz libéré, autre que le N₂ et le H₂, dans le ciel gazeux des ampoules de mortiers irradiés. Quant à l'azote, les quantités mesurées sont similaires à celles obtenues avec les mortiers de piégeage. Elles sont comprises entre 0,31 et 0,48 %vol, c'est-à-dire à des valeurs entre 5 et 14 fois plus faibles que la production de H₂ des mêmes mortiers. Ces quantités limitées sont attribuées à la légère décomposition du super-plastifiant utilisé dans les mortiers.

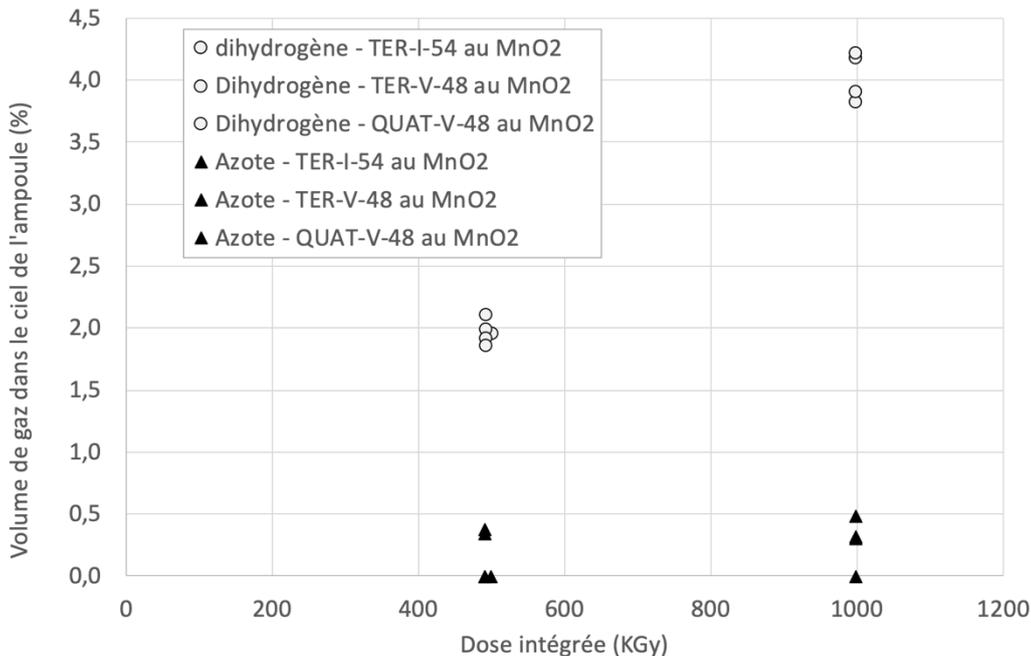


Figure V-13 : Volume de H₂ produit (en micromole) pour chaque mortier à base de MnO₂, comparé à la production de l'eau libre pour la même quantité d'eau totale que dans les mortiers

2.2.4. Justification du piégeage

Tâchons maintenant d'expliquer la différence de production de H₂ entre les mortiers au MnO₂ et ceux au MnO₂/Ag₂O.

Tableau V-4 : Résultats d'ATG/ATD sur les pâtes de ciment (valeurs à 1% près)

Nom de l'échantillon	Temps de maturation (jours)	Δm corrigé entre 0-105°C (%) Eau « libre »	Δm corrigé entre 105-400°C (%) « eau liée »
I-54-MnO ₂ -127j	127	5,9	11,4
I-54-piégeur-127j	127	6,6	10,4
V-48-MnO ₂ -127j	127	6,1	10,4
V-48-piégeur-127j	127	4,6	11,5

Tout d'abord, il convient de rappeler que les proportions d'eau de ces mortiers sont très proches (teneurs en eau w_{eau} de 0,32 et 0,346 à la Figure V-9). Selon [Le Caër et al. 2017], une

production d'hydrogène plus importante peut-être attribuée à une quantité plus importante d'eau libre disponible dans le matériau. Mais les résultats d'ATG/ATD pour les pâtes de ciment V-48-Mn O₂-127j, V-48-piégeur-127j, V-54-Mn O₂-127j et V-54-piégeur-127j (présentés dans le chapitre 4 et reportés dans le Tableau V-4 ci-dessus) montrent qu'il n'y a quasiment pas de différence entre la quantité d'eau liée (caractérisée par la perte de masse entre 105 et 400°C) et d'eau libre (perte de masse entre 0 et 105°C) dans une pâte à base de MnO₂ et une autre à base de piégeur. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'influence du statut de l'eau dans la pâte (liée ou libre) par rapport à l'importante différence de production de H₂ entre les matériaux au MnO₂ et ceux au piégeur.

Il convient également de s'intéresser à la nature intrinsèque de l'hydrate, car selon [Acher 2017] elle influence la production de gaz de radiolyse. Or l'exploitation des spectres RMN du ²⁹Si et de l'²⁷Al sur les pâtes de ciment de notre étude (présentés également au chapitre précédent) ne montre pas de différences significatives : la quantification des différentes phases montre que les phases amorphes (C-A-S-H) et cristallines (AFt, AFm) des pâtes de ciment ainsi que la structure des C-S-H ne sont pas différentes en présence de MnO₂ ou de piégeur. La nature des hydrates, et la localisation de l'eau liée chimiquement, ne sont donc pas des paramètres déterminants pour expliquer les différences de production de H₂ observées.

Selon [Acher 2017] plus un matériau présente une porosité faible, plus sa production d'hydrogène sera importante, du fait d'un effet de confinement qui augmente la probabilité de recombinaison des radicaux en produits moléculaires. Dans notre cas, les mortiers à base de MnO₂ présentent des porosités à 90 jours de 14,9+/-0,4 % pour le TER-I-54, de 14,3+/-0,5 % pour le TER-V-48 et 14,0+/-1,2 % pour le QUAT-V-48. Les distributions de taille de pores présentent également très peu de différences (voir Chapitre 4). Avec des porosités quasi-similaires, des réseaux poreux semblables et des perméabilités au gaz du même ordre de grandeur (voir chapitre 4) pour toutes les formulations, la différence de production de H₂ ne peut pas être expliquée par ces propriétés.

En comparant les rendements radiolytiques des mortiers à base de MnO₂ et ceux au piégeur, on attribue donc cette différence au piégeage du H₂ par MnO₂/Ag₂O (piégeur).

2.3.Modifications de la structure porale des mortiers

Les phénomènes engendrés par l'irradiation gamma des mortiers de cette étude pourraient engendrer des variations de porosité, de surface spécifique ou distribution de taille de pores. Or, il s'agit d'éléments clés pour garantir la durabilité des matériaux.

On a vu précédemment (Tableau V-3) que la surface spécifique est significativement impactée par l'irradiation. Par contre, les distributions de tailles de pores ne sont pas impactées par l'irradiation. Celles-ci ont été mesurées par sorption-désorption d'azote (avec l'approche BJH), pour les formulations avec MnO₂ ou avec piégeur MnO₂/Ag₂O, avant et après irradiation (Figures V-14, et en Annexe V). Quel que soit le mortier considéré, les résultats de désorption

d'azote montrent une distribution bimodale, avec un pic principal centré sur un diamètre de l'ordre de 46-54 nm et un pic secondaire centré sur un diamètre de 3,4 nm. Ainsi, l'irradiation gamma n'a pas d'impact sur le réseau poreux de nos mortiers qui pilote le transport de gaz, puisque la distribution de taille du réseau poreux n'est pas significativement modifiée. Ce comportement est favorable à un bon maintien de la durabilité des mortiers malgré l'irradiation subie.

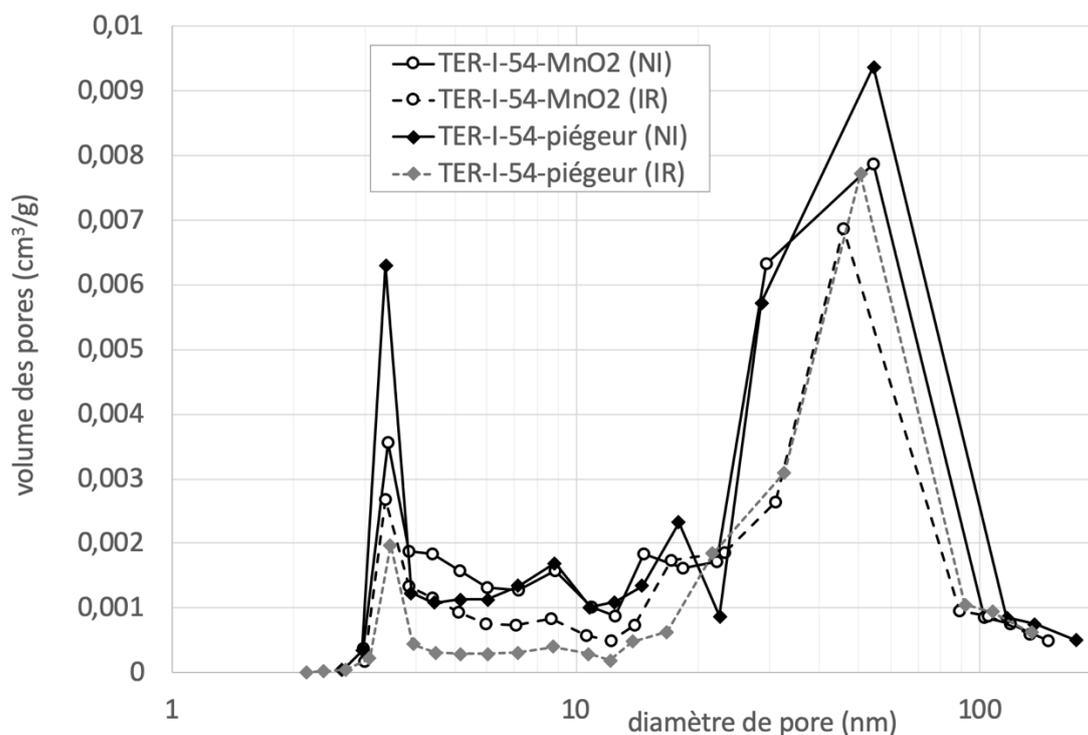


Figure V-14 : Distribution de la taille des pores obtenue à partir de la désorption d'azote, pour le mortier TER-I-54 fabriqué avec de la poudre de MnO_2 ou du piègeur, avant (NI) et après (IR) irradiation gamma à 995 kGy.

3. Conclusions

Ce dernier chapitre a permis de prouver l'efficacité de piégeage du H_2 pour les mortiers formulés, à partir d'essais d'irradiation *in situ* (à partir d'un rayonnement gamma).

L'effet du piègeur sur la quantité d'hydrogène produite est remarquable puisqu'elle reste significativement plus faible qu'en présence de MnO_2 ou par comparaison avec l'eau libre. Ainsi, les mortiers au piègeur ont un rendement radiolytique 6,4 à 28,6 fois plus faible que celui des mortiers au MnO_2 ; leur rendement est entre 3,9 à 24 fois inférieur à celui de l'eau libre, quelle que soit la formulation et la dose cumulée.

Le piègeur MnO_2/Ag_2O est efficace malgré la saturation en eau élevée des mortiers (non traités thermiquement) et malgré les interactions constatées entre l'eau cimentaire et le piègeur (sorption du calcium principalement).

Par ailleurs, après irradiation gamma, les mortiers au MnO_2 ou au piègeur MnO_2/Ag_2O ont un réseau poreux dont la distribution de taille n'est pas modifiée ; seule la surface spécifique diminue significativement. Pour les mortiers au MnO_2 , c'est l'ampleur des transferts

énergétiques entre solide et liquide qui explique leur production de H₂ supérieure à l'eau libre. Pour les mortiers au piègeur, cela n'impacte pas leur efficacité. L'utilisation de ces mortiers pour conditionner les déchets est une solution très prometteuse, puisqu'ils sont en mesure d'atténuer significativement la production de H₂, entre 77 et 95% par rapport à la production de l'eau libre.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse était de formuler et caractériser des mortiers fluides utilisables pour immobiliser des déchets tritiés qui seront produits dans l'installation ITER. Ces mortiers devaient permettre d'apporter une solution alternative à la pâte du brevet [Lambertin et al 2010] nécessitant un traitement thermique difficilement réalisable à l'échelle industrielle. Les matrices devaient donc incorporer un piègeur de type $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MnO}_2$ permettant de limiter les rejets gazeux (hydrogène ou tritium) des colis cimentés tout en respectant les spécifications industrielles (diamètre d'étalement ≥ 20 cm mesuré au cône ASTM, résistance à la compression f_c d'au moins 20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours, absence de ressuage à 24h et de ségrégation, variations dimensionnelles limitées en cure endogène).

Dans un premier temps, la mise au point d'un protocole de granulation du piègeur a permis d'obtenir des granules résistants aux vibrations intenses d'une colonne à tamiser. L'insertion de ces granules dans nos mortiers devait permettre d'augmenter leur porosité et donc améliorer l'efficacité du piégeage de l'hydrogène.

L'introduction, à hauteur de 10% massique, du piègeur ou de son principal constituant (MnO_2) sous forme de poudre ou granules dans nos mortiers génère un effet filler qui a été compensé par la modification du squelette granulaire et l'utilisation d'un super-plastifiant. La modification du squelette granulaire a également été utilisée afin d'atteindre l'ouvrabilité exigée. Dans un second temps, après avoir mis au point un squelette granulaire maximisant l'étalement trois formulations ont été sélectionnées :

- deux mortiers dits ternaires, TER-I-54 et TER-V-48, qui incorporent deux granulométries principales de sable siliceux et le MnO_2 (ou $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$) en poudre ; ils diffèrent principalement par la nature du ciment et le rapport E/C (CEM I avec un E/C=0,54 ou CEM V avec un E/C= 0,48).

- Un troisième mortier est dit quaternaire car le MnO_2 (ou $\text{MnO}_2 / \text{Ag}_2\text{O}$) est utilisé à la fois sous forme de granules et de poudre (à base de ciment CEMV V), avec un rapport E/C=0,48. La granulation du piègeur a permis d'augmenter légèrement le volume poreux de ce dernier.

Ces mortiers ont un temps de prise Vicat inférieur à 24h, et un retrait endogène à 300 jours limité. Ils ne présentent ni ségrégation, ni ressuage significatif.

Dans un troisième temps, l'étude de la durabilité des mortiers retenus a montré que malgré une saturation en eau importante, la perméabilité au gaz des matrices reste stable dans le temps (de 7 à 180 jours). Elles présentent des perméabilités de la même classe que les matériaux à durabilité élevé.

Le MnO_2 ou piègeur $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (et les granules) sont répartis de manière homogène dans les mortiers. Chaque mortier présente une gamme de pores de l'ordre de quelques dizaines à

centaines de nm. Le réseau de pores n'est ni perturbé par la modification du squelette granulaire, ni par la présence de MnO_2 ou du piègeur.

L'étude des interactions à caractère exploratoire entre le ciment Portland et le piègeur ne révèle aucune différence significative dans la nature ou la structure des produits d'hydratation, en présence de MnO_2 ou de piègeur. L'étude de l'interaction entre le MnO_2 ou le piègeur et l'eau porale des ciments Portland montre enfin que ces deux poudres adsorbent 80 à 100% des cations Ca^{2+} mis en solution, ce qui pouvait être préjudiciable au piégeage.

Pourtant, malgré les phénomènes de sorption observés, le piégeage se révèle tout de même efficace. L'évaluation des performances de piégeage des mortiers s'est faite en générant de l'hydrogène *in situ* par irradiation gamma des échantillons. Le piègeur $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ a permis de piéger de façon irréversible le dihydrogène au sein de nos matrices cimentaires. Pour les mortiers à base de piègeur, le piégeage se révèle très efficace et ceci quelle que soit la formulation ou la dose intégrée. Par rapport à la pâte du brevet, ces mortiers ne nécessitent aucun séchage, et malgré une saturation en eau S_w élevée (comprise entre 90 et 100%), ils sont efficaces pour piéger des quantités importantes d'hydrogène.

A ce stade, dans le cadre du projet MACH3, des essais sont en cours pour tester l'efficacité du piégeage du tritium (HT et T2), notamment dans la matrice TER-I-54. Ces matrices pourraient donc constituer une solution pour limiter les rejets gazeux tritiés de colis de déchets cimentés. Avant d'envisager l'utilisation à grande échelle de matrices cimentaires pour le blocage de déchets nucléaires, il faudra approfondir l'évaluation et la compréhension de leur comportement sous irradiation.

Il serait également utile d'évaluer leur durabilité et leur efficacité de piégeage dans des environnements variés, par exemple lors d'une carbonatation accélérée ou en présence de liquides chimiquement agressifs, voire à des âges plus longs (supérieurs à 180 jours).

Références bibliographiques

- [Acher 2017]** L. Acher, « Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs », thèse de doctorat de l'Université Paris Saclay, préparée à l'Ecole Polytechnique, NNT: 2017SACLX045 tel-01687546 (2017)
- [Affes 2012]** R. Affes, « Relations microstructure-fissuration-perméabilité dans les milieux granulaires cimentés », Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, (2012)
- [Agostini et al. 2010]** F. Agostini, C.A. Davy, F. Skoczylas, T. Dubois « Effect of microstructure and curing conditions upon the performance of a mortar added with Treated Sediment Aggregates »(TSA), Cement and Concrete Research Vol.40 Issue 11 pp.1609-1619 (2010)
- [Aïtcin 2001]** P. C. Aïtcin, « Bétons Haute Performance », Edition Eyrolles, ISBN 978-2-212-01323-8, (2001)
- [Allen 1961]** A. O. Allen, « The radiation chemistry of water and aqueous solutions », van Nostrand New York (1961)
- [Andersen et al. 2004]** M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, « Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy », Cement and Concrete Research 34, 857-868 (2004)
- [Andersen et al. 2006]** M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research 36 (2006) 3 – 17
- [ASN 2019]** Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), «Le livre blanc du tritium », www.asn.fr (2019)
- [Barkouti 2013]** A. Barkouti, « Agglomération humide de poudres à réactivité de surface - Approche mécanistique de la morphogénèse de structures alimentaires agglomérées », Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, HAL Id: tel-00796735 (2013)
- [Baroghel-Bouny 1994]** V. Baroghel-Bouny, « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et bétons ordinaires et à très hautes performances », thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées (1994)
- [Baroghel-Bouny 2005]** V. Baroghel-Bouny, « Nouvelle approche de la durabilité du béton. Méthodologie et exemples », Techniques de l'ingénieur Réf : C2246 V1 (2005)
- [Bazzoni 2014]** A. Bazzoni, « Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy », Thèse de doctorat de 3ème cycle, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2014)
- [Benachour et al. 2008]** Y. Benachour, C.A. Davy, F. Skoczylas, H. Houari, « Effect of a high calcitefiller addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar», Cement and Concrete Research 38, pp.727–736 (2008)
- [Bernier 2004]** G. Bernier, « Formulation des bétons », Techniques de l'ingénieur, Réf : C2210 V2 (2004)
- [Bonaccorsi et al. 2005]** E. Bonaccorsi, S. Merlino et A. R. Kampf, «The crystal structure of tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase», J. Am. Ceram. Soc. 88, pp.505–512 (2005)

- [Bouniol et al 2008]** P. Bouniol, E. Bjergbakke, A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium, *Journal of Nuclear Materials* 372: 1–15 (2008)
- [Bourbon et al 2017]** X. Bourbon, G. Camps, Formulation des matériaux et des solutions du projet structurant sur les nouvelles matrices de conditionnement. ANDRA/FDR HAVL Argile, Note technique, RTS.NT.ASCM.17.0002, (2017)
- [Brue 2009]** F. Brue, « Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons », thèse de doctorat de l'École Centrale de Lille (2009)
- [Brue et al. 2012]** F. Brue, C.A. Davy, F. Skoczylas, N. Burlion, X. Bourbon, « Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes », *Cement and Concrete Research* Vol.42 pp.384-396 (2012)
- [Brunet et al. 2010]** F. Brunet, T. Charpentier, C.N. Chao, H. Peycelon, A. Nonat, « Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes », *Cement and Concrete Research* 40, p 208-219 (2010)
- [Cantarel et al. 2020]** V. Cantarel, D. Lambertin, V. Labed, I. Yamagishi, Online measurement of the atmosphere around geopolymers under gamma irradiation, *Journal of Nuclear Science and Technology*, DOI: 10.1080/00223131.2020.1801531, (2020)
- [CEA 2008]** CEA, « Le conditionnement des déchets nucléaires - Les ciments comme matériaux de confinement », p71-103 <http://www.cea.fr/Documents/monographies/Conditionnement-d%C3%A9chets-nucl%C3%A9aires-conditionnement.pdf>, (décembre 2008)
- [Chalmin 2003]** E. Chalmin, « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique Supérieur », Thèse de doctorat en Géomatériaux de l'Université de Marne-La-Vallée (2003)
- [Chanvillard et al. 1996]** G. Chanvillard, O. Basuyaux, « Une méthode de formulation des bétons de sable à maniabilité et résistance fixées », *BULLETIN DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSÉES* - 205, RÉF. 4047, pp.49-63 (1996)
- [Chartier et al. 2017]** D. Chartier, J. Sanchez-Canet, L. Bessette, S. Esnouf, J.-P. Renault, « Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation », *Journal of Nuclear Materials* 511, 183-190 (2018)
- [Chartier et al. 2020]** D. Chartier, J. Sanchez-Canet, P. Antonucci, S. Esnouf, J.-P. Renault, O. Farcy, D. Lambertin, S. Parraud, H. Lamotte, C. Cau Dit Coumes, « Behaviour of magnesium phosphate cement-based materials under gamma and alpha irradiation », *Journal of Nuclear Materials* 541 152411 (2020)
- [Chaudron et al. 1998]** V. Chaudron, A. Laurent, F. Arnould, C. Latge, « Experimental evaluation of hydrogen getters as mitigation technique in a fusion reactor », 17th IEEE/NPSS Symposium on fusion engineering, Vols 1 and 2 208-211 (1998)
- [Chen et al. 2009a]** X. T. Chen, Th. Rougelot, C. A. Davy, W. Chen, F. Agostini, F. Skoczylas, X. Bourbon, « Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature », *Cement and Concrete Research* 39, 1139–1148 (2009)

- [Chen et al. 2009b]** X. T. Chen, J. F. Shao, C. A. Davy, F. Skoczylas, « Experimental study and constitutive modelling of elasto-plastic damage in heat-treated mortar », *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.*, DOI: 10.1002/nag.805 (2009)
- [Chen et al. 2010]** X. T. Chen, C. A. Davy, J. F. Shao, F. Skoczylas, « Experimental and micro-mechanical analysis of the mechanical and transport properties of mortar containing heat-induced micro-cracks », *Cement & Concrete Composites* 32, 678–685 (2010)
- [Chen et al. 2012]** W. Chen, J. Liu, F. Brue, F. Skoczylas, C.A. Davy, X. Bourbon, J. Talandier, « Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes », *Cement and Concrete Research* 42, pp.1001–1013 (2012)
- [Chen et al. 2013]** X. T. Chen, G. Caratini, C. A. Davy, D. Troadec, F. Skoczylas, « Coupled transport and poro-mechanical properties of a heat-treated mortar under confinement », *Cement and Concrete Research* 49, 10–20 (2013)
- [Chupin 2017]** F. Chupin, « Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2017)
- [Cordier 2000]** F. Cordier, « Etude de la granulation humide des cosmétiques par assiette granulatrice et mélangeur à haut cisaillement », Thèse de doctorat de 3ème cycle, Ecoles des Mines de Paris (2000)
- [Davidovits 2015]** J. Davidovits, « Geopolymer Chemistry and applications », 4th Edition, Geopolymer Institute Ed (2015)
- [Davy 2010]** C. Davy, « Influences de la microstructure sur les propriétés mécaniques et hydrauliques des matériaux poreux cohérents », Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Lille 1 des Sciences et Technologies, France (2010)
- [Davy et al. 2007]** C. A. Davy, F. Skoczylas, J.-D. Barnichon, P. Lebon, « Permeability of macro-cracked argillite under confinement: Gas and water testing », *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(8-14): pp. 667–680. (2007)
- [De Larrard 1999]** F. De Larrard, « Structures granulaires et formulation des bétons », 414 pages (1999)
- [Diamond 2000]** S. Diamond, Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 30, 1517–1525 (2000)
- [Dupain et al. 2000]** R. Dupain, R. Lanchon, J.C. Saint-Arroman « GRANULATS, SOLS, CIMENTS ET BETONS : Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire » Editions CASTEILLA, 236 pages ISBN :2-7135-2064- (2000)
- [Fournel et al. 2011]** V. Fournel , P. Antonucci, N. Cedat , Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), « Procédé pour préparer un matériau composite à partir de de déchets et matériau ainsi obtenu », Brevet n° FR2955320-A1 (2011)
- [Galliez 2012]** K. Galliez, « Etude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO_2/Ag_2O », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2012)