

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xvii

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I

1. LES CIMENTS SULFO-ALUMINEUX	10
---------------------------------------	-----------

1.1. Origine et fabrication des ciments sulfo-alumineux bélitiques	10
---	-----------

1.1.1. Origine	10
----------------	----

1.1.2. Fabrication du clinker	10
-------------------------------	----

1.1.3. Composition minéralogique du clinker	11
---	----

1.2. Processus et produits d'hydratation des ciments sulfo-alumineux	12
---	-----------

1.2.1. Processus d'hydratation	13
--------------------------------	----

1.2.2. Produits d'hydratation	15
-------------------------------	----

1.3. Propriétés des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux	22
---	-----------

1.3.1. Influence du dosage en gypse du liant	22
--	----

1.3.2. Influence du dosage en eau sur les matériaux	23
---	----

1.3.3. Influence de la température sur les matériaux	23
--	----

1.3.4. Stabilité dimensionnelle des matériaux	24
---	----

1.3.5. Propriétés mécaniques des matériaux	24
--	----

1.3.6. Résistance aux agressions chimiques	25
--	----

1.4. Récapitulatif	27
---------------------------	-----------

2. LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS	28
--	-----------

2.1. Présentation des résines échangeuses d'ions	28
---	-----------

2.1.1. Structure d'une résine échangeuse d'ions	28
---	----

2.1.2. Fabrication des résines échangeuses d'ions	29
---	----

2.1.3. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions	30
--	----

2.1.4. Gestion des résines échangeuses d'ions dans l'industrie nucléaire	31
--	----

2.2. Comportement des résines échangeuses d'ions	32
---	-----------

2.2.1. En présence d'eau	32
--------------------------	----

2.2.2. En présence de solutions ioniques	34
--	----

2.2.3. En température	37
2.2.4. Sous irradiation	37
2.3. Récapitulatif	39
3. APPLICATIONS DES CIMENTS SULFO-ALUMINEUX POUR LE CONDITIONNEMENT DE DECHETS	40
3.1. Intérêt des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de déchets	40
3.2. Application aux concentrats boratés	41
3.2.1. Problèmes liés à la cimentation de concentrats boratés	41
3.2.2. Les stratégies développées pour la cimentation de déchets boratés	43
3.2.3. Intérêt et rôle de l'ajout d'un sel de lithium pour le conditionnement de déchets boratés	45
3.3. Cimentation de résines échangeuses d'ions par un ciment sulfo-alumineux	45
3.4. Récapitulatif	48
4. BILAN ET PROBLEMATIQUE DE LA THESE	49

CHAPITRE II

1. LA CHIMIE DU LITHIUM EN MILIEU CIMENTAIRE	54
1.1. Comportement en solution	54
1.1.1. Réactions acido-basiques	54
1.1.2. Réactions de complexation	54
1.2. Phases précipitées	54
1.2.1. Aluminates de lithium	54
1.2.2. Autres phases précipitées	57
1.2.3. Phase U et analogues	57
1.3. Récapitulatif des espèces lithiées	65
2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS SULFO-ALUMINEUX	65
2.1. Matériaux utilisés et préparation des échantillons	65
2.1.1. Clinker sulfo-alumineux	65
2.1.2. Gypse	66
2.1.3. Additions d'espèces chimiques	67

2.1.4. Elaboration des échantillons	67
2.2. Méthodes expérimentales	68
2.2.1. Conductimétrie	68
2.2.2. Arrêts d'hydratation	69
3. ETUDE DE L'INFLUENCE DU LITHIUM SUR L'HYDRATATION DE SUSPENSIONS CIMENTAIRES	71
3.1. Etude de l'hydratation d'une suspension cimentaire	71
3.1.1. Hydratation d'un liant avec 10 % de gypse	71
3.1.2. Hydratation d'un liant exempt de gypse	75
3.2. Influence du lithium et de son contre-ion	78
3.3. Influence de la concentration en lithium	80
4. ETUDE DE L'HYDRATATION DE PÂTES DE CIMENT SULFO-ALUMINEUX EN PRESENCE D'IONS LITHIUM	81
4.1. Etude de l'hydratation au très jeune âge	81
4.1.1. Hydratation d'un liant avec 10 % de gypse	81
4.1.2. Hydratation d'un liant exempt de gypse	84
4.2. Etude de l'hydratation à plus long terme	87
4.2.1. Hydratation d'un liant avec 10 % de gypse	87
4.2.2. Hydratation d'un liant exempt de gypse	89
5. DISCUSSION SUR LE MECANISME D'ACTION DU LITHIUM	90
6. CONCLUSION	96
7. RECAPITULATIF	97

CHAPITRE III

1. LA CHIMIE DU BORE EN MILIEU CIMENTAIRE	102
1.1. Comportement en solution	102
1.1.1. Réactions acido-basiques	102
1.1.2. Réactions de polycondensation	102
1.1.3. Réactions de complexation avec les alcalins	106
1.2. Phases précipitées	108

1.2.1. Borates de lithium	108
1.2.2. Borates de calcium et de sodium	110
1.2.3. Boroaluminates de calcium : phases AFm et Aft	112
1.3. Récapitulatif des espèces boratées	115
1.4. Validation de la base de données chess_especes_boratees_lithiees	116
2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	117
2.1. Elaboration des échantillons	117
2.1.1. Pâtes	117
2.1.2. Mortiers	118
2.2. Caractérisation des pâtes de ciment en cours d'hydratation	119
2.2.1. Microcalorimétrie isotherme	119
2.2.2. Mesures couplées du module élastique, de la température et de la conductivité électrique des pâtes de ciment	119
2.2.3. Extraction de solution interstitielle	121
2.2.4. Caractérisation de la minéralogie	121
3. ETUDE DE L'HYDRATATION AU JEUNE AGE DE PATES DE CIMENT SULFO-ALUMINEUX EN PRESENCE DE BORATE DE SODIUM ET D'HYDROXYDE DE LITHIUM	122
3.1. Influence de la concentration en lithium sur la cinétique d'hydratation du ciment sulfo-alumineux (à concentration fixe en bore)	122
3.2. Hydratation au jeune âge d'un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse	124
3.2.1. Hydratation par une solution de borate de sodium en l'absence de lithium	124
3.2.2. Hydratation par une solution de borate de sodium en présence d'hydroxyde de lithium	126
3.3. Hydratation au jeune âge d'un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse	141
3.3.1. Hydratation par une solution de borate de sodium en l'absence de lithium	141
3.3.2. Hydratation par une solution de borate de sodium en présence d'hydroxyde de lithium	145
4. EVOLUTION DE PATES DE CIMENT SULFO-ALUMINEUX HYDRATEES PAR UNE SOLUTION DE BORATE DE SODIUM ET D'HYDROXYDE DE LITHIUM	159
4.1. Evolution minéralogique	159
4.1.1. Liant comportant 10 % de gypse	159
4.1.2. Liant exempt de gypse	161
4.2. Variations dimensionnelles et pondérales des mortiers	163

4.2.1. Conservation en sac	163
4.2.2. Conservation sous eau	165
4.3. Résistance à la compression des mortiers	166
5. CONCLUSION	167
6. RECAPITULATIF	169

CHAPITRE IV

1. CARACTERISTIQUES DES RESINES ETUDIEES	174
1.1. Nature des résines	174
1.2. Protocole de saturation	174
1.3. Extrait sec	176
1.4. Mesure des variations volumiques associées à un échange ionique	176
1.4.1. Mesure du volume occupé par un lit de résines échangeuses d'ions	176
1.4.2. Mesure d'un diamètre d'une bille au microscope optique	177
1.4.3. Comparaison des deux méthodes de mesure	178
1.5. Constantes d'échange ionique	179
1.5.1. Définition d'une constante d'échange	179
1.5.2. Estimation des constantes d'échange des résines	180
2. DEFINITION D'UNE FORMULATION D'ENROBAGE DES RESINES BORATEES	185
2.1. Cahier des charges	185
2.2. Ajustement des paramètres de formulation	186
2.2.1. Choix des ciments	186
2.2.2. Taux d'incorporation des résines	186
2.2.3. Rapport L/C	187
2.2.4. Nature et concentration de la base ajoutée	187
2.2.5. Conclusion	190
3. ETUDE DE L'HYDRATATION AU JEUNE AGE DES ENROBES DE RESINES	191
3.1. Cas du liant comportant 10 % de gypse	191
3.1.1. Cinétique d'hydratation	191

3.1.2. Evolution minéralogique _____	192
3.1.3. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle _____	194
3.1.4. Discussion _____	196
3.2. Cas du liant exempt de gypse _____	199
3.3. Première approche de modélisation de l'hydratation des enrobés de résines boratées ____	202
3.3.1. Etat initial _____	204
3.3.2. Evolution de la composition des résines au cours de l'hydratation _____	205
3.3.3. Evolution de la minéralogie au cours du temps _____	205
3.3.4. Evolution du pH de la solution interstitielle _____	206
3.3.5. Conclusion _____	206
4. EVOLUTION DES ENROBES DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS BORATEES _____	207
4.1. Evolution minéralogique _____	207
4.1.1. Liant comportant 10 % de gypse _____	207
4.1.2. Liant exempt de gypse _____	210
4.2. Evolution dimensionnelle et pondérale des enrobés de résines _____	213
4.3. Résistances mécaniques _____	214
5. CONCLUSION _____	215
6. RECAPITULATIF _____	217
 CONCLUSION GENERALE _____	 219
PERSPECTIVES _____	226
BIBLIOGRAPHIE _____	231
ANNEXES _____	II

NOTATIONS

Notations cimentières

A	B	C	Č	F	H	K	L	N	S	Š	T
Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂

Notation cimentière et formule brute des composés cités

Nom du composé	Notation cimentière	Formule brute
Acide borique	BH ₃	B(OH) ₃
Aluminate de lithium hydraté	LA ₂ H ₁₁	LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O
Anhydrite	CŠ	CaSO ₄
Bayerite	AH ₃	Al(OH) ₃
Borate de lithium octahydraté	L ₂ BH ₁₆	LiBO ₂ ·8H ₂ O
Bélite	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₃
Borax	NB ₂ H ₁₀	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄](H ₂ O) ₈
Boro-AFm	C ₃ A.C(BH) _{1/2} .11,5H	[Ca ₂ Al(OH) ₆][1/2HBO ₃ ·3,15H ₂ O]
Boro-AFt	C ₃ A.CH.2CBH ₄ .24H	[Ca ₃ Al(OH) ₆ ·9H ₂ O][2B(OH) ₄ ·OH·2H ₂ O]
Carbonate de lithium	LC	Li ₂ CO ₃
Ettringite	C ₃ A.3CŠ.32H	[Ca ₃ Al(OH) ₆ ·12H ₂ O][3SO ₄ ·H ₂ O]
Gibbsite	AH ₃	Al(OH) ₃
Hexahydroborite	CBH ₆	Ca[B(OH) ₄] ₂ ·2H ₂ O
Hydroxyde d'aluminium amorphe	AH ₃	Al(OH) ₃
Inyoite	C ₂ B ₃ H ₁₃	Ca[B ₃ O ₃ (OH) ₅](H ₂ O) ₄
Mayenite	C ₁₂ A ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	C ₃ A.CŠ.12H	[Ca ₂ Al(OH) ₆][1/2SO ₄ ·3H ₂ O]
Nobléite	CB ₃ H ₄	Ca[B ₆ O ₉ (OH) ₂](H ₂ O) ₃
Phase U	C ₄ A _{0,9} Š _{1,1} N _{0,5} H ₁₆	4CaO·0,9Al ₂ O ₃ ·1,1SO ₃ ·0,5Na ₂ O·16H ₂ O
Phase U au lithium	C ₄ A _{0,9} Š ₂ L _{1,4} H ₁₆	4CaO·0,9Al ₂ O ₃ ·2SO ₃ ·1,4Li ₂ O·16H ₂ O
Sborgite	N ₂ B ₅ H ₁₀	Na[B ₅ O ₆ (OH) ₄](H ₂ O) ₃
Soude	NH	NaOH
Sulfate de lithium hydraté	LŠH	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O
Strätlingite	C ₂ ASH ₈	Ca ₂ Al ₂ (SiO ₂)(OH) ₁₀ ·2,5H ₂ O
Ulexite	N ₂ C ₂ B ₅ H ₁₆	NaCa[B ₅ O ₆ (OH) ₆](H ₂ O) ₅
Ye'elimite	C ₄ A ₃ Š	Ca ₄ Al ₆ (SO ₄)O ₁₂

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure 1 : Evolution de la fraction volumique des phases au cours de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux bélite par de l'eau pure (54 % ye'elinite, 19 % bélite et 21 % d'anhydrite) (Winnefeld 2010)	14
Figure 2 : Schéma de la structure de l'ettringite (a) selon le plan (ac), (b) selon le plan (ab).....	15
Figure 3 : Schéma de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté selon le plan (bc) (Allman 1977).....	16
Figure 4 : Motifs d'empilement des feuillets d'hydroxyde d'aluminium dans la gibbsite et la bayerite	17
Figure 5 : Solubilité (a) de l'hydroxyde d'aluminium amorphe et (b) de la gibbsite en fonction du pH à 25°C	18
Figure 6 : Diagramme de phases stables du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (Damidot 2005)	19
Figure 7 : (a) à (d) Diagrammes représentant les points invariants du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C représentés dans un repère $[\text{Ca}]\text{-}[\text{Al}]\text{-}[\text{Si}]$ avec $[\text{SO}_4]$ fixée (Damidot 2005).....	21
Figure 8 : Diagramme de phases simplifié montrant l'évolution de la concentration en sulfates pour les points invariants $\text{AH}_3 + \text{C}_3\text{AH}_6$ + ettringite et AH_3 + gypse + ettringite en fonction de la concentration en sodium à 25°C (Damidot et Glasser 1994)	21
Figure 9 : Diagrammes de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C et 85°C (Damidot 2005)	22
Figure 10 : Structure d'une résine anionique de type polystyrénique réticulée par du divinylbenzène et fonctionnalisée avec des groupements ammonium quaternaire sur lesquels sont « fixés » des contre-ions OH^- (= résine sous forme OH^-).....	29
Figure 11 : Schéma de la pénétration d'eau dans une résine de type polystyrénique (sous forme OH^-) lorsque celle-ci est placée dans l'eau – Gonflement de la résine	32
Figure 12 : Influence du taux de réticulation sur le volume équivalent d'une REI de type polystyrénique sous forme H^+ dans l'eau (Helfferich 1962)	33
Figure 13 : Comportement d'une résine de type polystyrénique initialement sous forme OH^- au contact d'une solution de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ - Echange d'ions.....	35
Figure 14 : Réaction de dégradation de Hoffmann sur une résine de type polystyrénique sur laquelle sont fixés des groupements ammonium quaternaire (Roy et Idorn 1982)	37
Figure 15 : Récapitulatif de l'effet de l'irradiation externe sur les résines anioniques et cationiques en présence d'eau et en cellule étanche à l'air (Cau dit Coumes 1999).....	38
Figure 16 : Pourcentage de métaux lourds retenus après lixiviation de pâtes de ciment sulfo-alumineux comportant 20 % de gypse ($\text{E/C} = 0,26$) (Peysson 2005)	40
Figure 17 : Modélisation thermodynamique de l'assemblage de phases formées lors de l'ajout de (a) NaCl et (b) Na_2CO_3 à une suspension de monosulfoaluminate de calcium hydraté en fonction de n (rapport molaire des ions chlorure ou carbonate initiaux/monosulfoaluminate de calcium hydraté) (Mesbah 2012)	41
Figure 18 : Résistances mécaniques des enrobés de résines échangeuses d'ions sous forme borate et sodium par un ciment sulfo-alumineux après différents traitements (Sun 2011-b)	47
Figure 19 : Structure du Li/Al LDH selon (a) l'axe b ; (b) l'axe c (Wang 2013).....	56
Figure 20 : Diffractogramme de la phase U au sodium (U = phase U au sodium)	58
Figure 21 : Analyse Rietveld du diffractogramme de la phase U au sodium – (a) : superposition des diffractogrammes expérimental et calculé, (b) : différence entre le diffractogramme expérimental et calculé, (c) : position des pics de Bragg de la phase U au sodium	59
Figure 22 : Diffractogrammes de la phase U au sodium (noir) et de ses analogues au potassium (rouge) et au lithium (bleu).....	60
Figure 23 : Diffractogrammes des phases obtenues selon différents pourcentages de lithium et de sodium, et comparaison avec ceux de la phase U au sodium et de son analogue au lithium	64

CHAPITRE II

Figure 24 : Distribution granulométrique et surface BET du clinker sulfo-alumineux KTS 100 de Belitex.....	66
Figure 25 : Distribution granulométrique du gypse comparée à celle du clinker	67
Figure 26 : Principe d'une cellule de conductimétrie (Otroj 2010)	69
Figure 27 : Presse et module d'extraction utilisés pour l'extraction de la solution interstitielle des pâtes de ciment	70
Figure 28 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations ioniques d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par de l'eau pure	72
Figure 29 : Diffractogrammes (a) et thermogrammes (b) de la fraction solide d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par de l'eau pure	72
Figure 30 : Evolution du pH d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par de l'eau pure	73
Figure 31 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations ioniques d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L	73
Figure 32 : Diffractogrammes (a) et thermogrammes (b) de la fraction solide d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L	74
Figure 33 : Evolution du pH d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L	74
Figure 34 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations ioniques d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L....	76
Figure 35 : Diffractogrammes (a) et thermogrammes (b) de la fraction solide d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L	76
Figure 36 : Evolution du pH d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L.....	77
Figure 37 : Comparaison (a) des diffractogrammes des clinkers sulfo-alumineux Belitex (noir) et Vicat (rouge), (b) de la conductivité électrique d'une suspension de ciment (L/C = 10) préparée à partir des clinkers Belitex (noir) et Vicat (rouge) et d'une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L	78
Figure 38 : Comparaison du temps de début de précipitation massive des hydrates pour des suspensions de ciment sulfo-alumineux hydratées par plusieurs électrolytes (a) avec 10 % de gypse, (b) sans gypse	79
Figure 39 : Influence de la concentration en lithium (ajouté sous la forme d'hydroxyde de lithium) sur l'accélération de l'hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 et 0 % de gypse	80
Figure 40 : Thermogramme d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) âgée de 15 minutes	81
Figure 41 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) de 15 minutes à 3 heures après le gâchage	82
Figure 42 : Evolution au cours du temps du pH et des concentrations ioniques de la solution interstitielle de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker)	82
Figure 43 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir de l'évolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) et calculés à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données Chess_especes_boratees_lithiees	83
Figure 44 : Spectre ⁷ Li-RMN de la fraction de la pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) à l'échéance de 3 heures ...	83
Figure 45 : Thermogramme d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) âgée de 15 minutes	84

Figure 46 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 15 minutes à 3 heures après le gâchage	84
Figure 47 : Diffractogrammes d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) âgée de 2 minutes	85
Figure 48 : Evolution au cours du temps du pH et des concentrations ioniques de la solution interstitielle de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker)	86
Figure 49 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir de l'évolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) et calculés à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees.....	86
Figure 50 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) avec 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 24 heures à 90 jours d'hydratation	88
Figure 51 : Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la $ye'elimité \{100\}$, de l'ettringite $\{110\}$, du monosulfoaluminate de calcium hydraté $\{104\}$ et de la strätlingite $\{003\}$ normalisée par l'aire du pic $\{111\}$ du silicium - Pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker).....	88
Figure 52 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 24 heures à 90 jours d'hydratation	89
Figure 53 : Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la $ye'elimité \{100\}$, du monosulfoaluminate de calcium hydraté $\{104\}$ et de la strätlingite $\{003\}$ normalisée par l'aire du pic $\{111\}$ du silicium - Pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker).....	89
Figure 54 : Durée des périodes de dissolution et de précipitation pour un ciment Fondu hydraté par des solutions de Li_2CO_3 à différentes concentrations (Parr 2004).....	91
Figure 55 : Diffractogrammes des hydroxydes d'aluminium synthétisés sous forme amorphe en l'absence (noir) et en présence de lithium (bleu et rouge)	94
Figure 56 : Comparaison des spectres ^{27}Al -RMN des hydroxydes d'aluminium sous forme amorphe en l'absence et en présence de lithium et de l'aluminate de lithium hydraté $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$	94
Figure 57 : Comparaison des spectres ^{27}Al -RMN des hydroxydes d'aluminium sous forme amorphe et de la pâte de ciment sulfo-alumineux hydratée par une solution lithiée ($L/C = 0,6$ - $Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) (a) sans gypse, (b) avec 10 % de gypse après 3 heures d'hydratation	95

CHAPITRE III

Figure 58 : Exemples d'édifices polyboratés ne pouvant pas exister suite à l'application des règles	103
Figure 59 : Anions boratés de charge y contenant x atomes de bore respectant les règles d'Edwards et Ross (Edwards et Ross 1960)	104
Figure 60 : Nature, structure et domaine approximatif de pH d'existence des anions polyboratés formés en milieu aqueux lors de l'hydrolyse de l'acide borique	104
Figure 61 : Spéciation du bore en fonction du pH dans une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH est ajusté par ajout de soude à 25°C (Champenois 2012)	107
Figure 62 : Solubilité des borates de lithium (a) $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ (b) $LiB_5O_8 \cdot 5H_2O$ et (c) $LiB(OH)_4$ et $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ en fonction de la température (Reburn et Gale 1954)	109
Figure 63 : Nature, coordinence du bore et domaine approximatif de pH d'existence des borates de calcium hydratés susceptibles de se former en milieu cimentaire (Gode et Kuka 1970)	111

Figure 64 : Représentation structurale de la boro-Aft dans le plan (ab) et dans le plan (ac) (Champenois 2012)	114
Figure 65 : Représentation structurale de la boro-AFm dans le plan (ac) (Champenois 2012)	115
Figure 66 : Dosage d'une solution à 1mol/L d'acide borique et à 50 mmol/L d'hydroxyde de lithium par une solution d'hydroxyde de sodium à 1mol/L – Comparaison des valeurs expérimentales et calculées	117
Figure 67 : Granulométrie du mélange de sables utilisé pour la réalisation des mortiers (Berger 2009)	118
Figure 68 : Schéma de la cellule de mesure couplée : conductimétrie, rhéologie et température	120
Figure 69 : Influence de la concentration en lithium (ajouté sous forme d'hydroxyde de lithium) sur le flux de chaleur produit lors de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) par une solution de borate de sodium ([B] = 1 mol/L, pH = 11,0) (a) 0 % de gypse, (b) 10 % de gypse	123
Figure 70 : Influence de la concentration en lithium (ajouté sous forme d'hydroxyde de lithium) sur le temps auquel le flux de chaleur atteint son maximum (0 et 10 % de gypse) lors de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) par une solution de borate de sodium ([B] = 1 mol/L, pH = 11,0)	123
Figure 71 : Evolution du module élastique, de la conductivité et de la température lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)	125
Figure 72 : Evolution au cours du temps du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)	125
Figure 73 : Etude de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude – Evolution au cours du temps de l'aire des pics de diffraction de la ye'elinite {311} et {202}, du gypse {020}, de la (B,S)-Aft {100} et de la phase U {001} normalisée par l'aire du pic {111} du silicium (Champenois 2012)	126
Figure 74 : Evolution du module élastique, de la température et de la conductivité lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude	127
Figure 75 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Y = ye'elinite, G = gypse, A = (B,S)-Aft, Si = silicium – étalon interne)	129
Figure 76 : Etude de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la ye'elinite {100}, du gypse {020} et de la (B,S)-Aft {100} normalisée par l'aire du pic {111} du silicium	129
Figure 77 : Thermogrammes obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (G = gypse, A = (B,S)-Aft, AH ₃ = hydroxyde d'aluminium)	130
Figure 78 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude	131
Figure 79 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) comportant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude – Calcul à partir du code Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees	133
Figure 80 : Spectres RMN ¹¹ B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude	134
Figure 81 : Spectres RMN ¹¹ B obtenus pour la boro-Aft (bleu), la boro-AFm (vert) et l'ulexite (orange) (Champenois 2012)	135

Figure 82 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude – Comparaison avec le spectre de l'ulexite	136
Figure 83 : Spectre RMN ^{11}B obtenu pour le borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	137
Figure 84 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Comparaison avec le spectre du borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$...	138
Figure 85 : Simulation de l'hydratation de ye'elimite avec 10 % de gypse par une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium par utilisation du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees	141
Figure 86 : Evolution du module élastique, de la conductivité et de la température lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)	142
Figure 87 : Evolution au cours du temps du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)	143
Figure 88 : Evolution au cours du temps des indices de saturation calculés à partir de l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)	144
Figure 89 : Evolution du module élastique, de la température et de la conductivité lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude.....	145
Figure 90 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (CAH_{10} = aluminat de calcium hydraté, U = phase U, Y = ye'elimite, A = phase Aft,..	146
Figure 91 : Etude de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la ye'elimite {100}, de la (B,S)-Aft {100}, de la phase U {003} et du CAH_{10} {100} normalisée par rapport à celle du pic de la réflexion {111} du silicium	147
Figure 92 : Thermogrammes obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (A = phase Aft, AH_3 = hydroxyde d'aluminium)	147
Figure 93 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude.....	149
Figure 94 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Comparaison avec le spectre de l'ulexite	150
Figure 95 : Evolution des indices de saturation calculés à partir de l'évolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude	152
Figure 96 : Observation par microscopie électronique à balayage d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude, après 1 heure d'hydratation (1 : plaquettes micrométriques – 2 : cristaux aciculaires à base hexagonale – 3 : longs filaments – 4 : structure granuleuse)	153

Figure 97 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Comparaison avec le spectre du borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4.\text{B}(\text{OH})_4.2\text{H}_2\text{O}$	155
Figure 98 : Diffractogrammes obtenus lors des synthèses d'ulexite à pH = 10,5 suivant différents rapports molaires sodium/lithium (U = ulexite, Si = silicium – étalon interne)	156
Figure 99 : Diffractogrammes obtenus lors de l'essai de synthèse d'ulexite à pH = 10,5 avec de l'hydroxyde de lithium (P = portlandite, Si = silicium – étalon interne).....	156
Figure 100 : Simulation de l'hydratation de ye'elimite par une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees	158
Figure 101 : Diffractogrammes des pâtes de ciment ($L/C = 0,6$) âgées de 7, 28, 90, 180, 360 et 700 jours obtenues par hydratation d'un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Y = ye'elimite, A = (B,S)-Aft, U = phase U, Si = silicium – étalon interne).....	160
Figure 102 : Evolution en fonction du temps de l'aire de pics caractéristiques mesurée sur les diffractogrammes des pâtes obtenues par hydratation d'un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude	160
Figure 103 : Evolution au cours du temps des pics de diffraction de la phase U et de la phase Aft, et de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type Aft lors de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude	161
Figure 104 : Diffractogrammes des pâtes de ciment ($L/C = 0,6$) âgées de 7, 28, 90, 180, 360 et 700 jours obtenues par hydratation d'un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Y = ye'elimite, A = (B,S)-Aft, U = phase U, S = strätlingite, CAH_{10} = aluminat de calcium hydraté, Si = silicium – étalon interne).....	162
Figure 105 : Evolution en fonction du temps de l'aire de pics caractéristiques mesurée sur les diffractogrammes des pâtes obtenues par hydratation d'un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude.....	162
Figure 106 : Evolution au cours du temps des pics de diffraction de la phase U et de la phase Aft, et de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type Aft lors de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude.....	163
Figure 107 : Variations longitudinales et pondérales d'éprouvettes de mortier ($L/C = 0,6 - S/C = 3$) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse et d'une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (orange) ou d'eau pure (violet) – Conservation en sac 25°C	164
Figure 108 : Variations longitudinales et pondérales d'éprouvettes de mortier ($L/C = 0,6 - S/C = 3$) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux exempt de gypse et d'une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (bleu foncé) ou d'eau pure (bleu clair) – Conservation en sac 25°C.....	164
Figure 109 : Variations longitudinales et pondérales d'éprouvettes de mortier ($L/C = 0,6 - S/C = 3$) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse et d'une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (orange) ou d'eau pure (violet) – Conservation sous eau 25°C	165
Figure 110 : Variations longitudinales et pondérales d'éprouvettes de mortier ($L/C = 0,6 - S/C = 3$) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux exempt de gypse et d'une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (bleu foncé) ou d'eau pure (bleu clair) – Conservation sous eau 25°C.....	165
Figure 111 : Evolution au cours du temps de la résistance en compression d'un mortier à base de ciment sulfo-alumineux par une d'une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (rouge) ou d'eau pure (bleu) (a) 0 % gypse, en sac – (b) 0 % gypse, sous eau – (c) 10 % gypse, en sac – (d) 10 % gypse, sous eau	166

CHAPITRE IV

Figure 112 : Schématisation du protocole de saturation de résines par les ions borate	175
Figure 113 : Schématisation de la méthode de mesure de la variation de volume d'un lit de résines induite par un changement de forme ionique (ici eau puis Na_2SO_4)	177
Figure 114 : Schématisation de la méthode de mesure du volume d'une bille de résine dans différentes solutions par microscopie optique (ici eau puis Na_2SO_4)	178
Figure 115 : Variations volumiques de résines anioniques lors d'un échange ionique – Comparaison des deux méthodes de mesure (sur lit de résines billes et par microscopie optique sur une bille de résine)	179
Figure 116 : Influence de la base utilisée ($\text{NaOH} + \text{LiOH}$ ou seulement LiOH) et du taux de gypse (0 et 10 %) sur le flux thermique lors de l'hydratation d'enrobés de résines boratées par un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,6 - t_{\text{REI}} = 10\%$).....	188
Figure 117 : Enrobé ayant servi à la mesure du temps de prise Vicat en fin d'essai ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,6 - t_{\text{REI}} = 10\%$ - liant avec 10 % de gypse) – (a) Base = $\text{NaOH} + \text{LiOH}$, (b) Base = LiOH	189
Figure 118 : Influence de la quantité de lithine utilisée ($n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,6 - 0,55 - 0,5$) et du taux de gypse (0 et 10 %) sur le flux thermique lors de l'hydratation d'enrobés de résines boratées par un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	190
Figure 119 : Evolution du module élastique, du flu thermique et de la conductivité lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	192
Figure 120 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (A = phase Aft, G = gypse, * = borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Y = ye'elinite – B = bélite, Si = silicium – étalon interne)	193
Figure 121 : Position angulaire de la raie {100} de la phase Aft formée dans l'enrobé de résines boratées (ciment avec 10 % de gypse) – Comparaison avec l'ettringite et la boro-Aft	193
Figure 122 : Evolution au cours de l'hydratation de l'aire normalisée des pics caractéristiques de la ye'elinite {100}, du gypse {002}, de la (B,S)-Aft {100} et du $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ {001} d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	194
Figure 123 : Analyses thermogravimétriques de l'enrobé de résines boratées (ciment avec 10 % de gypse) après 15 et 30 minutes d'hydratation ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (G = gypse, AH_3 = hydroxyde d'aluminium, REI = résines échangeuses d'ions)	194
Figure 124 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle de l'enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	196
Figure 125 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir de l'évolution du pH et de la composition ionique de la solution interstitielle d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) et calculés à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees	197
Figure 126 : Evolution du module élastique, du flux thermique et de la conductivité lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	199
Figure 127 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (A = phase Aft, G = gypse, * = borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Y = ye'elinite – B = bélite, Si = silicium – étalon interne)	200
Figure 128 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	201
Figure 129 : Evolution au cours de l'hydratation de l'aire d'une des réflexions de la ye'elinite {100}, de la (B,S)-Aft {100} et du $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ {001} normalisée par l'aire du pic de la réflexion {111} du silicium d'un enrobé de	

résines échangeuses d'ions boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse par une solution d'hydroxyde de lithium ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$).....	202
Figure 130 : Modélisation de l'hydratation de ye'elimite en présence de résines boratées par une solution d'hydroxyde de lithium	203
Figure 131 : Modélisation de l'hydratation de ye'elimite en présence de résines boratées et de gypse par une solution d'hydroxyde de lithium	204
Figure 132 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (A = phase AFt, S = srätlingite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, H = monocarboaluminate de calcium hydraté, K = katoïte, Y = ye'elimite, Si = silicium – étalon interne)	208
Figure 133 : Evolution au cours du temps de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type AFt lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	208
Figure 134 : Observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours (a) grain de résine – (b) surface d'un grain de résine.....	209
Figure 135 : Pointé EDX sur un grain de résine lors de l'observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours	209
Figure 136 : Observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours - zoom sur la pâte de ciment.....	210
Figure 137 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (A = phase AFt, S = srätlingite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, H = monocarboaluminate de calcium hydraté, K = katoïte, Y = ye'elimite, Si = silicium – étalon interne)	211
Figure 138 : Evolution au cours du temps de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type AFt lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)	211
Figure 139 : Observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours (a) pâte de ciment – (b) bille de résine.....	212
Figure 140 : Pointé EDX sur une bille de résine lors de l'observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours.....	212
Figure 141 : Variations pondérales et longitudinales d'éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55$) – Conservation en sac – bleu : 0 % gypse, vert : 5 % gypse, rouge : 10 % gypse	213
Figure 142 : Variations pondérales et longitudinales d'éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55$) – Conservation sous eau – bleu : 0 % gypse, vert : 5 % gypse, rouge : 10 % gypse	213
Figure 143 : Photos des éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55$) après 90 jours de cure sous eau	214

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau 1 : Composition minéralogique d'un ciment sulfo-alumineux bélitique et d'un ciment Portland en pourcentage massique, $0,2 \leq x \leq 0,8$ et $y=0$ ou 2 (Odler 2000, Gartner 2006, Berger 2009)	12
Tableau 2 : Substitutions ioniques totales ou partielles admises dans la structure de l'ettringite, - vert : substitutions existantes dans la nature, orange : substitutions suspectées mais non prouvées - noir : substitutions obtenues uniquement par synthèse (Albino 1996, Atkins 1972, Bensted 1976, Berardi 1977, Bonen 1994, Chrysochoou 2006, Dunn 1983, Glasser 1996, Hassett 1990, Klemm 2002, Peacor 1983, Peysson 2005, Pöllman 1989 et 1993, Taylor 1973)	16
Tableau 3 : Substitutions ioniques totales ou partielles dans la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté (Baur 2003, Renaudin 1998)	17
Tableau 4 : Récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés des ciments sulfo-alumineux bélitiques	27
Tableau 5 : Influence du taux de réticulation et de la nature des contre-ions sur le gonflement d'une résine anionique (Riemann et Walton 1970)	33
Tableau 6 : Récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés des résines échangeuses d'ions	39
Tableau 7 : Comparaisons des résistances mécaniques pour les différentes formulations testées d'enrobés de résines échangeuses d'ions (Gan 2008)	46
Tableau 8 : Récapitulatif des formulations et résistances mécaniques obtenues concernant les études d'enrobage de résines boratées avec un ciment sulfo-alumineux (Gan 2008, Zhou 2002, Sun 2011-b)	47
Tableau 9 : Rayon ionique (Å) pour les trois alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ (Zhang 1991)	60
Tableau 10 : Concentrations du filtrat de la synthèse de la phase U au lithium obtenues par ICP-AES	61
Tableau 11 : Analyse par ICP-AES de la solution obtenue après dissolution du solide issu de la synthèse de la phase au lithium	61
Tableau 12 : Comparaison des concentrations du filtrat de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess)	62
Tableau 13 : Comparaison des concentrations obtenues par dissolution en solution acide du solide résultant de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess)	62
Tableau 14 : Comparaison des concentrations du filtrat de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess) après réajustement de la stœchiométrie	62
Tableau 15 : Comparaison des concentrations obtenues par dissolution en solution acide du solide résultant de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess) après réajustement de la stœchiométrie	63
Tableau 16 : Nature et constante de formation à 25°C des espèces lithiées aqueuses et minérales susceptibles de se former en milieu cimentaire	65

CHAPITRE II

Tableau 17 : Composition chimique et minéralogique du clinker KTS 100 de Belitex	66
Tableau 18 : Comparaison des temps caractéristiques de l'hydratation de suspensions de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 10$) sans gypse par de l'eau pure et par une solution lithiée à 1 mmol/L	76
Tableau 19 : Concentrations des filtrats des synthèses d'hydroxydes d'aluminium obtenues par ICP-AES	93

CHAPITRE III

Tableau 20 : Réactions de formation des espèces polyboratées à prendre en compte dans notre étude et constantes de formations associées (Champenois 2012)	105
Tableau 21 : Constantes de formation des complexes alcalins et alcalino-terreux boratés à 25°C.....	106
Tableau 22 : Structures, équations de réaction et constantes de formation (25°C) des borates de lithium recensés dans la littérature (Reburn et Gale 1954)	108
Tableau 23 : Comparaison des produits de solubilité de la boro-AFt déterminés à 25°C par Csetenyi (Csetenyi and Glasser 1993), Bothe (Bothe and Brown 1998) et Champenois (Champenois 2012), puis des constantes de formation recalculées dans le formalisme de la base chess_especes_boratees_lithiees	113
Tableau 24 : Comparaison des produits de solubilité de la boro-AFm déterminés à 25°C par Bothe (Bothe and Brown 1998) et Champenois (Champenois 2012), puis des constantes de formation recalculées dans le formalisme de la base chess_especes_boratees_lithiees.....	115
Tableau 25 : Nature et constante de formation à 25°C des espèces boratées aqueuses et minérales susceptibles de se former en milieu cimentaire	116
Tableau 26 : Classification selon l'organisation des groupements borate des borates minéraux susceptibles de se former en milieu cimentaire (Casabonne Masonnave 1987, Roux 1989, Csetenyi et Glasser 1995).....	151
Tableau 27 : Conditions expérimentales, précipités détectés et concentration du lithium dans le filtrat pour des synthèses d'ulexite suivant différents rapports molaires sodium/lithium	156

CHAPITRE IV

Tableau 28 : Estimation de la constante d'échange borates/hydroxydes K_{f1}	181
Tableau 29 : Extrait de la base de données thermodynamiques chess_especes_boratees_lithiees avec introduction des résines boratées et de leurs réactions d'échange avec les sulfates, hydroxydes et aluminates	182
Tableau 30 : Estimation de la constante d'échange borates/sulfates K_{f2}	183
Tableau 31 : Validation du modèle d'échange des ions borate par les ions sulfate et hydroxyde	183
Tableau 32 : Estimation de la constante d'échange borates/aluminates K_{f3}	185
Tableau 33 : Temps de début et de fin de prise Vicat d'enrobés de résines boratées ($L/C = 0,75 - n_{Base}/n_{Bore} = 0,55 - t_{REI} = 10\%$ - Base = LiOH).....	189
Tableau 34 : Récapitulatif des formulations étudiées d'enrobés de résines boratées par un ciment sulfo-alumineux.....	190
Tableau 35 : Données d'entrée pour la modélisation	203
Tableau 36 : Influence du mode de cure sur la résistance à la compression et à la flexion d'éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{Base}/n_{Bore} = 0,55$) selon les 3 taux de gypse étudiés (0 – 5 – 10 %) – Echéance de 90 jours.....	214

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Dans les réacteurs à eau pressurisée, réacteurs nucléaires actuellement en fonctionnement en France, une solution d'acide borique de pH contrôlé à une valeur proche de 8 par ajout de lithine est injectée dans le circuit primaire. Le bore, élément neutrophage, participe au contrôle des réactions de fission. Une fraction du bore 10 (environ 2 %) se transforme en lithium 7, avec émission d'une particule alpha, selon le processus de désintégration suivant : $^{10}\text{B} + n \rightarrow ^7\text{Li} + \alpha$. C'est donc la lithine qui a été choisie pour réguler le pH.

La solution du circuit primaire est épurée par passage sur colonnes de résines échangeuses d'ions (de type anionique, cationique ou en lit mélangé). Les colonnes doivent donc être périodiquement renouvelées, une fois tous les sites des résines échangeuses d'ions saturés. Celles-ci, contenant alors principalement des ions lithium, borate ainsi que des radionucléides en concentration beaucoup plus faible, constituent un déchet de faible activité à vie courte (FA-VC) qu'il faut conditionner.

Les résines sont actuellement enrobées au sein d'une résine époxy selon le procédé MERCURE (Machine d'Enrobage des Résines dans un Contenant Utilisant des Résines Epoxy) puis envoyées en stockage sur un site de surface. Une évolution du procédé est envisagée avec remplacement de la matrice organique par une matrice minérale. Les matériaux cimentaires sont en effet déjà utilisés pour le conditionnement de déchets de faible et moyenne activité en raison de leurs qualités intrinsèques telles que leur disponibilité, leur coût modeste, leur simplicité de mise en œuvre et leur bonne résistance mécanique. Le domaine des déchets radioactifs tire aussi avantage de leur basicité qui permet d'insolubiliser un grand nombre de radionucléides.

Les ciments Portland, communément employés pour le conditionnement d'un grand nombre de déchets de faible et de moyenne activité, sont peu adaptés au conditionnement de déchets contenant des ions borate. Ces derniers sont de puissants retardateurs de l'hydratation du liant. Cette difficulté est partiellement résolue en prétraitant le déchet à la chaux. La prise du liant, si elle n'est plus inhibée, reste cependant très retardée : le temps de prise des enrobés excède une semaine, et des anomalies sont signalées, certains matériaux faisant prise après plus d'un mois (Roux 1989). Une stratégie alternative consisterait à utiliser un liant de chimie différente, ayant une meilleure compatibilité avec les ions borate.

D'après les travaux de Champenois (Champenois 2012), l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux bélite à forte teneur en $\text{ye}'\text{elimate}$ est beaucoup moins retardée que celle du ciment Portland en présence de fortes concentrations de borate de sodium (environ 1 mol/L). Le recours aux ciments sulfo-alumineux se justifie également par le fait que les

principaux produits d'hydratation, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'ettringite, peuvent incorporer des ions borate au sein de leur structure.

Si l'influence des ions borate sur l'hydratation des ciments sulfo-alumineux a été étudiée de façon approfondie, les données sur le rôle du lithium sont beaucoup plus lacunaires. Il est connu que le lithium accélère leur hydratation, mais les processus mis en jeu restent mal compris.

Cette étude vise donc à clarifier l'influence des ions lithium sur l'hydratation de ciments sulfo-alumineux en l'absence, puis en présence d'ions borate. Deux cas de figure sont considérés, selon que les ions borate sont initialement dissous en solution ou fixés sur les résines échangeuses d'ions enrobées dans le ciment.

Une meilleure compréhension de la physico-chimie du système {ciment sulfo-alumineux, eau, lithium, bore} apparaît comme un préalable indispensable pour formuler, de façon raisonnée, une matrice d'enrobage de résines boratées et lithiées à base de ciment sulfo-alumineux.

Ce mémoire présente le travail de recherche effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA).

Il s'ouvre par un état des connaissances sur les ciments sulfo-alumineux et les résines échangeuses d'ions. Puis, les applications actuelles des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de déchets, et plus particulièrement pour les résines échangeuses d'ions, sont recensées. Cette revue bibliographique permet de dégager les questions en suspens posées par le conditionnement de résines échangeuses d'ions boratées et lithiées par un ciment sulfo-alumineux.

Une démarche analytique est ensuite adoptée. Elle procède par complexification progressive des systèmes étudiés.

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'hydratation de ciments sulfo-alumineux en présence d'ions lithium. Les influences de la concentration en lithium, du contre-ion associé et du taux de gypse du liant sur la cinétique d'hydratation de ce dernier, ainsi que sur les produits formés, sont successivement précisées. Le mode d'action du lithium sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux est ensuite discuté.

Le troisième chapitre aborde la question de l'hydratation de ciments sulfo-alumineux lorsque la solution de gâchage contient simultanément du borate de sodium et de l'hydroxyde de lithium. L'étude expérimentale de la cinétique et des évolutions minéralogiques associées est complétée par des calculs thermodynamiques visant à prédire les assemblages minéralogiques stables à partir d'une base de données, intégrant, outre les phases cimentaires, les espèces boratées et lithiées. Les stabilités volumique et pondérale des matériaux ainsi que leurs propriétés mécaniques sont aussi caractérisées jusqu'à l'échéance d'un an.

Enfin, le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'enrobage de résines boratées à l'aide de ciments sulfo-alumineux lorsque la solution de gâchage contient de l'hydroxyde de lithium. Dans un premier temps, des données sont acquises sur les résines anioniques utilisées dans cette thèse : constantes d'échange ionique et variations volumiques induites par des échanges d'ions. Un modèle thermodynamique des échanges ioniques se produisant lorsque les résines sont placées dans des solutions multi-ioniques est également développé. Dans un second temps, l'influence des résines sur l'hydratation au jeune âge du ciment sulfo-alumineux est précisée en couplant une approche expérimentale et des calculs thermodynamiques. Enfin, la stabilité volumique des enrobés de résines est étudiée en fonction de la composition du ciment utilisé.

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

Chapitre I : Analyse bibliographique

Systèmes étudiés : CSA, REI, CSA + REI

Objectifs : dresser un état des connaissances sur les CSA, les REI et leur cimentation



Chapitre II : Influence du lithium sur l'hydratation d'un CSA

Systèmes étudiés : suspension de CSA + solution de sels de lithium, pâte de CSA + 0 ou 10 % de gypse + solution de LiOH

Objectifs :

- détailler les différentes phases de l'hydratation d'un CSA en suspension dans l'eau pure puis en solution lithiée
- déterminer l'influence du lithium sur le processus d'hydratation de pâtes de CSA
- discuter du mécanisme d'action du lithium sur la cinétique d'hydratation du CSA



Chapitre III : Influence conjointe de LiOH et du borate de sodium sur l'hydratation d'un CSA

Systèmes étudiés : pâte de CSA + 0 ou 10 % de gypse + solution de borate de sodium et LiOH

Objectifs :

- déterminer l'influence de la quantité de lithium sur la cinétique d'hydratation d'un CSA par une solution de borate de sodium
- préciser les processus d'hydratation d'une pâte de CSA hydratée par une solution de borate de sodium et de LiOH
- déterminer l'évolution minéralogique à long terme ainsi que les propriétés massiques, dimensionnelles et mécaniques de ces pâtes



Chapitre IV : Etude de l'enrobage de résines échangeuses d'ions boratées par un CSA en présence de LiOH

Systèmes étudiés : pâte de CSA + 0 ou 10 % de gypse + REI boratées + solution de LiOH ou solution de NaOH et LiOH

Objectifs :

- présenter les caractéristiques physico-chimiques des REI étudiées
- quantifier leur variation volumique lorsqu'elles sont soumises à un échange ionique, ainsi que les constantes d'échange associées
- détailler l'hydratation au jeune âge des enrobés de REI
- présenter les évolutions minéralogiques ainsi que les propriétés massiques, dimensionnelles et mécaniques de ces enrobés de REI

CHAPITRE I

Etat des connaissances sur les
ciments sulfo-alumineux et
leur potentialités pour le
conditionnement de résines
échangeuses d'ions

La production d'énergie nucléaire actuelle française conduit à l'obtention de résines échangeuses d'ions boratées et lithiées faiblement contaminées qui constituent un déchet qu'il faut alors conditionner. La matrice la plus utilisée pour le conditionnement des déchets de faible activité à vie courte est aujourd'hui une matrice cimentaire. Les ions borate étant de puissants retardateurs de prise des ciments Portland, différentes stratégies ont été développées pour permettre la cimentation de ce type de déchet. Dans la suite, nous nous focaliserons sur l'utilisation d'un ciment sulfo-alumineux dont la chimie diffère des ciments silico-calcaïques usuels.

La première section de ce chapitre sera consacrée aux ciments sulfo-alumineux, à leur processus d'hydratation (réactions mises en jeu, produits d'hydratation), ainsi qu'à leurs propriétés après hydratation.

La seconde section de ce chapitre s'intéressera plus particulièrement au déchet qu'il convient de conditionner, soit les résines échangeuses d'ions. Leur caractéristiques seront définies, puis leur comportement sous différentes conditions sera présenté.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre traitera des applications des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de déchets, avec une attention plus particulière portée au cas des concentrats boratés et des résines échangeuses d'ions.

Ce chapitre se termine par un récapitulatif des données de la littérature intéressantes pour notre étude et dégage les principales questions qui seront abordées dans la suite de la thèse.

Objectifs :

- Présenter les ciments sulfo-alumineux, les processus mis en jeu lors de leur hydratation ainsi que leurs propriétés.
- Présenter les résines échangeuses d'ions, leur structure et leurs principales caractéristiques.
- Dresser un état de l'art sur l'utilisation des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de déchets, avec une attention particulière portée au cas des déchets boratés et des résines échangeuses d'ions.
- Etablir la problématique de la thèse, ainsi que la méthodologie mise en œuvre pour y répondre.

1. LES CIMENTS SULFO-ALUMINEUX

1.1. Origine et fabrication des ciments sulfo-alumineux bélitiques

1.1.1. Origine

La ye'elimite, principal anhydre des ciments sulfo-alumineux bélitiques, a été observée pour la première fois à Har Ye'elim en Israël. Elle est aussi appelée composé de Klein ou kleinite, du nom du chercheur américain qui, en collaboration avec Mehta, a étudié ses propriétés hydrauliques dans les années 1960 (Mehta 1965). Les premiers ciments sulfo-alumineux ont été développés en Russie et au Japon dans ces mêmes années, mais ils ont été produits à l'échelle industrielle en Chine dans les années 1970 où, après une période de maturation des technologies de production, le nombre et la taille des usines de production ont progressivement augmenté (Zhang 1999). En 1999, il existait quinze cimenteries dotées d'une capacité de production cumulée de plus d'un million de tonnes par an et dédiées à la fabrication de ce ciment. Depuis 2004, la production annuelle est stable, de l'ordre de 1,4 à 1,5 millions de tonnes par an. Le ciment sulfo-alumineux a été utilisé pour de gros ouvrages en Chine. Citons par exemple les ponts Xizhimen et Yan Sha à Pékin ainsi que la construction de la station antarctique chinoise (Sharp 1999).

Ce liant a aujourd'hui dépassé les frontières chinoises, mais reste principalement utilisé pour des applications spécifiques comme des chapes et des mortiers autonivelants sans retrait, du bétonnage par temps froid, des bétons à hautes résistances au jeune âge ou des composites renforcés par des fibres de verre (Péra et Ambroise 2004).

1.1.2. Fabrication du clinker

Le cru nécessaire à l'obtention du clinker sulfo-alumineux bélitique est composé d'un mélange de bauxite, d'argile, de calcaire et de gypse ou anhydrite (Okushima 1968). La composition minéralogique du cru est la première différence avec le ciment Portland.

Ce ciment peut aussi inclure dans sa fabrication des sous-produits industriels (cendres volantes, laitier de haut-fourneau, fines de bauxite, phosphogypse, « boue rouge » issue du procédé Bayer (Beretka 1993)) qui sont ainsi valorisés.

Comme le ciment Portland, le clinker sulfo-alumineux est élaboré selon un procédé de fabrication en deux étapes :

- la calcination du cru à une température de 1250°C environ pour produire du clinker ;
- le cobroyage avec de l'anhydrite ou du gypse (de 5 à 30 % massique) afin d'obtenir le ciment aux propriétés souhaitées.

La première étape de calcination du cru, jusqu'à sa température de clinkérisation de 1250°C, se déroule en plusieurs étapes (Odler 2000) :

- la déshydratation du gypse ($C\check{S}H_2$) en anhydrite ($C\check{S}$) à une température d'environ 120°C ;
- la décomposition des argiles et de la bauxite (minerai très riche en alumine, A) entre 300 et 600°C ;
- la décarbonatation du carbonate de calcium en oxyde de calcium, entre 700°C et 900°C, s'accompagnant d'une importante libération de CO_2 ;
- à partir de 900°C, la formation de deux phases transitoires : la géhlénite (C_2AS) dont la formation se poursuit jusqu'à 1100°C, puis qui se déstabilise au-delà, et le sulfosilicate de calcium ($C_5S_2\check{S}$) qui forme de la bélite (C_2S) et de l'anhydrite au-delà de 1200°C ;
- à partir de 1000 - 1100°C, la formation d'aluminate de calcium (CA) qui réagit avec de la chaux pour former de la mayenite ($C_{12}A_7$) et une phase de type ferrite (C_2F) ;
- de 1000 à 1250°C, la formation de la ye'elimite ($C_4A_3\check{S}$) via une réaction entre la mayenite et l'anhydrite, ou directement à partir d'anhydrite et d'oxydes de calcium et d'aluminium ;

Au-delà de 1350°C, la ye'elimite est déstabilisée par réaction avec la chaux libre pour former de l'aluminate tricalcique (C_3A) et de l'anhydrite. La température de clinkérisation doit donc être inférieure à 1350°C.

Les ciments sulfo-alumineux pourraient offrir des perspectives intéressantes pour le développement durable de l'industrie cimentière. Leur fabrication s'accompagne en effet d'émissions de CO_2 réduites de 15 à 25 % par rapport à celles obtenues avec un ciment Portland. La diminution des rejets de CO_2 résulte de trois facteurs (Mehta 1965) :

- une température de clinkérisation plus faible de 150 à 200°C par rapport à celle du ciment Portland ;
- une teneur plus faible en calcaire dans le cru, ce qui représente moins de $CaCO_3$ à décarbonater ;
- un clinker plus friable qu'un clinker Portland nécessitant moins d'énergie pour le broyage.

1.1.3. Composition minéralogique du clinker

La composition minéralogique des ciments sulfo-alumineux béliques diffère de celle d'un ciment Portland (Tableau 1). Les ciments sulfo-alumineux béliques se distinguent des ciments Portland par la présence de ye'elimite, l'absence d'alite ainsi que par la très

faible teneur en aluminat tricalcique. De plus, la teneur en sulfate de calcium peut atteindre 30 % massique, valeur très supérieure à celle rencontrée dans un ciment Portland (3 à 5 % massique).

Tableau 1 : Composition minéralogique d’un ciment sulfo-alumineux bélitique et d’un ciment Portland en pourcentage massique, $0,2 \leq x \leq 0,8$ et $y=0$ ou 2 (Odler 2000, Gartner 2006, Berger 2009)

	C	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ AS	C ₁₂ A ₇	C ₃ A	CA	C ₂ A _x F _(1-x)	C ₄ A ₃ Š	CŠH _y
Ciment sulfo-alumineux bélitique	0-25	-	5-62	0-16	0-10	0-1	0-10	0-40	5-70	0-25
Ciment Portland	-	50-70	15-30	-	-	5-15	-	5-15	-	0-5

Il existe un grand nombre de ciments sulfo-alumineux, se différenciant par leur composition minéralogique. Leur point commun est néanmoins la présence de ye’elimite. Le ciment sulfo-alumineux le plus étudié dans la littérature est le ciment sulfo-alumineux bélitique, qui correspond à un clinker comportant deux principaux anhydres en proportions variables : la bélite et la ye’elimite.

Les ciments sulfo-alumineux bélitiques sont classés en deux familles, selon la quantité des deux phases anhydres principales présentes :

- forte teneur en ye’elimite et faible teneur en bélite ;
- faible teneur en ye’elimite et forte teneur en bélite.

La suite de ce manuscrit sera focalisée sur les ciments sulfo-alumineux bélitiques à haute teneur en ye’elimite, les plus intéressants pour notre étude, comme il sera montré ultérieurement.

1.2. Processus et produits d’hydratation des ciments sulfo-alumineux

L’hydratation des ciments sulfo-alumineux a été étudiée par un grand nombre d’auteurs (Okushima 1968, Ogawa et Roy 1982, Mudbhatkal 1986, Andac et Glasser 1999, Zhang et Glasser 2002, Berger 2009, Winnefeld et Lothenbach 2010, Champenois 2012, Gracia-Mate et De la Torre 2013, Perez-Bravo 2014), mais reste bien moins connue que celle des ciments Portland.

Lors de l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux bélitique à forte teneur en ye’elimite, les principaux produits d’hydratation sont :

- l’ettringite, une phase de type AFt ;

- le monosulfoaluminate de calcium hydraté, une phase de type AFm ;
- l'hydroxyde d'aluminium ;
- la strätlingite.

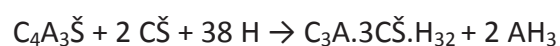
L'hydratation se déroule par dissolution/précipitation selon le séquençement suivant (Andac et Glasser 1999, Berger 2009, Winnefeld 2010, Champenois 2012):

- précipitation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium ;
- précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté si la teneur en sulfate de calcium devient insuffisante, et d'hydroxyde d'aluminium ;
- réaction de la bélite pour former de la strätlingite.

1.2.1. Processus d'hydratation

1.2.1.1. Hydratation en l'absence de gypse

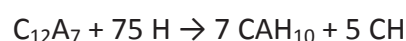
L'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par de l'eau pure en l'absence de gypse conduit initialement à la formation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium par réaction entre la ye'elimite et la faible quantité d'anhydrite présente dans le clinker (Réaction-bilan 1). Un jour après le début de l'hydratation, la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté est observée (Réaction-bilan 2), en plus de celle de l'ettringite. Quelques auteurs ont aussi observé la précipitation de CAH₁₀ (Réaction-bilan 3) lorsque la pâte de ciment est conservée à une température de 20°C ou inférieure et quand la concentration en ions sulfate est très faible (Peysson 2005, Berger 2009). La précipitation de CAH₁₀ est une conséquence de la présence de mayenite dans le clinker. Cette phase est métastable à 20°C et se déstabilise dans le temps ou sous l'effet d'une augmentation de température (Berger 2009). Elle peut aussi évoluer sous la forme d'un composé thermodynamiquement stable : la katoïte (C₃AH₆) (Réactions-bilan 4 et 5) quand la concentration en ions sulfate est très faible. La précipitation de strätlingite (Réaction-bilan 6) intervient après la précipitation des phases précédemment citée conduisant à avoir des concentrations en sulfate et aluminates très faibles en solution. En effet la strätlingite n'est pas stable si la concentration en sulfate n'est pas faible, et l'hydratation de la bélite est fortement ralentie tant que la concentration en aluminates n'est pas faible (Wang 2010). De plus, la quantité de strätlingite formée dépend du ratio ye'elimite/bélite dans le clinker pur.



Réaction 1



Réaction 2



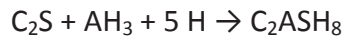
Réaction 3



Réaction 4



Réaction 5



Réaction 6

1.2.1.2. Hydratation en présence de gypse

Le processus d’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux par de l’eau pure en présence de gypse est comparable à celui observé en l’absence de gypse. Néanmoins, la quantité d’ettringite précipitée est plus importante en raison de la teneur plus élevée en sulfates du liant (Réaction-bilan 7). La précipitation de CAH_{10} n’est plus observée (Winnefeld 2010). La période de faible activité thermique avant la précipitation massive des hydrates est plus courte. Par contre, de la même manière qu’en l’absence de gypse, la précipitation de strätlingite (Réaction-bilan 5) intervient après la précipitation des phases précédemment citées (Figure 1).

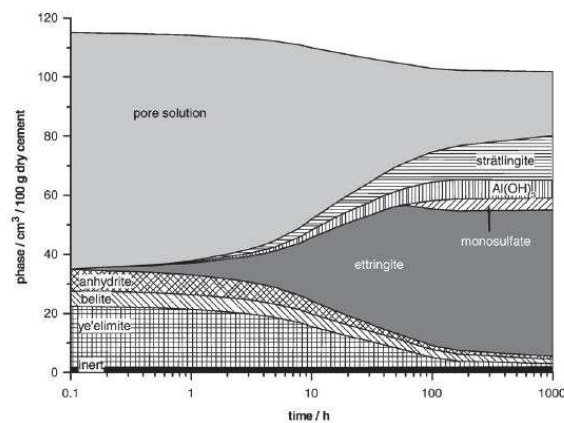
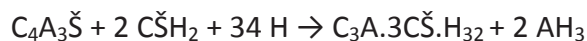


Figure 1 : Evolution de la fraction volumique des phases au cours de l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux béliitique par de l’eau pure (54 % ye’elimite, 19 % belite et 21 % d’anhydrite) (Winnefeld 2010)

Si la quantité de sulfates dans le système est suffisante, la réaction est donc :



Réaction 7

Par contre, si le ratio entre ye’elimite et sulfates diminue, du monosulfoaluminate de calcium hydraté se forme selon la réaction-bilan 8 :



Réaction 8

Si tout le gypse a été consommé, l’ettringite peut se convertir en monosulfoaluminate de calcium hydraté par la réaction-bilan 9 en présence de portlandite (excédent d’ions calcium conduisant à une transformation partielle de AH_3) :



Réaction 9

Si l'épuisement du gypse a lieu, le monosulfoaluminate de calcium hydraté devient alors le principal hydrate formé selon la réaction-bilan 2.

1.2.2. Produits d'hydratation

1.2.2.1. L'ettringite

Les phases AFt ou Aluminate Ferrite trisubstitué ont pour formule générale $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}].\text{X}_3.n\text{H}_2\text{O}$ où X désigne deux anions monovalents ou un anion bivalent afin de satisfaire l'électroneutralité. La phase AFt la plus courante dans les ciments hydratés est l'ettringite où $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$. Dans les ciments sulfo-alumineux, cette phase provient de l'hydratation de la ye'elite en présence de sulfate de calcium, sous forme anhydre ou hydratée.

L'ettringite se présente sous forme de cristaux à base hexagonale dont la structure a été établie par Moore and Taylor (Moore et Taylor 1970). Elle est constituée de groupements $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ dans lesquels l'aluminium, de coordinence six, est entouré de six groupements OH^- et le calcium, de coordinence huit, est entouré de quatre molécules d'eau et de quatre groupements OH^- partagés avec l'aluminium (Figure 2-a). Ces groupements, assemblés en colonnes, délimitent des canaux qui sont occupés par les anions et les molécules d'eau (Figure 2-b). Ainsi, l'électroneutralité est respectée dans cette structure.

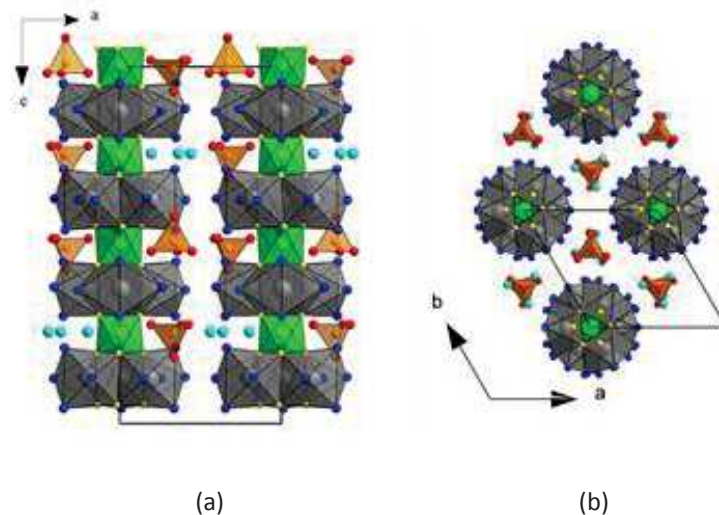


Figure 2 : Schéma de la structure de l'ettringite (a) selon le plan (ac), (b) selon le plan (ab)

L'ettringite peut admettre de nombreuses substitutions au sein de sa structure, qu'elles soient partielles ou totales (Tableau 2). Certaines substitutions existent dans la nature, d'autres ont été obtenues par synthèse, et d'autres sont suspectées mais non prouvées. Les échanges peuvent être réalisés avec les ions calcium, aluminium et sulfate.

Tableau 2 : Substitutions ioniques totales ou partielles admises dans la structure de l'ettringite, - vert : substitutions existantes dans la nature, orange : substitutions suspectées mais non prouvées - noir : substitutions obtenues uniquement par synthèse (Albino 1996, Atkins 1972, Bensted 1976, Berardi 1977, Bonen 1994, Chrysochoou 2006, Dunn 1983, Glasser 1996, Hassett 1990, Klemm 2002, Peacor 1983, Peysson 2005, Pöllman 1989 et 1993, Taylor 1973)

Site	Taille (Å)	Substitution totale ou partielle
Ca ²⁺	0,90 à 1,42	Cd ²⁺ , Sr ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺
Al ³⁺	0,42 à 0,76	Si ⁴⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Ti ³⁺ , Ni ³⁺ , Co ³⁺ , Ga ³⁺
SO ₄ ²⁻	0,62 à 3,71	B(OH) ₄ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , OH ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , VO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , I ⁻ , HCOO ⁻ , BrO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , MoO ₄ ⁻

1.2.2.2. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté

Les phases AFm ou Aluminate Ferrite monosubstitué ont pour formule générale $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où X désigne un anion monovalent ou un demi-anion bivalent afin de satisfaire l'électroneutralité. La phase AFm la plus courante dans les ciments sulfo-alumineux bélitiques hydratés est le monosulfoaluminate de calcium hydraté, où $2\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$, formé par l'hydratation de la ye'elimite en cas de faible teneur ou d'absence de gypse.

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté se présente sous la forme de fines plaquettes hexagonales dont la structure a été établie par Allman (Allman 1977) (Figure 3). Il possède une structure en feuillets chargés positivement $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ dans lesquels l'aluminium, de coordinence six, est entouré de six groupements OH⁻. En revanche, le calcium est éloigné de la position centrale à l'intérieur du feuillet et il peut atteindre une coordinence sept en se rapprochant d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau interfoliaire. Les interfeuillets contiennent donc des anions et des molécules d'eau. La distance interfoliaire est fonction de la nature de l'anion présent, ainsi que de la quantité de molécules d'eau présentes.

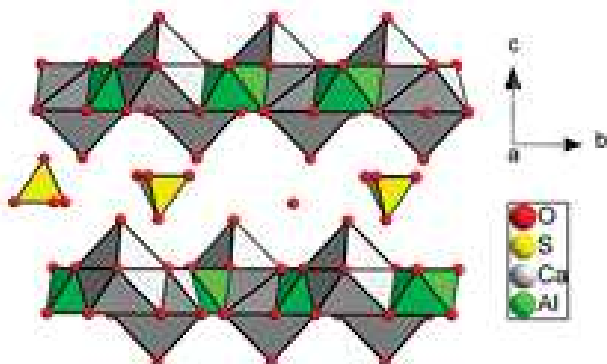


Figure 3 : Schéma de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté selon le plan (bc) (Allman 1977)

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté peut admettre de nombreuses substitutions au sein de sa structure, qu'elles soient partielles ou totales (Renaudin 1998, Baur 2003) selon les deux sites d'échange, les ions aluminium et sulfate (Tableau 3).

Tableau 3 : Substitutions ioniques totales ou partielles dans la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté (Baur 2003, Renaudin 1998)

Site	Substitution totale ou partielle
Al^{3+}	$Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{3+}$
SO_4^{2-}	$HBO_3^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^-, OH^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_3^-, IO_3^-, ClO_4^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, Fe(CN)_6^{3-}, S_2O_3^{2-}, WO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$

Une autre phase de type AFm substituée au sodium a été mise en évidence lors de l'hydratation d'un ciment Portland par une solution concentrée de sulfate de sodium (Li 1996) ou lors de l'hydratation d'un mélange d'aluminate tricalcique et de gypse par des solutions d'hydroxyde de sodium (Clark et Brown 2000). Il s'agit de la phase U de stœchiométrie $4CaO.0,9Al_2O_3.1,1SO_3.0,5Na_2O.16H_2O$. L'organisation structurale de cette phase reste très peu connue. Des hypothèses ont été émises sur le fait que le sodium serait à la fois inséré dans le feuillet et l'interfeuillet (Dosch et Zur Strassen 1967).

Cette phase a aussi été observée dans le cas de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par une solution de borate de sodium (Champenois 2015).

1.2.2.3. L'hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium existe sous une forme amorphe et trois formes cristallines : la gibbsite, la bayerite et la nordstrandite. Ces structures sont en feuillets et elles diffèrent seulement l'une de l'autre par un ordre d'empilement différent de ces feuillets (Figure 4) : la structure de la nordstrandite est de type ABBABABA et est alternativement composée de bayerite (ABAB) et de la forme la plus compacte, la gibbsite (ABBA). Chaque aluminium est entouré de trois voisins en coordinence avec deux groupements hydroxyde. Les feuillets sont liés entre eux par les liaisons hydrogène (Renaudin 1998).

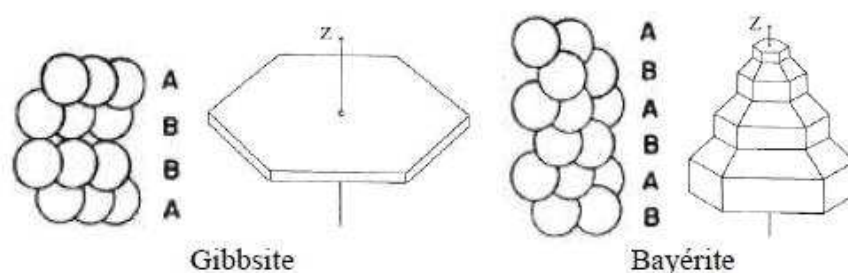


Figure 4 : Motifs d'empilement des feuillets d'hydroxyde d'aluminium dans la gibbsite et la bayerite (Renaudin 1998)

Il est généralement admis que le type d'hydroxyde d'aluminium qui se forme lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux est la gibbsite. La phase observée est toutefois peu cristallisée au jeune âge.

Les travaux de Van Straten (Van Straten 1985) sur la précipitation d'hydroxyde d'aluminium dans une solution saturée en aluminates ont montré qu'il existe une séquence de précipitation des phases de stabilité croissante :

hydroxyde d'aluminium amorphe \rightarrow pseudoboehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) \rightarrow bayerite \rightarrow gibbsite

La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium dépend de la valeur du pH, de la température et de la forme cristallisée considérée (Figure 5). L'aluminium est en effet une espèce amphotère qui se dissout majoritairement en cation Al^{3+} en milieu acide et en anion aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en milieu basique.

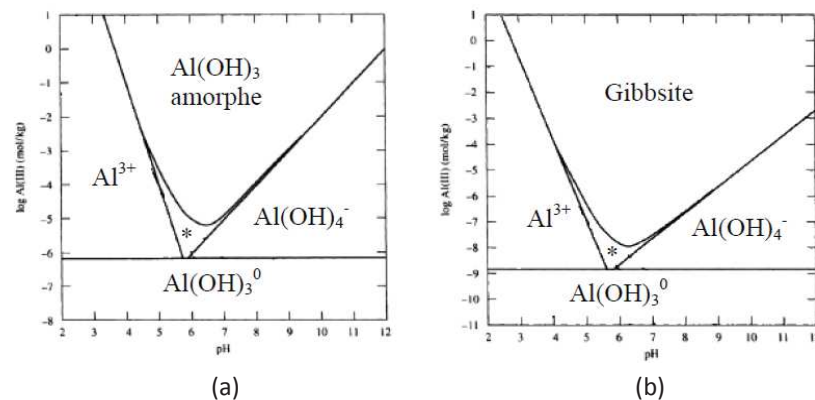


Figure 5 : Solubilité (a) de l'hydroxyde d'aluminium amorphe et (b) de la gibbsite en fonction du pH à 25°C (Zhang 2009)

1.2.2.4. La strätlingite

Le second anhydre présent dans les ciments sulfo-alumineux béliques à forte teneur en ye'elime est la bélite. Son hydratation est plus lente que celle de la ye'elime.

L'hydratation de la bélite en présence d'ions aluminate, comme c'est le cas lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux bélique, peut conduire à la formation de plusieurs phases selon les conditions dans lesquelles la bélite est hydratée. Midgley (Midgley 1978) a montré que la strätlingite peut être formée par réaction entre de la bélite et de l'hydroxyde d'aluminium pour une température de 20°C. Des études plus récentes (Bentsen 1990) ont montré que la strätlingite cristallise en tant que phase stable pour une température comprise entre 20 et 70°C lors de l'hydratation d'un ciment alumineux en présence de silice, et qu'au-delà de ces températures un autre composé, l'hydrogrenat silicaté à faible teneur en silicium, est formé.

Pour de faibles teneurs en silicium et de fortes teneurs en aluminium, caractéristiques d’un ciment sulfo-alumineux bélitique à forte teneur en ye’elimite, deux points invariants du diagramme de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (Damidot 2005) sont intéressants (Figure 6) :

- le point où coexistent l’hydroxyde d’aluminium, l’hydrogrenat silicaté à faible teneur en silicium et le C_3AH_6 ;
- le point où coexistent la strätlingite, l’hydrogrenat silicaté à faible teneur en silicium et l’hydroxyde d’aluminium.

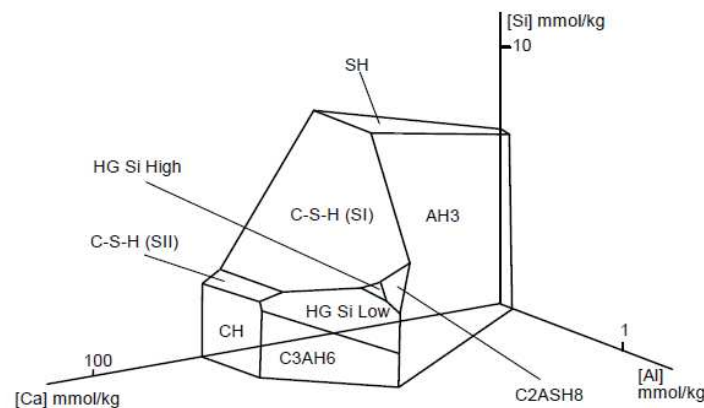


Figure 6 : Diagramme de phases stables du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (Damidot 2005)

HG Si low : $\text{C}_3\text{AS}_{0,3}\text{H}_{5,4}$ – HG Si high : $\text{C}_3\text{AS}_{0,8}\text{H}_{4,4}$ – C-S-H de type I et II ayant respectivement un rapport C/S de 1,1 et 1,8 – AH_3

1.2.2.5. Les aluminates de calcium hydratés

L’hydratation des aluminates de calcium (CA et C_{12}A_7), en l’absence de sulfates, peut conduire à la formation d’hydroxyde d’aluminium mais aussi de trois autres hydrates appartenant à la famille des aluminates de calcium hydratés : CAH_{10} , C_2AH_8 et C_3AH_6 . Ces hydrates sont les principaux produits se formant lors de l’hydratation des ciments alumineux.

D’un point de vue thermodynamique, seul C_3AH_6 est stable pour une température supérieure à 10°C. CAH_{10} et C_2AH_8 sont des hydrates métastables qui se forment préalablement, respectivement pour des températures inférieures à 20°C et 50°C, car leur germination est plus facile.

Le CAH_{10} , s’il est suffisamment cristallisé, se présente sous la forme d’un réseau de fins prismes entrelacés sous forme de plaquettes hexagonales (Scrivener et Taylor 1990). Cet hydrate a déjà été détecté lors de l’hydratation d’un clinker sulfo-alumineux riche en ye’elimite en l’absence de sulfate de calcium (composition massique du clinker :

53,5 % $C_4A_3\check{S}$ - 21,2 % C_2S - 16,3 % C_4AF - 9 % CT) (Peysson 2009, Berger 2009, Champenois 2012). Le CAH_{10} est présent après 7 jours d'hydratation et persiste encore après un an.

Le C_2AH_8 se présente sous la forme de plaquettes hexagonales agrégées entre elles. Il est constitué de feuillet de structure $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ et d'ions aluminates $[Al(OH)_4.3H_2O]^-$ dans l'interfeuillet (Ukrainczyk 2007). A 40°C le C_2AH_8 se convertit en C_3AH_6 en moins de 7 jours. Au-delà de 70°C, la conversion est presque immédiate.

Le C_3AH_6 ou hydrogrenat, présente une structure cristalline cubique. C'est la forme la moins soluble des aluminates de calcium hydratés.

1.2.2.5. Assemblages minéralogiques résultant de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux

Damidot et Glasser (Damidot 2005) ont établi des diagrammes de phases stables dans le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-H_2O$ en fixant la concentration des sulfates à différentes valeurs (Figure 7).

L'analyse de ces diagrammes montre que l'augmentation de la teneur en sulfates augmente le domaine de stabilité de l'ettringite au détriment de la katoïte (C_3AH_6), des hydrogrenats silicatés (HG Si high et low) et de la strätlingite (C_2ASH_8). Pour des teneurs en sulfates importantes (ici 0,0127 mol/kg), le gypse devient une phase stable au détriment de la portlandite (CH), de l'ettringite et des phases de type C-S-H. La teneur en sulfates est donc un paramètre ayant une grande influence sur l'assemblage minéralogique final. Par contre ces diagrammes ne prennent pas en compte l'influence de la température et de la teneur en alcalins, paramètres influant grandement sur la stabilité des hydrates de ce système. De plus, ces diagrammes ne représentent que les hydrates stables thermodynamiquement. Or, des phases dites métastables peuvent aussi se former, comme le monosulfoaluminate de calcium hydraté ou le CAH_{10} et des équilibres locaux existent aussi.

En effet, Damidot et Glasser (Damidot et Glasser 1993, Damidot et Glasser 1994) ont montré que l'ajout d'alcalins dans le système, ici du sodium (Figure 8), augmente considérablement la quantité d'ions sulfate nécessaire pour stabiliser l'ettringite.

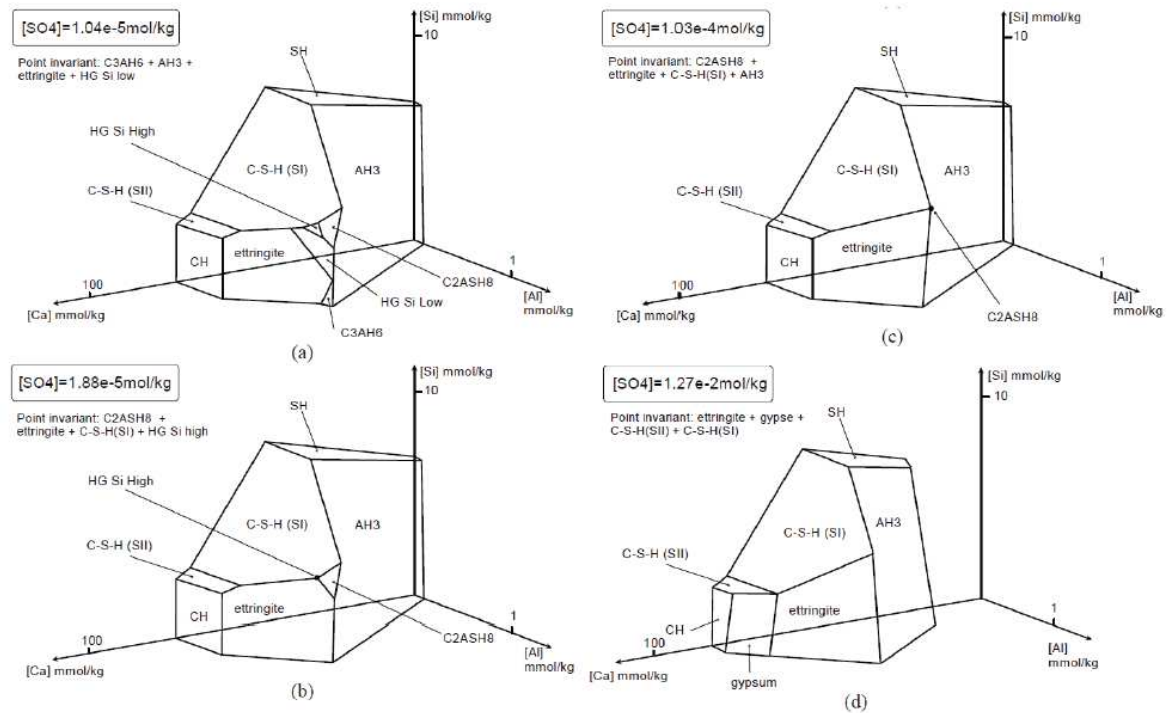


Figure 7 : (a) à (d) Diagrammes représentant les points invariants du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C représentés dans un repère $[\text{Ca}]\text{-}[\text{Al}]\text{-}[\text{Si}]$ avec $[\text{SO}_4]$ fixée (Damidot 2005)

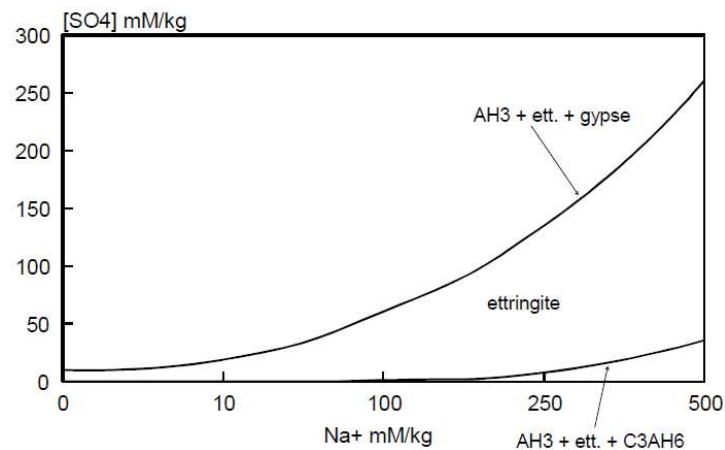
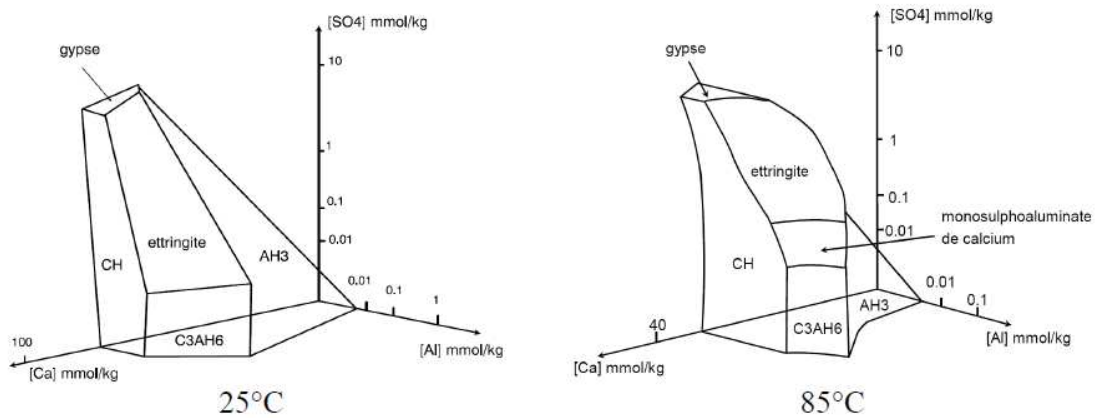


Figure 8 : Diagramme de phases simplifié montrant l'évolution de la concentration en sulfates pour les points invariants $\text{AH}_3 + \text{C}_3\text{AH}_6 + \text{ettringite}$ et $\text{AH}_3 + \text{gypse} + \text{ettringite}$ en fonction de la concentration en sodium à 25°C (Damidot et Glasser 1994)

Concernant l'effet de la température, Damidot et Glasser (Damidot et Glasser 1993, Damidot et Glasser 1994) ont montré par des calculs thermodynamiques que le domaine de stabilité de l'ettringite diminue lorsque la température augmente (Figure 9). A 25°C, le composé stable thermodynamiquement est l'ettringite alors qu'à 85°C l'ettringite et le

monosulfoaluminate de calcium hydraté sont les deux hydrates stables du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Les autres hydrates sont la portlandite, la katoïte, l'hydroxyde d'aluminium et le gypse.



1.3. Propriétés des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux

De manière générale, l'ensemble des propriétés des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux dépend grandement de la teneur initiale en gypse (Glasser et Zhang 2001).

1.3.1. Influence du dosage en gypse du liant

Les ciments sulfo-alumineux ont été principalement développés pour deux grandes applications :

- des ciments à expansion contrôlée ;
- des ciments non expansifs à durcissement rapide et résistance mécanique élevée.

Les propriétés des matériaux peuvent être ajustées en jouant sur le gypsage du ciment. Avec un fort dosage en gypse, des matériaux expansifs sont obtenus. L'hydrate majoritaire se formant est l'ettringite, et celui-ci continue à précipiter dans la matrice durcie, ce qui est à l'origine de l'expansion. Ce phénomène entraîne une diminution des résistances mécaniques du matériau.

Lorsque l'ajout de gypse est faible, des matériaux non expansifs sont obtenus. Ils présentent en général une prise rapide et une résistance mécanique élevée au jeune âge.

Sharp (Sharp 1999) propose la classification suivante :

- teneur en gypse inférieure à 15 % : ciment non expansif à prise rapide ;
- teneur en gypse supérieure à 25 % : ciment expansif.

1.3.2. Influence du dosage en eau sur les matériaux

L'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux nécessite plus d'eau que celle du ciment Portland. Le rapport eau/ciment (E/C) imposé par la stoechiométrie est fonction du gypsage du ciment. Dans le cas d'un liant comprenant 47,5 % de $C_4A_3\bar{S}$, 26,6 % de C_2S , 11,5 % de C_6AF_2 et 5,5 % de $C\bar{S}$ (Glasser 2001), il varie de 0,37 à 0,62 lorsque le gypsage augmente de 0 à 30 %, valeur pour laquelle la quantité d'ettringite produite est maximale. Rappelons que l'ettringite est l'hydrate formé le plus riche en eau (consommation de 32 molécules d'eau pour chaque molécule d'ettringite formée).

D'une façon générale, le rapport E/C des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux doit faire l'objet d'un compromis :

- un rapport E/C trop faible entraîne une mauvaise ouvrabilité et la quantité d'hydrates formés est limitée, d'où l'obtention de résistances mécaniques médiocres ;
- un rapport E/C trop élevé augmente la porosité capillaire et les résistances mécaniques chutent.

Dans la pratique, les rapport E/C des mortiers et bétons sulfo-alumineux sont respectivement situés dans les intervalles 0,30 - 0,35 et 0,35 - 0,45. Les matériaux contiennent alors une fraction de clinker qui reste non hydratée.

1.3.3. Influence de la température sur les matériaux

La chaleur d'hydratation des ciments sulfo-alumineux est généralement élevée (environ 350 J/g de ciment) et la durée sur laquelle cette chaleur d'hydratation est dégagée est communément assez courte (de 2 à 10 heures selon le taux de gypse) (Berger 2011). Ce dégagement de chaleur rapide peut alors conduire à un auto-échauffement important du matériau, et ce d'autant plus que le volume de matériau mis en œuvre est élevé.

Berger (Berger 2009) a étudié l'influence d'une élévation de température sur l'hydratation de ciments sulfo-alumineux. Celle-ci accélère les premiers stades de l'hydratation et accroît le degré d'hydratation à 7 jours. La perturbation de l'assemblage minéralogique dépend de la teneur en gypse du liant.

En l'absence de gypse, le CAH_{10} n'est plus observé mais des aluminates de calcium silicatés (C_3ASH_4 et C_2ASH_8) précipitent.

Pour des gypsages faibles ou modérés (≤ 15 %), la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté au détriment de l'ettringite est remarquée. En effet, l'ettringite est l'hydrate des ciments sulfo-alumineux le plus sensible à l'élévation de température. Cette phase a été montrée stable jusqu'à 70°C pour une humidité relative de 86 % (Zhou et Glasser 2002).

Pour des teneur en gypse plus élevées, l'assemblage minéralogique n'est pas significativement affecté par la température.

Un échauffement important au jeune âge entraîne une diminution de la résistance à long terme du matériau et accroît le gonflement des éprouvettes conservées sous eau. Toutefois, l'ajout de gypse limite considérablement ces effets.

1.3.4. Stabilité dimensionnelle des matériaux

Le gonflement d'éprouvettes, à base de ciments sulfo-alumineux non expansifs, conservées sous eau peut être équivalent (Sharp 1999), voire inférieur (Kasselouri 1995) à celui mesuré pour des éprouvettes de ciments Portland. Il en est de même lors de la conservation de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($E/C = 0,4$) à 20°C sous 67 % d'humidité relative : un retrait maximum d'environ 0,3 % a été mesuré, comparable à celui obtenu avec un ciment Portland (Sherman 1995). Les ciments sulfo-alumineux consomment plus d'eau pour s'hydrater que les ciments Portland, ils pourraient être plus sensibles à l'auto-dessiccation. Glasser et Zhang (Glasser et Zhang 2000) ont montré que l'hygrométrie au cœur d'une pâte de ciment sulfo-alumineux comportant 18 % de gypse conservée en sac étanche se stabilise à 90 % si le rapport E/C initial est de 0,44, mais diminue à une valeur inférieure à 60 % si le rapport est de 0,3.

Le taux de gypse a aussi un effet sur la stabilité dimensionnelle des matériaux (§ 1.3.1). Un fort dosage en gypse amène à un matériau expansif sous air. Cette propriété est utilisée en Chine pour la fabrication d'éléments en béton précontraint destinés à d'importants ouvrages. Au contraire, un faible dosage en gypse entraîne un retrait. Un dosage adapté en gypse conduit à l'obtention de matériaux à retrait compensé (Wang 1992, Berger 2009).

1.3.5. Propriétés mécaniques des matériaux

Les résistances mécaniques développées par les ciments sulfo-alumineux sont élevées dès le jeune âge (Bernardo 2006, Sherman 1995, Sudols 1980). Quillin (Quillin 2001) montre que les résistances à la compression des ciments sulfo-alumineux se situent entre celle des ciments Portland et alumineux dès le début de l'hydratation.

Ainsi, Pera et Ambroise (Pera et Ambroise 2004) ont développé un béton à base de ciment sulfo-alumineux dont la résistance à la compression est de 60 MPa après 7 jours, et 70 à 80 MPa après 60 jours.

Ces propriétés mécaniques dépendent toutefois de la teneur en gypse du liant. Un fort taux de gypse conduit à un matériau expansif dont la résistance diminue au cours du

temps ; en revanche, pour de faibles taux de gypse, les résistances mécaniques atteignent des valeurs élevées puis se stabilisent rapidement.

1.3.6. Résistance aux agressions chimiques

Les ciments sulfo-alumineux présentent une résistance particulièrement élevée à certains types d'agression.

- L'attaque sulfatique : par la nature sulfatée des principaux hydrates des ciments sulfo-alumineux, les pâtes de ciment comportant une grande quantité d'ettringite présentent une bonne résistance à l'attaque sulfatique externe (Zivica 1999).

En revanche, ces matériaux pourraient être sensibles à la formation différée d'ettringite en cas d'élévation de température (réactions d'hydratation, chauffage externe), celle-ci se déstabilisant à partir de 70 - 80°C. Sa reprécipitation lors du refroidissement peut s'accompagner d'une expansion voire d'une fissuration de la matrice. Quilin (Quilin 2001) a fait subir à des éprouvettes de bétons à base de ciment sulfo-alumineux fraîchement gâchées un cycle thermique comportant une montée à 85°C, un plateau de 12 heures puis un refroidissement libre jusqu'à température ambiante. Les éprouvettes ont ensuite été conservées sous eau à 20°C pendant un an avec suivi par mesures des variations dimensionnelles. Aucun phénomène d'expansion anormale n'a été relevé, ce qui montre une bonne résistance des ciments sulfo-alumineux à l'attaque sulfatique interne.

- L'attaque à l'eau de mer : des essais de pâtes et mortiers de ciments sulfo-alumineux (20,1 % $C_4A_3\check{S}$ - 47,1 % C_2S - 19,8 % $C\check{S}$ - 13,8 % C_4AF) plongés pendant 90 jours dans une solution de chlorure de sodium à 20 g/L montrent de bonnes résistances mécaniques (Malami 1996). La précipitation de chloroaluminates n'a pas été mise en évidence.

De plus, Glasser et Zhang (Glasser et Zhang 2001) ont analysé l'état d'une canalisation en béton à base de ciment sulfo-alumineux de faible rapport E/C (environ 0,25) après 14 années de service. Cette canalisation, en zone de marnage, était alternativement immergée et émergée au rythme des marées. De la microscopie sur des échantillons a fait apparaître un phénomène de zonation :

- une surface discontinue mais fortement adhérente au $CaCO_3$;
- une zone altérée de 0,8 à 1 mm d'épaisseur où tout le clinker a été hydraté et qui comporte un gradient de concentration en calcium ;
- une zone saine avec présence de grains de clinker anhydres.

Les chlorures ont diffusé sur toute la section sans engendrer de corrosion des armatures.

- Plus récemment, une nouvelle étude (Schmitt 2014) a été menée sur la durabilité de bétons à base de ciment sulfo-alumineux (45 % $C_4A_3\check{S}$ - 32 % C_2S - 16 % C_6AF_2 avec ajout de gypse de rapport molaire gypse/ye'elimite de 1,25). Les conclusions montrent que cette formulation n'est pas très résistante à la migration des chlorures par la faible affinité de l'ettringite avec les ions chlorure, ni à la carbonatation par un pH de la solution interstitielle plus faible qui est donc plus sensible à l'acidification engendrée par la dissolution du CO_2 . Par contre, les essais de lixiviation effectués à pH 3 et 5 ont révélé des vitesses de dégradation inférieures ou égales à celles rencontrées avec l'utilisation de bétons à base de ciment Portland.

Pour augmenter la durabilité des ciments à base de sulfo-alumineux, un compromis doit être trouvé entre la quantité de ye'elimite permettant d'obtenir une quantité importante d'hydrates, la quantité de phase AFm pour la fixation des ions chlorure et la quantité d'ettringite pour augmenter la résistance à la carbonatation mais garder la bonne résistance aux milieux acides.

1.4. Récapitulatif

Le Tableau 4 récapitule les principales caractéristiques des ciments sulfo-alumineux, et les propriétés des matériaux qui peuvent être obtenues à partir de ces liants.

Tableau 4 : Récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés des ciments sulfo-alumineux bélitiques

Matières premières	calcaire, bauxite, gypse + valorisation sous-produits industriels	
Fabrication	I] Calcination entre 1250 et 1300 °C II] Cobroyage avec du gypse (de 0 à 30 % massique) ou de l’anhydrite	
Principaux anhydres	Ye’elinite ($C_4A_3\check{S}$) - Belite (C_2S)	
Principaux hydrates	Sans gypse	Avec gypse
	Monosulfoaluminate de calcium hydraté Hydroxyde d’aluminium Strätlingite	Ettringite Monosulfoaluminate de calcium hydraté Hydroxyde d’aluminium Strätlingite
Principales propriétés	<ul style="list-style-type: none"> • Auto-échauffement important • Durcissement rapide • Résistances élevées au jeune âge • Bonnes résistances mécaniques à long terme • Expansif en présence d’un fort dosage en sulfate de calcium • Bonne résistance à l’attaque sulfatique et à l’eau de mer 	

2. LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Cette deuxième partie dresse un état de l'art sur les résines échangeuses d'ions (REI). Leur structure y est décrite ainsi que leur procédé de fabrication, leurs principales caractéristiques et leur utilisation dans l'industrie nucléaire.

2.1. Présentation des résines échangeuses d'ions

2.1.1. Structure d'une résine échangeuse d'ions

Les résines échangeuses d'ions, notées REI, sont des échangeurs d'ions artificiels de nature organique constitués d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements actifs ionisables. Le réseau macromoléculaire est à l'origine de leur résistance mécanique alors que les groupements fonctionnels leur confèrent la propriété d'échangeur ionique. Ces groupements fonctionnels portent des charges électriques qui retiennent à leur voisinage, par attraction électrostatique, des ions de charge opposée susceptibles d'être échangés.

Deux catégories de résines peuvent être distinguées, selon le signe de la charge portée par le groupement fonctionnel ionisé, lié au squelette polymérique :

- les résines cationiques (appelées aussi échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations avec un groupement fonctionnel de type anionique ;
- les résines anioniques (appelées aussi échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions avec un groupement fonctionnel de type cationique.

Les REI se présentent de façon générale sous forme de petites billes (500 à 700 μm en moyenne) ou sous forme broyée (100 μm en moyenne). En plus de la fonction de purification par échange d'ions, la forme broyée permet de retenir des particules solides en suspension par effet de filtration.

Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons plus particulièrement aux résines anioniques utilisées dans l'industrie nucléaire. Il s'agit de résines possédant un squelette de type styrène-divinylbenzène sur lequel sont greffés des groupements ammonium quaternaire (Figure 10).

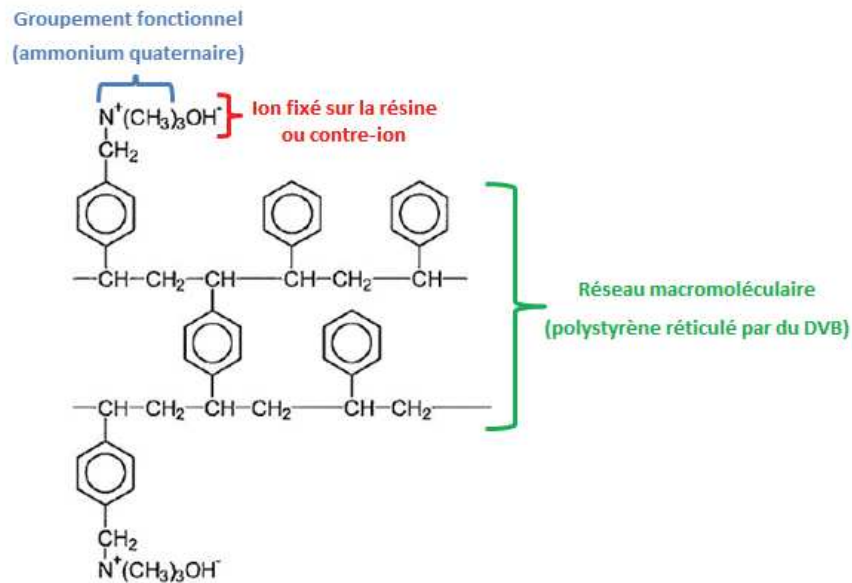


Figure 10 : Structure d'une résine anionique de type polystyrénique réticulée par du divinylbenzène et fonctionnalisée avec des groupements ammonium quaternaire sur lesquels sont « fixés » des contre-ions OH^- (= résine sous forme OH^-)

2.1.2. Fabrication des résines échangeuses d'ions

La plupart des résines sont issues de réactions de polymérisation. Dans le cas des résines avec des groupements ammonium quaternaire, le procédé de fabrication s'effectue en deux étapes (D'Alelio 1944).

Tout d'abord, le squelette de la résine est obtenu par mélange de styrène et de divinylbenzène (DVB) co-polymérisés en suspension en présence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde organique. La polymérisation du styrène permet la formation de chaînes polymérisées linéaires tandis que l'ajout du divinylbenzène permet l'apparition de ramifications. Le polymère se réticule et devient totalement insoluble. Le réseau tridimensionnel est d'autant plus ramifié, c'est-à-dire d'autant moins poreux et donc d'autant plus résistant, que la proportion de divinylbenzène est élevée. Cette copolymérisation conduit à la formation de billes chimiquement inertes de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB).

La seconde étape consiste alors à fonctionnaliser ces billes de polymère par fixation des groupements actifs ionisables. Pour les REI anioniques sur lesquelles des groupements ammonium quaternaire sont fixés, le procédé utilisé est une chlorométhylation suivie d'une amination. Les REI obtenues deviennent alors hydrophiles.

2.1.3. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions

Les principales caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions sont les suivantes.

- Le type

La résine échangeuse d'ions est soit de type anionique et fixe les anions, soit de type cationique et fixe les cations.

- La forme ionique

La forme ionique de la résine échangeuse d'ions est déterminée par la nature des ions fixés sur les groupements fonctionnels. Dans la suite du mémoire, une résine est dite sous forme hydroxyde lorsqu'elle fixe sur son squelette des ions hydroxyde.

- La nature chimique du squelette, son taux de réticulation et sa porosité

Le taux de réticulation du squelette correspond au pourcentage en masse de DVB dans le squelette. Plus celui-ci est important, plus le squelette est rigide et moins la porosité est importante.

Néanmoins, un agent porogène peut être ajouté lors de la polymérisation du squelette (heptane, acides gras saturés, etc...) afin de créer une porosité artificielle pour l'obtention de résines dites macroporeuses. Cette substance se mélange aux monomères sans pour autant polymériser et laisse après élimination une porosité de l'ordre de 100 nm.

Les résines de porosité « naturelle » sont dites de type gel.

- La granularité

Les résines échangeuses d'ions se présentent sous la forme de petites billes (500 à 700 μm de diamètre) ou sous forme broyée (de l'ordre de 100 μm).

- La capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique d'une résine correspond au nombre de moles d'ions monovalents qu'elle peut fixer par unité de masse ou de volume.

Dans la suite de ce mémoire, la capacité d'échange sera exprimée en mol/g de REI sèche. De plus, les phénomènes de diffusion étant négligés, il sera considéré que cette capacité d'échange est toujours atteinte lors des différents échanges ioniques.

- la densité

La densité est généralement comprise entre 1,02 et 1,12 pour les échangeurs d'anions et entre 1,13 et 1,38 pour les échangeurs de cations.

2.1.4. Gestion des résines échangeuses d'ions dans l'industrie nucléaire

Les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire afin de décontaminer les circuits primaire et secondaire des réacteurs à eau pressurisée ainsi que les piscines de stockage des combustibles irradiés (AIEA 2002). Après usage, ces résines constituent un déchet contaminé qui est géré de façon variable selon les pays et installations : entreposage en cuve en attente d'une solution définitive, conditionnement sans enrobage dans des conteneurs haute intégrité, minéralisation (thermique, chimique) (Srinivas 1980) ou enrobage dans différents types de matrices (ciment, bitume, polymère, matrice vitreuse).

La matrice bitume (Valkiainen 1985) est intéressante pour son taux d'incorporation élevé du déchet et la limitation de la pénétration de l'eau. Néanmoins, la faible température de fusion du bitume et les risques d'incendie qui y sont liés ont contraint de nombreux pays à ne pas choisir cette voie.

Quant aux matrices vitreuses (Bradley 1980), celles-ci sont plutôt utilisées pour conditionner les déchets de haute activité du fait du coût du procédé.

L'enrobage dans une matrice polymère comporte aussi des limitations. C'est le procédé actuellement utilisé pour le conditionnement des résines échangeuses d'ions anioniques ayant servi à l'épuration de l'eau du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée dénommé procédé Mercure (Machine d'Enrobage Résines Contaminées Utilisant Résines Epoxy). Ce procédé consiste en l'utilisation d'une résine époxydique en mélange avec un durcisseur (contenant une amine aromatique, utilisée comme agent de réticulation, ainsi que du phtalate de dibutyle) et d'un inhibiteur de réaction (contenant du phtalate de butyle benzyle). Il a l'avantage de minimiser les interactions chimiques avec le déchet. En revanche, il nécessite l'utilisation de produits cancérogènes (l'amine aromatique) et reprotoxiques (le phtalate de dibutyle et le phtalate de butyle benzyle). Des phénomènes de moussage peuvent se produire au moment de l'élaboration de l'enrobé si les résines contiennent trop d'eau. Enfin, dans le cas où les déchets conditionnés sont de type MA-VL (moyenne activité à vie longue), la matrice organique pourrait présenter une moins bonne résistance à l'irradiation que les matrices minérales.

Par rapport aux autres matrices d'enrobage, la matrice cimentaire présente l'avantage d'une mise en œuvre simple, à température ambiante avec des produits peu onéreux et largement disponibles. Le déchet final est incombustible et possède une bonne stabilité vis-à-vis des rayonnements ionisants pour des déchets de faible et moyenne activité.

La principale limitation de la matrice cimentaire est liée à un taux d'incorporation du déchet en général plus faible que pour les autres matrices de conditionnement. Ceci résulte :

- de la faible résistance mécanique des résines échangeuses d'ions, qui affaiblit la résistance mécanique de l'enrobé ;
- des interactions chimiques entre les ions initialement fixés sur les résines échangeuses d'ions et la matrice cimentaire qui peuvent perturber la prise du liant hydraulique, affecter sa stabilité dimensionnelle et diminuer sa résistance mécanique. C'est le cas des ions borate considérés dans cette étude.

2.2. Comportement des résines échangeuses d'ions

2.2.1. En présence d'eau

Les résines échangeuses d'ions sont formées de groupements fonctionnels et d'ions fixés solvatés. De ce fait, elles contiennent toujours une certaine quantité d'eau (environ 50 % pour une résine échangeuse d'ion commerciale). Dans le cas d'une résine hydroxyde possédant un squelette de type PS-DVB sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels de type ammonium quaternaire, les groupements complètement ionisés sous forme $-N^+(CH_3)_3$ restent fixes tandis que les contre-ions hydroxyde, retenus par des forces électrostatiques, peuvent se déplacer dans le grain de résine. On peut ainsi considérer que dans la résine humide, il existe une solution concentrée dont le soluté est constitué par les contre-ions. Lorsque la résine est placée dans l'eau (Figure 11), les molécules d'eau pénètrent dans le grain de résine afin de diluer la solution interne très concentrée et équilibrer les potentiels chimiques des deux solutions (interne et externe à la résine). Cette pénétration d'eau s'accompagne d'un gonflement des grains de résines. La résine atteint son volume d'équilibre lorsque la pression osmotique générée par la différence de potentiel chimique égale la pression mécanique résultant de la déformation de la résine.

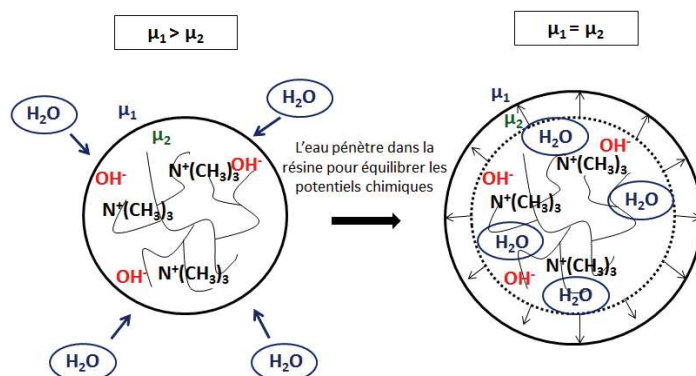


Figure 11 : Schéma de la pénétration d'eau dans une résine de type polystyrénique (sous forme OH^-) lorsque celle-ci est placée dans l'eau – Gonflement de la résine

Les pressions générées par un compact de résines broyées préalablement séchées à différentes hygrométrie (5 %, 30 % et 70 % d'humidité relative) ont été mesurées lors de leur resaturation par l'eau en milieu contraint dans des cellules adaptées. Ces pressions peuvent atteindre plusieurs MPa.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le gonflement de la résine :

- La porosité de la résine, directement reliée à son taux de réticulation : plus la porosité est élevée, moins le réseau est rigide, et plus l'eau peut s'insérer facilement à l'intérieur de la résine (Helfferich 1962). Le volume des résines faiblement réticulées (entre 0,5 et 2 %) peut être multiplié d'un facteur 5 à 10 après immersion sous eau contre un facteur 1,5 pour des résines fortement réticulées (entre 15 et 20 %). La Figure 12 présente la variation de volume équivalent d'une résine sulfonate sous forme H^+ en fonction de son taux de réticulation.

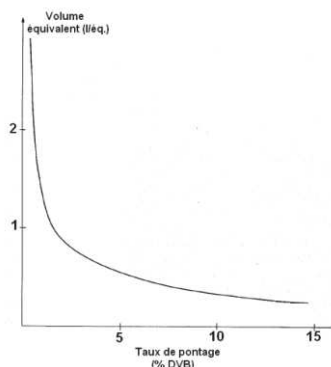


Figure 12 : Influence du taux de réticulation sur le volume équivalent d'une REI de type polystyrénique sous forme H^+ dans l'eau (Helfferich 1962)

- La solvation des groupements fonctionnels greffés sur la résine et des ions qui y sont fixés : pour un taux de réticulation donné, le gonflement de la résine est d'autant plus important que la solvation des groupements fonctionnels et des ions fixés est élevée. Plus les ions hydratés sont volumineux, et plus le volume apparent de la résine est important (Tableau 5) (Riemann et Walton 1970).

Tableau 5 : Influence du taux de réticulation et de la nature des contre-ions sur le gonflement d'une résine anionique (Riemann et Walton 1970)

Taux de réticulation	Masse d'eau absorbée (en mg par meq de REI)			
	Résine sous forme F^-	Résine sous forme Cl^-	Résine sous forme Br^-	Résine sous forme I^-
1	424	333	215	86
2	345	264	181	85
4	294	233	159	83
8	185	139	100	67
16	128	114	87	65
a	3,5	3,0	3,0	3,0

a = rayon de l'ion hydraté (Å)

- La charge ionique des ions fixés sur la résine : plus celle-ci est élevée, et moins le gonflement est important car pour un même nombre de groupements fonctionnels, on fixe n fois moins d'ions de charge n que d'ions monovalents.
- La capacité d'échange de la résine : le gonflement étant essentiellement dû à la présence des groupements fonctionnels, il est d'autant plus important que la capacité d'échange est élevée.

2.2.2. En présence de solutions ioniques

Deux phénomènes peuvent avoir lieu de façon simultanée lorsque des résines échangeuses d'ions sont placées dans une solution ionique :

- un échange peut se faire entre les ions initialement fixés sur les groupements fonctionnels de la résine et les ions de même signe présents dans la solution extérieure à la résine (échange d'ions) ;
- des solutés peuvent pénétrer dans la résine jusqu'à établissement d'un équilibre entre la solution interne à la résine et la solution externe (équilibre de Donnan).

- Les échanges d'ions

Les ions initialement fixés sur les groupements fonctionnels de la résine sont échangés par des ions de même signe présents dans la solution externe aux résines. Les équilibres de fixation des ions sur une résine sont différents suivant les ions considérés. Ces échanges sont à la base de l'utilisation des résines échangeuses d'ions, qu'il s'agisse de séparations d'ions comme en chromatographie ionique ou d'épuration d'une eau contaminée en certains éléments gênants.

Pour que ces échanges aient lieu, l'affinité de la résine pour les ions à fixer doit être supérieure à celle des ions initialement fixés. C'est par exemple le cas pour une résine anionique de type polystyrénique sur laquelle sont fixés des groupements ammonium quaternaire (notée R^-), initialement sous forme OH^- (ROH), et mise avec une solution aqueuse contenant d'acide borique et hydroxyde de sodium à pH 11, contenant donc des ions monoborate ($B(OH)_4^-$). On observe alors la fixation des ions monoborate sur la résine ainsi que la libération d'ions OH^- (Figure 13).

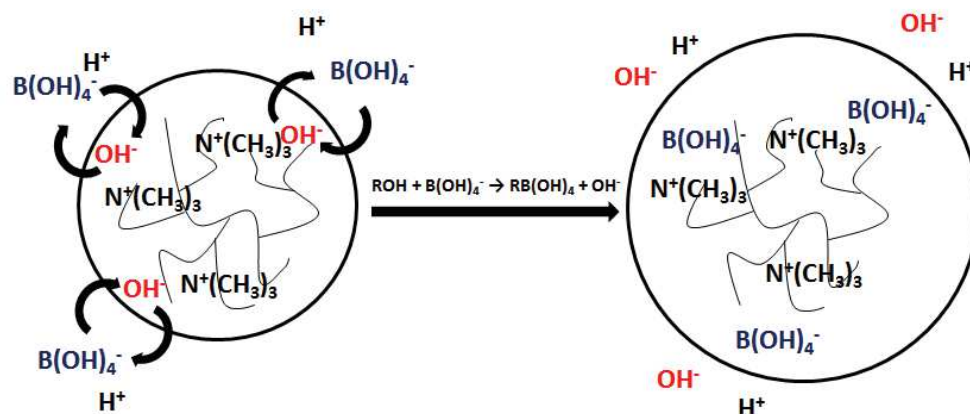
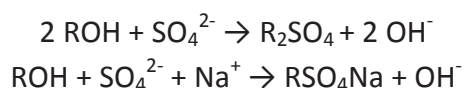


Figure 13 : Comportement d'une résine de type polystyrénique initialement sous forme OH^- au contact d'une solution de B(OH)_4^- - Echange d'ions

Il a aussi été remarqué que l'affinité d'une résine pour un ion est d'autant plus grande que la densité de charge de ce dernier est élevée (Tremillon 1965). Ainsi, l'affinité d'une résine de type anionique pour un anion augmente avec la charge de celui-ci, et pour des anions de même charge, l'affinité augmente généralement avec le numéro atomique Z de l'élément. Pour des ions monovalents, ces échanges sont stoechiométriques, alors que des écarts à la stoechiométrie peuvent être mis en évidence pour des ions multivalents. Ceci s'explique par l'occupation de certains sites d'échange par des paires d'ions. Par exemple, une résine ammonium quaternaire sous forme OH^- traitée avec une solution de Na_2SO_4 peut fixer légèrement plus de sulfates que la moitié de la quantité d'ions OH^- relâchés par des paires d'ions $[\text{SO}_4^{2-}; \text{Na}^+]$:



Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif des résines se modifie. Les ions fixés n'ont en général ni la même taille ni la même sphère d'hydratation que les ions relâchés. Les grains de résines peuvent donc gonfler ou se contracter au cours de l'échange.

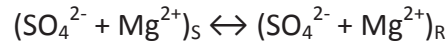
- Les équilibres de Donnan

Si la solution mise en contact avec la résine n'est pas ionique ou que les ions qu'elle contient sont identiques à ceux initialement fixés sur la résine, aucun échange d'ions ne se produit. Néanmoins, des phénomènes de partage des solutés entre les deux phases peuvent avoir lieu. Ceux-ci sont appelés équilibres de Donnan.

En considérant par exemple une résine de type polystyrénique sur laquelle sont fixés des groupements ammonium quaternaire initialement sous forme SO_4^{2-} au contact d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium, soluté ionique, et d'un soluté non ionique N . Il

ne peut se produire d'échange d'anions puisque l'anion est le même, ici SO_4^{2-} , dans les deux phases (S = solution, R = résine).

Toutefois, le sulfate de magnésium peut pénétrer dans la résine par partage entre les deux phases :



La théorie de l'équilibre de Donnan, basée sur l'égalité des potentiels chimiques des espèces entre les deux phases, établit que :

$$(\text{SO}_4^{2-})_S (\text{Mg}^{2+})_S = (\text{SO}_4^{2-})_R (\text{Mg}^{2+})_R \quad (1)$$

Or, le soluté étant totalement dissocié, on a en solution :

$$(\text{SO}_4^{2-})_S = (\text{Mg}^{2+})_S \quad (2)$$

Et dans la résine :

$$(\text{SO}_4^{2-})_R = (\text{Mg}^{2+})_R + C_E \quad (3)$$

C_E correspondant à la capacité d'échange et donc prenant en compte les ions SO_4^{2-} initialement présents dans la résine, d'où (2) et (3) dans (1) :

$$(\text{Mg}^{2+})_S^2 = (\text{Mg}^{2+})_R^2 + C_E(\text{Mg}^{2+})_R \quad (4)$$

Soit :

$$(\text{Mg}^{2+})_S \gg (\text{Mg}^{2+})_R$$

D'après (4), l'écart entre $(\text{Mg}^{2+})_S$ et $(\text{Mg}^{2+})_R$ est d'autant plus grand que la capacité d'échange de la résine est élevée. Pour des échangeurs d'ions de capacité élevée, il y a donc exclusion d'ions : les groupements fonctionnels ionisés excluent les ions de même signe de la phase stationnaire. Les groupements fonctionnels permettent dans une certaine mesure seulement la pénétration de MgSO_4 à l'intérieur de la résine.

Les solutés non ioniques, comme les molécules organiques, ne sont pas sujets au mécanisme d'exclusion et peuvent alors pénétrer dans le réseau macromoléculaire de l'échangeur. Le partage du soluté N entre les deux phases est caractérisé par un coefficient de distribution K_M et est régi par l'ensemble des interactions non ioniques, en particulier hydrophobes, auxquelles sont soumises les molécules N :

$$K_M = (N)_R / (N)_S$$

La pénétration de solutés dans la résine modifie elle aussi le gonflement de la résine. Dans le cas d'une résine sous une forme SO_4^{2-} mise en présence d'une solution contenant des ions sulfate, ceux-ci vont peu pénétrer à l'intérieur de la résine. Par contre, du fait de leur présence, la pression osmotique de la solution va augmenter sans que celle de la solution interne à la résine ne change beaucoup. Des molécules d'eau vont donc sortir de la

résine pour revenir à la solution, le volume de la résine diminue. Cette diminution de volume est plus importante que la pénétration de solutés est faible pour une concentration donnée.

2.2.3. En température

Pour les résines échangeuses d'ions communément employées dans l'industrie nucléaire de type styrène-divinylbenzène avec greffage de groupements sulfoniques pour les résines cationiques et de groupements ammonium quaternaire pour les résines anioniques, les résines cationiques sont les plus stables. En effet, elles ne se dégradent pas jusqu'à des températures de 120°C voire 160°C pour certaines références. En revanche, la dégradation commence à une température de 60 - 80°C pour les résines anioniques. La dégradation des résines en température se traduit par la perte des groupements fonctionnels, et donc par une altération de leur capacité d'échange. Par exemple, pour les résines anioniques, celle-ci a lieu selon la réaction d'Hoffmann (Roy et Idorn 1982) (Figure 14).

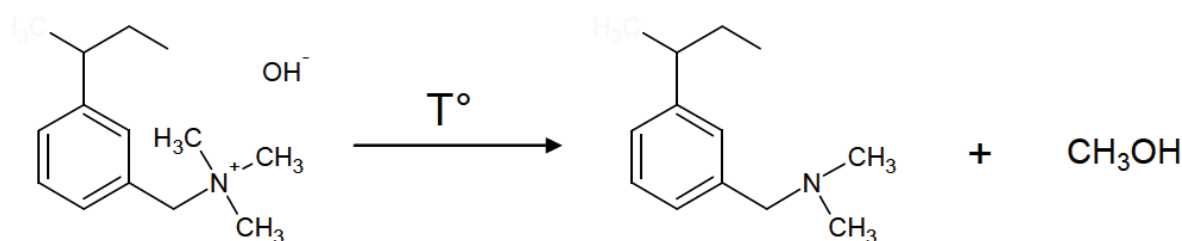


Figure 14 : Réaction de dégradation de Hoffmann sur une résine de type polystyrénique sur laquelle sont fixés des groupements ammonium quaternaire (Roy et Idorn 1982)

Il est à noter que des températures de 60 à 80°C peuvent facilement être atteintes au cœur des matériaux cimentaires massifs pendant l'hydratation du liant.

2.2.4. Sous irradiation

De même que pour la tenue en température, les résines anioniques sont plus sensibles à l'irradiation que les résines cationiques. Elles supportent, respectivement, des doses d'environ 0,1 - 1 MGy et 1 - 10 MGy avant de commencer à se dégrader. L'irradiation dégrade les résines selon plusieurs phénomènes (Gangwer 1977, Marsh 1993) (Figure 15) :

- la perte de groupements fonctionnels, se traduit par une diminution de la capacité d'échange des résines et tendent à rendre la résine hydrophobe. Les phénomènes de gonflement par reprise d'eau ou échange d'ions sont alors limités. Le taux d'incorporation de résines irradiées dans une matrice cimentaire pourrait donc être supérieur à celui des résines neuves.

- la réticulation ou la scission de la structure macromoléculaire, pour des débits de dose entre 10 et 100 MGy. Du fait de sa structure aromatique, le copolymère styrène-divinylbenzène résiste relativement bien à l'irradiation. En l'absence d'oxygène, les réactions de réticulation l'emportent sur les réactions de dégradation. En milieu oxydant cependant, ces dernières deviennent plus importantes et semblent provoquer une agglomération des résines.

La dégradation des résines génèrent différents produits qu'il convient de déterminer. Pour les résines cationiques, des sulfates et du dioxyde de soufre provenant des groupements sulfonés ont été identifiés et pour les résines anioniques, de l'ammoniac et de la mono-, di-, tri-méthylamine issus des groupements ammonium quaternaire (Marsh 1993, Swyler 1983, Van Loon 1995). Les rendements de formation des produits sont indépendants du débit de dose, mais fonction de la dose intégrée. Il conviendrait alors de prendre en compte l'influence de ces produits sur l'hydratation du ciment. De plus, leur irradiation s'accompagne aussi d'une consommation rapide de l'oxygène gazeux et d'une libération de gaz de radiolyse : de l'hydrogène (radiolyse de l'eau principalement) et des traces de CO, CO₂ et CH₄ (début de dégradation du squelette des résines).

Un phénomène important est observé lors de l'irradiation de résines échangeuses d'anions pour des doses supérieures à 5 MGy : relargage d'eau par les résines qui est accompagné d'une possible contraction des grains de résines. Ceci pourrait résulter de l'augmentation de l'hydrophobie des résines par perte de leur groupes fonctionnels polaires, ainsi que d'une réticulation du squelette (Swyler 1983, Van Loon 1995, Hall 1963).

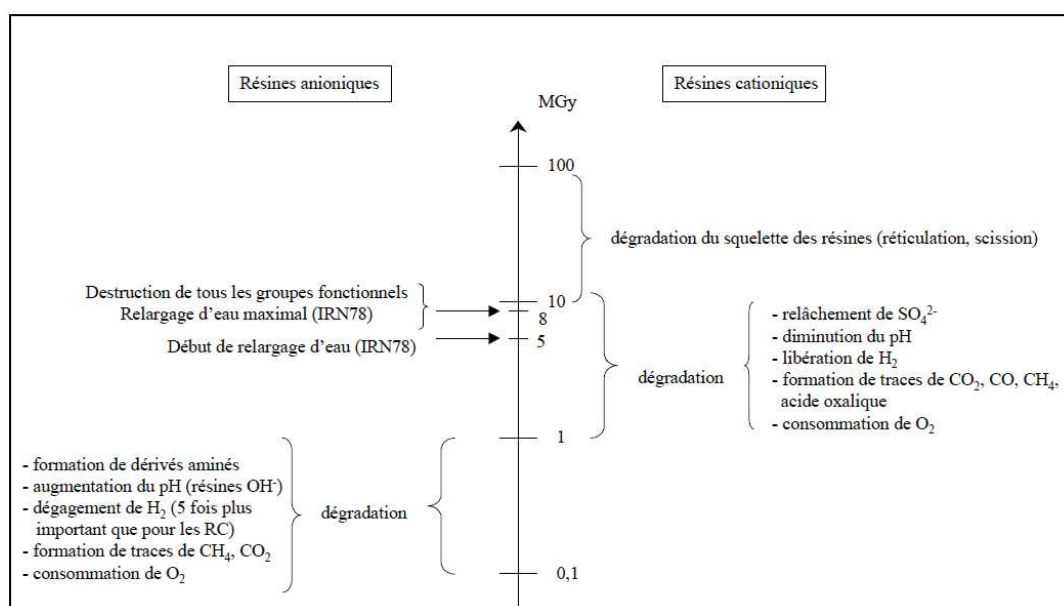


Figure 15 : Récapitulatif de l'effet de l'irradiation Yexterne sur les résines anioniques et cationiques en présence d'eau et en cellule étanche à l'air (Cau dit Coumes 1999)

2.3. Récapitulatif

Le Tableau 6 récapitule les principales caractéristiques des résines échangeuses d’ions ainsi que les propriétés intéressantes pour notre étude.

Tableau 6 : Récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés des résines échangeuses d’ions

Définition	Echangeur d’ions artificiel de nature organique Réseau macromoléculaire (squelette) + Groupements fonctionnels
Fabrication	I] Copolymérisation styrène + DVB → squelette (bille insoluble) II] Fixation groupements actifs ionisables (REI anioniques : chlorométhylation puis amination)
Caractéristiques	<ul style="list-style-type: none"> • Type : anionique ou cationique • Granularité : bille ou broyée • Forme ionique • Capacité d’échange ionique • Densité • Taux de réticulation • Porosité • Teneur en eau
Processus à l’origine des variations dimensionnelles	<ul style="list-style-type: none"> • Flux d’eau (entrant ou sortant de la résine en fonction de la concentration de la solution externe de la résine) • Echanges ioniques • Pénétration de solutés dans la REI
Facteurs favorisant les variations dimensionnelles des REI	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité d’échange ionique élevée • Solvatation élevée des groupements fonctionnels ou des ions fixés • Taux de réticulation faible

3. APPLICATIONS DES CIMENTS SULFO-ALUMINEUX POUR LE CONDITIONNEMENT DE DECHETS

3.1. Intérêt des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de déchets

Les ciments sulfo-alumineux bélitiques à forte teneur en ye'elinite peuvent présenter un intérêt pour le conditionnement de déchets. Leur hydratation est moins perturbée que celle du ciment Portland par certains constituants du déchet et les hydrates formés ont la capacité d'immobiliser certains polluants. De plus, ces ciments possèdent une demande en eau plus importante que celle d'un ciment Portland, ce qui peut être un atout pour maximiser le taux d'incorporation de déchets aqueux.

Les principaux produits d'hydratation des ciments sulfo-alumineux possèdent de bonnes capacités de rétention d'un grand nombre d'espèces ioniques par des mécanismes de sorption (sorption du zinc ou des métaux lourds sur l'hydroxyde d'aluminium (Sposito 1995, Berger 2011)), ou par des mécanismes d'insertion ou de substitution au sein de la structure des hydrates comme l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (Gougar 1996, Albino 1996).

Le conditionnement de métaux lourds fait partie des premières applications qui ont été envisagées. Il a été montré que l'ajustement de la teneur en gypse à 20 % permet de bien confiner différents métaux lourds : Zn, Cd, Cr et Pb (Peysson 2005) (Figure 16). Berger (Berger 2011) a lui aussi étudié le conditionnement de métaux lourds dans les ciments sulfo-alumineux, et plus particulièrement le chlorure de zinc. Sa formulation de référence, permettant une bonne rétention du zinc et de bonnes propriétés du matériau, comporte elle aussi un taux de gypse de 20 %. Les résultats obtenus montrent que la rétention du zinc résulte d'une chimisorption sur l'hydroxyde d'aluminium, plutôt que d'une substitution dans la structure de l'ettringite.

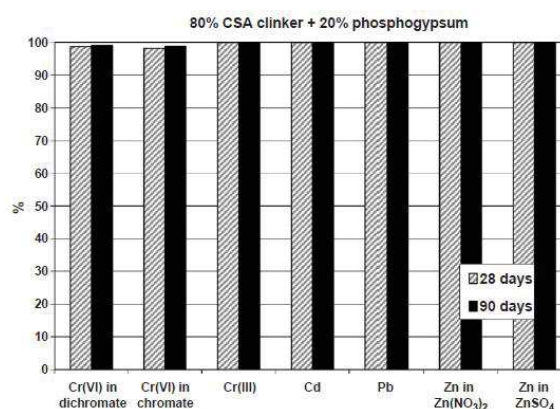


Figure 16 : Pourcentage de métaux lourds retenus après lixiviation de pâtes de ciment sulfo-alumineux comportant 20 % de gypse (E/C = 0,26) (Peysson 2005)

Une autre étude a consisté à conditionner des gravats contenant du sulfate de calcium pollué en utilisant un ciment sulfo-alumineux (Ambroise 2008). Un ajout maîtrisé de déchets sulfatés, avec des rapports massiques ciment sulfo-alumineux/déchets de 4 et eau/ciment de 0,35, conduit à des enrobés stables alors que l'enrobage de ces déchets avec un ciment Portland produit des enrobés expansifs. Les ions sulfate participent aux réactions d'hydratation et sont intégrés dans la structure des hydrates majoritaires.

Le conditionnement de déchets radioactifs à l'aide de ciments sulfo-alumineux a aussi été étudié. Le démantèlement d'anciens réacteurs nucléaires peut produire des déchets comportant des ions chlorure et des ions carbonate avec présence de chlore 36 et de carbone 14. Il a été montré qu'il est possible de les insolubiliser au sein de phases AFm chlorées ou carbonatées (Figure 17) (Mesbah 2012).

Les phases AFm chlorées sont les sels de Kuzel et de Friedel, dont les structures sont proches de celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté, mais dans lesquelles la moitié (sel de Kuzel) ou la totalité (sel de Friedel) des sulfates ont été remplacés par des chlorures (Kuzel 1966). La phase AFm carbonatée est le monocarboaluminate de calcium hydraté.

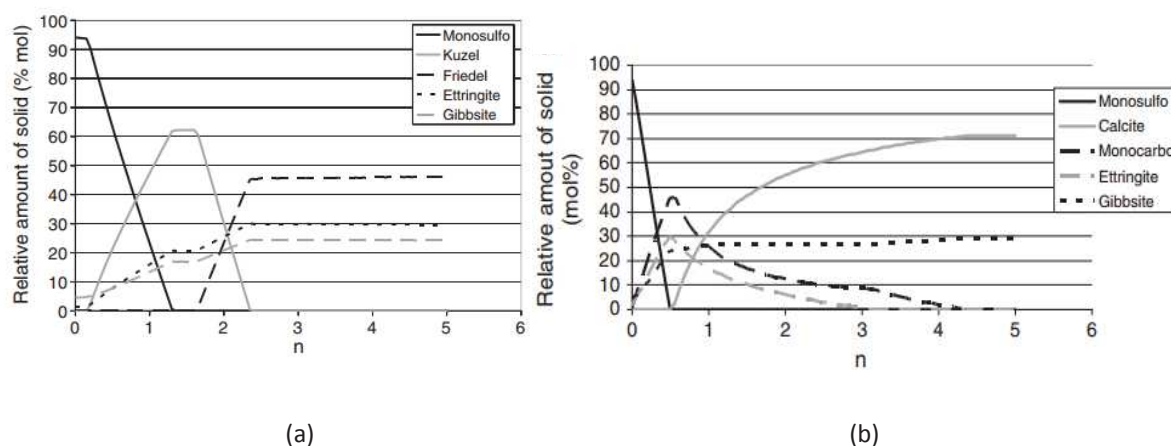


Figure 17 : Modélisation thermodynamique de l'assemblage de phases formées lors de l'ajout de (a) NaCl et (b) Na_2CO_3 à une suspension de monosulfoaluminate de calcium hydraté en fonction de n (rapport molaire des ions chlorure ou carbonate initiaux/monosulfoaluminate de calcium hydraté) (Mesbah 2012)

3.2. Application aux concentrats boratés

3.2.1. Problèmes liés à la cimentation de concentrats boratés

3.2.1.1. Observations expérimentales

Le retard induit par les ions borate sur l'hydratation d'un ciment Portland a été observé depuis longtemps (Weiler 1935). Les sels boratés sont ainsi utilisés comme retardateurs de prise des coulis dans l'industrie pétrolière pour le chemisage des puits à des concentrations d'environ 250 mmol/L (Smith 1987). Or, les mécanismes induisant ce retard

sont encore mal compris. Ramachandran (Ramachandran et Lowery 1992) a montré que la période d'inertie thermique augmente en corrélation avec la teneur en ions borate dans la solution de gâchage.

Des études ont déjà été menées sur le conditionnement par un ciment Portland de concentrats boratés issus des centrales nucléaires. Les concentrations en borates pouvant atteindre 3 mol/L, le retard induit est alors très important. Roux (Roux 1989) a même constaté une inhibition totale de l'hydratation de l'aluminate tricalcique pour des rapports molaires $B_4O_7^{2-}/C_3A$ supérieur à 2 % et une inhibition pouvant aller jusqu'à 72 heures dans le cas du silicate tricalcique, cela en l'absence d'un traitement préalable du déchet par de l'hydroxyde de calcium.

3.2.1.2. Les mécanismes d'inhibition proposés

Plusieurs hypothèses sur le retard à l'hydratation dû aux ions borate ont été émises :

- Bell (Bell 1998) mentionne un mécanisme de chimisorption des ions borate sur les silicates issus de la dissolution des anhydres des ciments Portland, soit un mécanisme de ralentissement de la précipitation des hydrates. Or, le retard à l'hydratation a lieu aussi en l'absence de silicates, les ions borate retardant l'hydratation du C_3A (Roux 1989) et des ciments sulfo-alumineux (Cau dit Coumes 2007).
- Casabonne (Casabonne Masonnave 1987) observe par diffraction des rayons X la précipitation quasi-instantanée d'un hydrate transitoire, un borate de calcium amorphe de formule $2CaO.3B_2O_3.8H_2O$, lors du conditionnement de déchets boratés dans un ciment Portland. Ce composé précipiterait à la surface des grains anhydres et ralentirait leur hydratation. Il serait stable pour un rapport molaire B/Ca compris entre 6 et 12 et un pH compris entre 9,0 et 10,9. Pour une valeur de pH supérieure à 10,9, la précipitation de hexahydroborite de formule CBH_6 a été observée.

Ces deux hypothèses font donc appel à deux mécanismes pour expliquer ce retard à l'hydratation :

- le ralentissement de la précipitation des hydrates ;
- la précipitation d'un hydrate transitoire.

3.2.2. Les stratégies développées pour la cimentation de déchets boratés

Pour réduire l'effet retardateur des ions borate, deux stratégies principales ont été développées : le prétraitement calcique du déchet et l'utilisation d'autres familles de liants hydrauliques.

3.2.2.1. *Traitement calcique du déchet*

Le principe de ce traitement est d'ajouter de la portlandite au ciment Portland afin de précipiter les ions borate sous forme d'un borate de calcium hydraté cristallisé, l'hexahydroborite CBH_6 (Casabonne-Masonnave 1987, Roux 1989, Benavides 1997). Ceci permet de réduire le temps de prise, mais présente plusieurs inconvénients :

- le retard est diminué, mais pas supprimé ;
- l'hexahydroborite n'est pas stable en milieu cimentaire, du bore est donc relâché et une phase AFt incorporant des ions borate se forme au cours du temps. Un mélange de ces deux composés a donc été observé (Roux 1989). Cependant l'influence de ce changement minéralogique sur la stabilité dimensionnelle des matériaux n'a pas été étudiée ;
- des phénomènes de fausses prises ont été mis en évidence. Ceux-ci ont été attribués à la précipitation locale d'une phase AFm incorporant des ions borate par la réaction entre l'aluminate tricalcique, la portlandite et les ions borate (Bothe et Brown 1998).

3.2.2.2. *Utilisation de ciments composés*

Un mélange de ciment Portland, de ciment alumineux et de chaux a été utilisé afin de former directement dès le début de l'hydratation des phases de type AFt et AFm incorporant des ions borate (Roux 1989, Goni et Guerrero 2001). Le phénomène de conversion de l'hexahydroborite n'est donc plus observé et le retard à l'hydratation est largement diminué par rapport à la stratégie de traitement calcique du déchet.

3.2.2.3. *Utilisation de ciments sulfo-alumineux*

Les recherches se sont aussi intéressées à l'étude du ciment sulfo-alumineux. Les résultats ont montré que l'hydratation de ce ciment est moins inhibée que celle des ciments Portland en présence d'ions borate (Cau dit Coumes 2007), mais qu'un retard est néanmoins observé. Les ions borate sont majoritairement incorporés au sein d'une phase ettringitique dans laquelle les ions sulfate sont partiellement remplacés par les ions borate. Le type de ciment sulfo-alumineux utilisé est un ciment sulfo-alumineux bélitique à forte teneur en ye'elinite.

Il a aussi été vu que l'ajout de gypse au ciment sulfo-alumineux augmente le temps de prise en présence d'ions borate, alors qu'en leur absence un ajout de gypse permet un temps de prise plus rapide (Champenois 2015).

Sun (Sun 2011-a) a également montré que le ciment sulfo-alumineux peut être une bonne alternative pour le conditionnement de concentrats boratés (40 g/L en ions borate), mais que des ajouts sont nécessaires pour obtenir une bonne formulation : du carbonate de lithium comme accélérateur de prise, des fibres pour augmenter les résistances mécaniques ainsi que des zéolithes pour la rétention des éléments radioactifs. Le temps de prise augmente avec la concentration en ions borate dans le concentrat mais diminue par augmentation du rapport molaire Na /B.

De plus, Champenois (Champenois 2012) montre qu'il existe deux borates amorphes différents : le $C_2B_3H_8$, mis en évidence par Casabonne, qui serait un précurseur de l'inoite, et l'ulexite NCB_5H_{16} . Ces composés sont stables pour un pH compris entre 8,0 et 12,0. La précipitation de ces composés dépend de la concentration en sodium dans la solution de gâchage : pour une concentration en sodium faible, le $C_2B_3H_8$ est formé alors que pour une concentration en sodium élevée c'est l'ulexite qui précipite.

Ainsi, il a montré que pour une concentration en bore de 1 mol/L et un rapport B/Ca de 10, la pseudo-ulexite précipite à partir d'une concentration en soude égale à 200 mmol/L. Cette étude permet d'expliquer le retard remarqué lors de l'ajout de gypse à un ciment sulfo-alumineux. Le pH de la solution interstitielle d'un système comportant du gypse est plus bas que pour un système sans gypse : respectivement 11,0 contre 12,0 après quelques minutes d'hydratation. Or, le pH de la solution interstitielle d'un système comportant du gypse se trouve dans le domaine de stabilité de l'ulexite, ce qui mène à une précipitation plus importante de ce borate amorphe et donc à un ralentissement plus important de l'hydratation. L'ulexite est déstabilisée lors de l'épuisement du gypse, car celui-ci s'accompagne d'une augmentation du pH de la solution interstitielle.

Le mécanisme expliquant le retard à l'hydratation des liants hydrauliques en présence d'ions borate serait donc la précipitation d'un hydrate transitoire qui gouvernerait la durée de la période de faible activité thermique associée à une cinétique lente, jusqu'à sa déstabilisation.

De plus, les ions borate s'incorporant partiellement dans une phase de type AFt, l'utilisation d'un ciment sulfo-alumineux bélitique à haute teneur en ye'elime est le plus intéressant.

3.2.3. Intérêt et rôle de l'ajout d'un sel de lithium pour le conditionnement de déchets boratés

Quelques auteurs ont noté l'effet accélérateur de sels de lithium (Li_2CO_3) sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en l'absence et en présence d'ions borate, mais sans étudier les mécanismes mis en jeu (Pera et Ambroise 2004, Sun 2011-b). Un tel effet est également observé avec les ciments alumineux qui diffèrent des ciments sulfo-alumineux par leur absence de sulfates (Damidot 2006 et 2007, Millard et Kurtis 2008, Matusinovic 1994, Ukrainszyk 2011).

L'utilisation des sels de lithium peut donc être intéressante afin de limiter le retard à l'hydratation des ciments sulfo-alumineux en présence d'ions borate.

3.3. Cimentation de résines échangeuses d'ions par un ciment sulfo-alumineux

Les études d'enrobage de résines boratées avec un ciment sulfo-alumineux sont peu nombreuses et ont toutes été menées en Chine.

Les deux premières études (Gan 2008, Zhou 2002) concernent le conditionnement de résines échangeuses d'ions en lit mélangé (mélange de résines cationiques et anioniques en proportions massiques 1:1, pH 7, extrait sec de 50 %). Leur origine (centrales PWR) laisse présager la présence de borates sur les résines anioniques et de lithium sur les résines cationiques. Le ciment sulfo-alumineux utilisé présente une composition chimique similaire dans les deux cas (31 % Al_2O_3 – 41 % CaO – 9 % SiO_2 – 10 % SO_3 et 9 % d'oxydes de fer, magnésium et titane) et correspond à un ciment sulfo-alumineux bélitique à forte teneur en ye'elinite.

Gan (Gan 2008) propose une formulation optimisée (Tableau 7), après la mise en œuvre d'un plan d'expériences (0,17 REI sèches - 0,10 zéolithes - 0,30 eau - 0,43 ciment), correspondant à un rapport eau/ciment de 0,70 et un taux d'incorporation de résines sèches de 17 %. Des zéolithes ont été rajoutées pour augmenter la rétention du césium lors des essais de lixiviation. Une résistance en compression de 9,9 MPa est obtenue après 28 jours de cure à 25°C et sous humidité relative de 98 % sur des échantillons cylindriques de 50 mm de diamètre par 50 mm de hauteur, cette dimension étant bénéfique à l'obtention de bonnes résistances mécaniques.

Tableau 7 : Comparaisons des résistances mécaniques pour les différentes formulations testées d'enrobés de résines échangeuses d'ions (Gan 2008)

Formula No.	Optimum Proportion (wt/wt)							Predicted Value			
	ASC	OPC	Slag	Ash	Zeolite	Resin	Water	Slump (mm)	Strength (Mpa)	Loss-F (%)	Loss-Im (%)
1	—	0.28	0.21	010	—	0.12	0.29	110	11	—	−5.4
2	0.43	—	—	—	0.10	0.17	0.30	109	9.9	7.2	3.4
3	0.50	—	—	—	—	0.20	0.30	113	9.0	7.1	1.2

Loss-F: decrease in compressive strength after 5 thaw-freeze circles

Loss-Im: decrease in compressive strength after 42-d water immersion

La formulation établie par Zhou (Zhou 2002) (0,17 REI humides - 0,31 eau - 0,52 ciment) présente un rapport eau/ciment de 0,74 en comptant l'eau contenue dans les résines et un taux d'incorporation de résines sèches environ deux fois plus faible (8,3 %). Des éprouvettes de 4 x 4 x 16 cm ont été conservées sous air, sous eau, ou à 90 % d'humidité relative pendant 28 jours. Les résistances à la compression obtenues se situent entre 18 et 20 MPa.

Une étude plus récente (Sun 2011-b) traite du conditionnement par un ciment sulfo-alumineux de résines échangeuses d'ions sous forme borate et sodium, dans les proportions massiques 1:3. La composition chimique du ciment (20 % Al_2O_3 – 44 % CaO – 13 % SiO_2 – 17 % SO_3 et 6 % d'oxydes de fer, magnésium et titane) montre que celui-ci fait aussi parti de la famille des ciments sulfo-alumineux bélitiques à haute teneur en ye'elimite . Le pH des résines à conditionner est environ de 7 avec un extrait sec moyen de 60 %.

La formulation proposée (1L de REI humides, 2000g de ciment, 100g de zéolithes, 10g de Li_2CO_3 , 250mL d'eau et 8g de fibres en polypropylène) correspond à un rapport eau/ciment de 0,325 ce qui est faible pour un ciment sulfo-alumineux. Comme pour l'étude précédente, les zéolithes ont été ajoutées pour une meilleure rétention du césium. Du carbonate de lithium est aussi utilisé comme accélérateur, pour contrer le retard dû à la présence des ions borate. Les fibres en polypropylène permettent d'augmenter la résistance à la traction des enrobés.

Des cylindres de 50 mm de diamètre par 50 mm de hauteur ont été préparés et mis en cure pendant 28 jours sous humidité relative de 95 % à 25 ± 5 °C.

Ils présentent à 28 jours une résistance à la compression élevée (18,8 MPa) et sont exempts de fissures (Figure 18). Les tests effectués après la cure de 28 jours (résistances à l'eau, au gel et à l'irradiation) n'affectent pas notablement cette résistance.

Le principal hydrate observé est une phase Aft dans laquelle une partie des ions sulfate a été substituée par les ions borate.

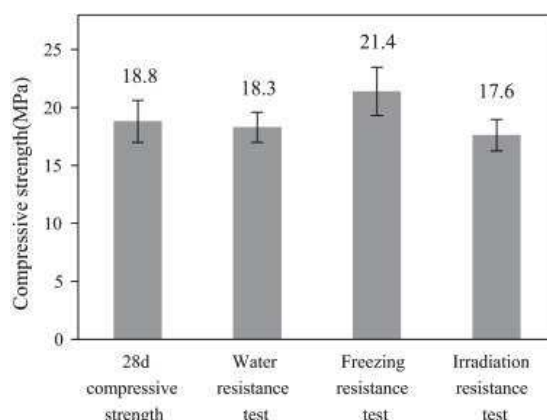


Figure 18 : Résistances mécaniques des enrobés de résines échangeuses d’ions sous forme borate et sodium par un ciment sulfo-alumineux après différents traitements (Sun 2011-b)

Le Tableau 8 récapitule les formulations et les résistances obtenues concernant les trois études d’enrobage de résines boratées avec un ciment sulfo-alumineux trouvées dans la littérature.

Tableau 8 : Récapitulatif des formulations et résistances mécaniques obtenues concernant les études d’enrobage de résines boratées avec un ciment sulfo-alumineux (Gan 2008, Zhou 2002, Sun 2011-b)

	Composition minéralogique des ciments	Formulation (% massique)					Résistance mécanique (28 jours)
		REI sèches	eau	ciment	zéolithes	autres	
Gan (2008)	70 % $C_4A_3\check{S}$ 24 % C_2S	17 %	30 %	43 %	10 %	-	9,9 MPa
Zhou (2002)	6 % autres	8,5 %	39,5 %	52 %	-	-	18 - 20 MPa
Sun (2011)	71 % $C_4A_3\check{S}$ 23 % C_2S 6 % autres	18,4 %	20 %	61,3 %	3 %	0,3 % Li_2CO_3 0,2 % fibres PP	18,8 MPa

Les atouts des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de résines échangeuses d’ions sont récapitulés par Li et Wang (Li et Wang 2006) :

- un taux d’incorporation qui peut être supérieur à celui utilisé pour les ciments Portland ;
- des résistances en compression à 28 jours acceptables avec une bonne stabilité des enrobés sous air et sous eau ;
- une solidification rapide.

Une limite pourrait cependant résulter de leur chaleur d’hydratation élevée pouvant conduire à un auto-échauffement élevé pendant l’hydratation et à un début de dégradation des résines anioniques si la température excède 60°C.

Soulignons également que les variations dimensionnelles des enrobés n'ont été suivies que sur de courtes périodes (≈ 28 jours) et restent à confirmer à plus long terme. Il est en effet bien connu que les ciments sulfo-alumineux peuvent présenter des évolutions minéralogiques sur des périodes longues (plusieurs mois, voire plusieurs années).

Enfin, l'évolution chimique des résines au cours de l'hydratation du liant reste inconnue.

3.4. Récapitulatif

Les ciments sulfo-alumineux présentent des atouts pour le conditionnement de déchets. Leur cinétique d'hydratation est peu affectée par certains inhibiteurs de l'hydratation des ciments Portland. Leur minéralogie offre des possibilités d'insolubilisation de certains éléments toxiques du déchet qui peuvent être :

- chimisorbés sur l'hydroxyde d'aluminium ;
- substitués dans les structures des hydrates (ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté).

Le recours aux ciments sulfo-alumineux pour l'enrobage de déchets boratés se justifie par une vitesse d'hydratation plus rapide que celle du ciment Portland, mais aussi par le fait que l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté peuvent incorporer des ions borate dans leur structure. Le gypse joue un rôle primordial dans le contrôle de la réactivité des ciments sulfo-alumineux en présence de bore. L'ajout de gypse fixe, par un mécanisme indirect, le pH de la solution interstitielle à une valeur proche de 11, ce qui favorise la précipitation d'un composé boraté faiblement cristallisé, l'ulexite. La dissolution des phases anhydres du ciment est alors fortement ralentie jusqu'à l'épuisement du gypse, conduisant ainsi à un retard de prise. En l'absence de gypse, le retard à l'hydratation est de plus faible amplitude. Dans ces conditions, le pH de la solution interstitielle atteint des valeurs plus élevées, ce qui permet de déstabiliser rapidement l'ulexite. A plus long terme, les ions borate sont incorporés au sein d'une phase de type AFt, en solution solide avec les ions sulfate.

De plus, l'ajout d'un sel de lithium lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par une solution de borate de sodium se trouve être un moyen intéressant pour l'accélérer l'hydratation. Le mécanisme d'action du lithium mis en jeu reste toutefois à élucider.

Les études relatives à l'enrobage de résines boratées et lithiées avec des ciments sulfo-alumineux restent très limitées. Dans les formulations proposées, le taux d'incorporation des résines sèches varie de 8 à 17 %. Les matériaux ont été caractérisés qu'à

court terme (≈ 28 jours) et l'évolution physico-chimique des résines dans l'enrobé n'est pas connue.

4. BILAN ET PROBLEMATIQUE DE LA THESE

Une étude approfondie de la cimentation de solutions concentrées de borate de sodium justifie l'intérêt qui leur est porté :

- en ajustant le taux de gypse du liant, il est possible de parvenir à une prise rapide de l'enrobé ;
- après la précipitation transitoire sous forme d'ulexite, le bore est effectivement incorporé dans une phase de type Aft, en solution solide avec les sulfates.

Les données sur l'influence du lithium sur l'hydratation des ciments sulfo-alumineux restent limitées : les sels de lithium (Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiOH) accélèrent l'hydratation des ciments sulfo-alumineux, mais le mécanisme mis en jeu n'est pas connu. En présence de bore, ils permettent de limiter le retard induit par ce dernier.

Enfin, trois articles montrent la faisabilité d'enrobés des résines boratées et lithiées dans un ciment sulfo-alumineux, mais de nombreuses questions restent posées quant à l'évolution des matériaux obtenus au déjà de 28 jours, à leur minéralogie et microstructure, ainsi qu'à l'évolution physico-chimique des résines au cours de l'hydratation.

Problématiques :

- Comment l'ajout d'un sel de lithium affecte-t-il l'hydratation des ciments sulfo-alumineux ?
- Quelle est l'influence de l'ajout d'un sel de lithium sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en présence de borate de sodium ?
- Comment les résines boratées influencent-elles l'hydratation des ciments sulfo-alumineux en présence de lithium dans la solution de gâchage ?
- Quelles sont les évolutions physico-chimiques des résines au cours de l'hydratation du liant ?
- Quelles sont les propriétés des enrobés obtenus en fonction des paramètres de formulation ?

CHAPITRE II

Influence des sels de lithium sur l'hydratation des ciments sulfo-alumineux

L'état de l'art concernant l'influence des sels de lithium sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux a montré que les ions lithium sont de puissants accélérateurs.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'évaluer plus précisément l'amplitude de cet effet accélérateur en fonction de la concentration en lithium, de la nature de l'anion associé et du taux de gypse du liant.

Une revue des espèces lithiées pouvant se former en milieu cimentaire est d'abord menée. L'hydratation des ciments sulfo-alumineux est ensuite étudiée sur suspensions diluées, puis sur pâtes.

Enfin, des synthèses d'hydroxyde d'aluminium sous forme amorphe sont menées en l'absence et en présence d'ions lithium. Les résultats obtenus servent de base à une discussion sur le mode d'action du lithium sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux.

Objectifs :

- Déterminer les espèces lithiées à prendre en compte en milieu cimentaire et recenser leur constantes de formation à partir de données de la littérature.
- Détailler les différentes étapes de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en suspension dans l'eau pure puis dans une solution lithiée.
- Préciser les évolutions minéralogiques et chimiques ayant lieu au cours de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux par une solution lithiée.
- Discuter du mode d'action du lithium sur la cinétique d'hydratation des ciments sulfo-alumineux.

1. LA CHIMIE DU LITHIUM EN MILIEU CIMENTAIRE

1.1. Comportement en solution

1.1.1. Réactions acido-basiques

L'hydroxyde de lithium est une base forte, produite lors du mélange de lithium et d'eau selon la réaction 10. Ce composé existe sous deux formes : la forme anhydre de formule LiOH et la forme monohydratée de formule LiOH.H₂O.



Cette dernière forme est utilisée pour purifier l'air par réaction avec le dioxyde de carbone, formant alors du carbonate de lithium (Réaction 11).



1.1.2. Réactions de complexation

Un grand nombre de réactions de complexation peut avoir lieu avec les ions lithium, mais, pour cette étude, nous nous intéressons seulement aux complexes pouvant se former en milieu cimentaire.

Les ions lithium peuvent former un complexe avec les ions sulfate LiSO_4^- (aq), selon la réaction 12. La constante de formation de ce complexe à 25°C est celle recensée dans la base de données Chess (Sillen et Martell 1964).



1.2. Phases précipitées

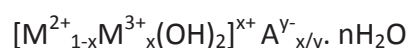
1.2.1. Aluminates de lithium

Plusieurs voies de synthèse des aluminates de lithium ont été mises en œuvre :

- intercalation de lithium (introduit sous la forme d'un sel de lithium) au sein d'un gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium (Poeppelmeier et Hwu 1987) ;
- synthèse hydrothermale à partir d'un gel d'alumine hydraté et de lithine (Nayak 1997) ;
- calcination de lithine et d'aluminate de lithium hydraté en différentes proportions et températures, permettant d'obtenir plusieurs formes d'aluminates de lithium anhydres (Poeppelmeier 1988).

1.2.1.1. Les hydroxydes doubles lamellaires de lithium et d'aluminium

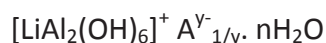
La forme hydratée courante dans la famille des aluminates de lithium est le dialuminate de lithium de stoechiométrie $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce composé appartient à une famille de matériaux très étudiée, la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Les HDL sont utilisés pour de nombreuses applications : délivreurs d'agents médicamenteux, catalyseurs, échangeurs d'anions, matériaux nanocomposites ou même adsorbants (Centi et Perathoner 2008, Khan et O'Hare 2002). La formule générale des HDL est :



où M^{2+} et M^{3+} désignent des cations métalliques bivalents et trivalents et A^{y-} l'anion de l'interfeuillelet (Evans et Slade 2006).

Il est à noter que les phases AFm sont des hydroxydes doubles lamellaires.

Le dialuminate de lithium hydraté appartient à une sous-famille des HDL, appelée Li/Al HDL, qui a comme formule générale :



Les ions lithium Li^+ se placent dans les sites octaédriques vacants du feuillet de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ où l'aluminium occupe 2/3 des sites octaédriques et A^{y-} est l'anion contenu dans l'interfeuillelet (Figure 19). Pour le composé étudié ici, l'anion contenu dans l'interfeuillelet est l'ion hydroxyde, mais des auteurs ont montré que d'autres anions ont la possibilité d'être insérés dans l'interfeuillelet : Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (Tarasov 2004, Newman et Jones 1994). Le composé contenant les ions sulfate dans l'interfeuillelet ne sera pas étudié ici car il est très difficile à obtenir par synthèse, les ions sulfate n'étant pas stables au sein de l'interfeuillelet et souvent échangés par d'autres anions présents (Tarasov 2004). Les autres anions susceptibles de s'insérer, quant à eux, sont absents dans les systèmes cimentaires étudiés.

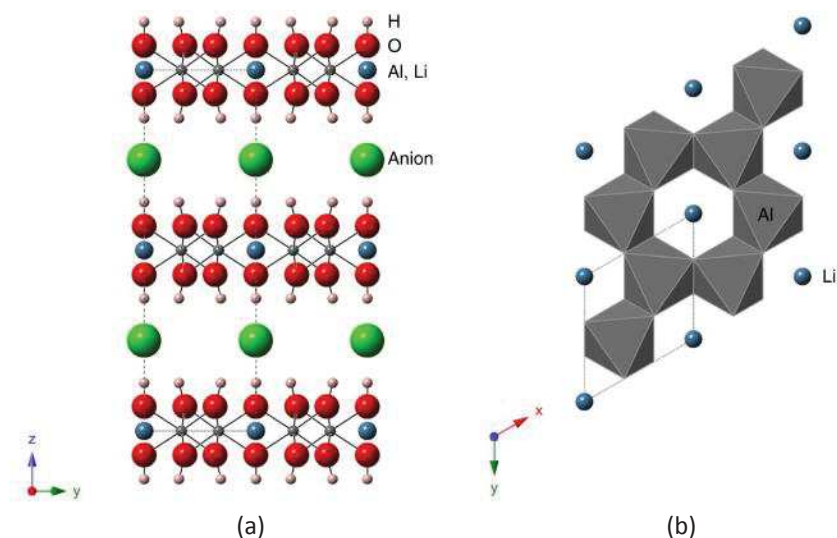
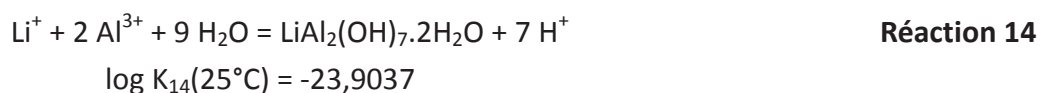
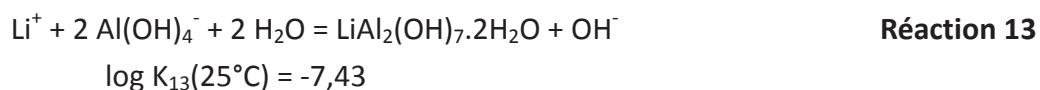


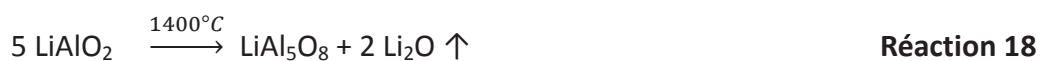
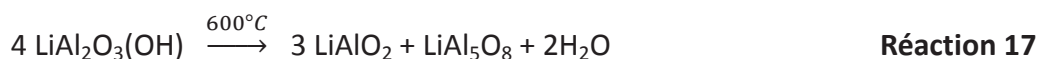
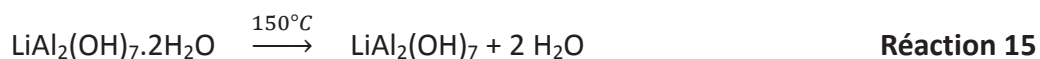
Figure 19 : Structure du Li/Al LDH selon (a) l'axe b ; (b) l'axe c (Wang 2013)

Matsuo (Matsuo 1995) a déterminé le produit de solubilité du dialuminate de lithium hydraté d'après la réaction 13. Sa constante de formation a été recalculée à partir des espèces de base du code de calcul Chess d'après la réaction 14.



1.2.1.2. Autres aluminates de lithium

D'autres aluminates de lithium ont été mis en évidence dans la bibliographie, de formule $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7$, $\text{LiAl}_2\text{O}_3(\text{OH})$, LiAl_5O_8 et LiAlO_2 . Ces composés sont obtenus lors de la déshydratation du dialuminate de lithium $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivant les réactions 15 à 18 suivantes (Nayak 1997).



La formation de ces composés se produisant à des températures élevées, ils ne seront pas pris en compte dans la base de données thermodynamique construite pour cette étude.

Un autre aluminat de lithium hydraté a été recensé dans l'état de l'art, de formule $\text{LiAl}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pour une synthèse où le rapport molaire $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est environ égal à un (Nayak 1997). Cette phase ne se formant que dans des conditions hydrothermales, elle a également été négligée dans la suite.

1.2.2. Autres phases précipitées

D'autres composés contenant du lithium sont susceptibles de précipiter.

Le lithium a une affinité avec les carbonates (Réaction 19) comme il a été vu précédemment. Le carbonate de lithium est obtenu par chauffage d'une solution d'un sel de lithium en mélange avec un carbonate de sodium ou de potassium (Bewad 1884).



Le lithium peut aussi interagir avec les ions sulfate, selon la réaction 20. Dans l'état de l'art, ce composé est obtenu par évaporation d'une solution d'acide sulfurique neutralisée par du carbonate de lithium. Ce composé a la particularité d'avoir une solubilité qui diminue lorsque la température augmente (Boopathi 2012).



1.2.3. Phase U et analogues

1.2.3.1. Etude structurale de la phase U au sodium

Dans la littérature, une phase de type AFm riche en sodium a été mise en évidence lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par une solution de borate de sodium : la phase U de stoechiométrie $4\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Chapitre I - 1.2.2.2) (Champenois 2015).

Nous avons donc synthétisé cette phase selon le protocole de Guanshu Li (Li 1994) (Encadré 1). A la fin de la synthèse, le solide est filtré sur Büchner, lavé à l'isopropanol puis séché dans une enceinte à température ambiante dont l'humidité relative est fixée à 20 % par une solution saturée d'acétate de potassium. Après une semaine, la poudre est caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 20) (Annexe A.2.1). Quant au filtrat, il est

prélevé puis acidifié à 10 % volumique par de l'acide nitrique (à 34 % massique) pour éviter sa carbonatation.

Encadré 1 : Protocole de synthèse de la phase U

- Décarbonater de l'eau déminéralisée et de la chaux ;
- Préparer une solution de 200 mL à 0,5 mol/L de soude en utilisant l'eau décarbonatée, puis y rajouter de l'aluminium métallique (0,04 mmol) ;
- Laisser sous agitation environ 1 heure, jusqu'à ce que l'aluminium soit totalement dissout ;
- Rajouter la chaux décarbonatée (0,025 mmol) ainsi que le sulfate de sodium (0,025 mmol) ;
- Fermer le flacon et laisser sous agitation 7 jours.

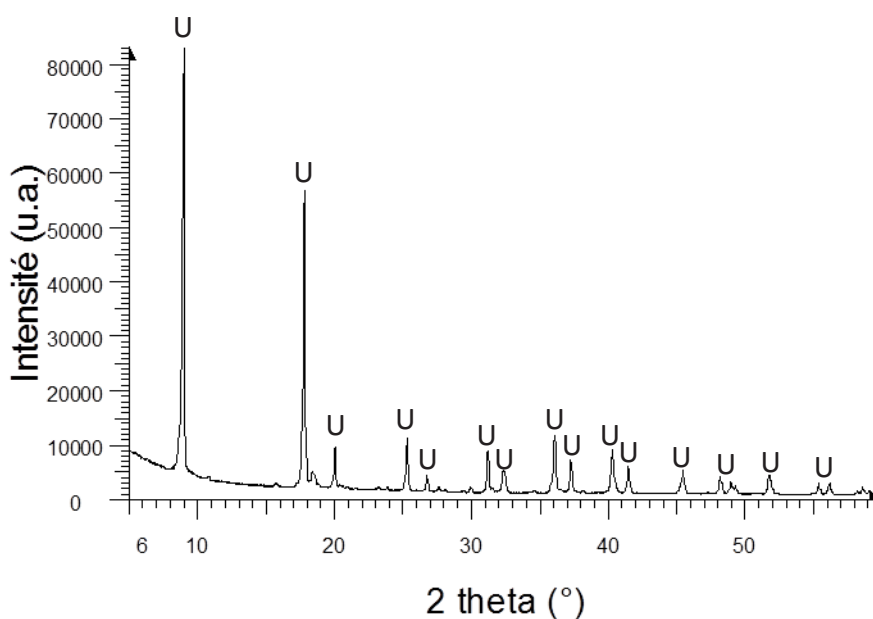


Figure 20 : Diffractogramme de la phase U au sodium (U = phase U au sodium)

Une analyse complémentaire par diffraction des rayons X au Synchrotron et son analyse Rietveld (Annexe A.2.2) (Figure 21) a permis de définir que la phase U au sodium cristallise dans le groupe d'espace R-3. Elle présente une maille rhomboédrique dont les paramètres ont été affinés : $a = 9,93485 \text{ \AA}$ et $c = 30,0566 \text{ \AA}$.

Toutefois la structure de cette phase reste encore à préciser. Le feuillet semble similaire à ceux généralement observés dans les phases de type AFm et l'interfeuillet pourrait contenir les ions sodium ainsi que les ions sulfate et des molécules d'eau.

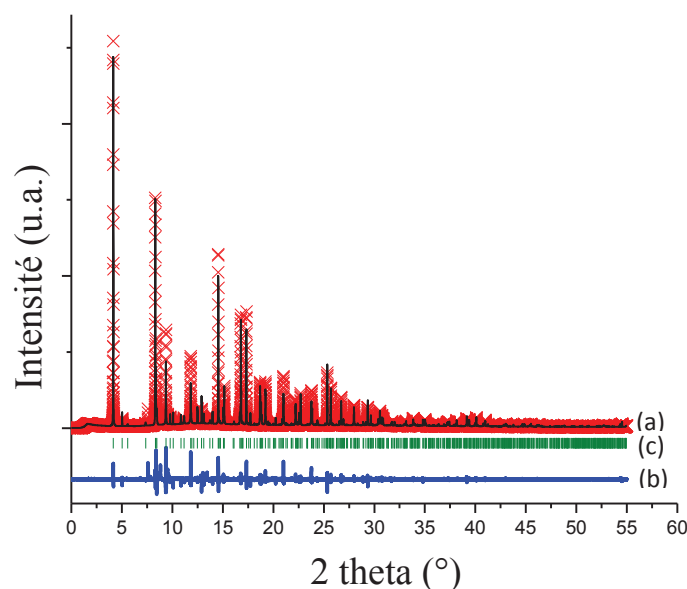


Figure 21 : Analyse Rietveld du diffractogramme de la phase U au sodium – (a) : superposition des diffractogrammes expérimental et calculé, (b) : différence entre le diffractogramme expérimental et calculé, (c) : position des pics de Bragg de la phase U au sodium

1.2.3.2. Synthèses d'analogues de la phase U

1.2.3.2.1. Données expérimentales

Le lithium appartenant aussi à la famille des alcalins, la possibilité d'obtenir un analogue de la phase U au lithium est à prendre en considération. Notons que la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux comprend également des ions potassium (concentration de l'ordre de 20 mmol/L). Se pose donc également la question de la formation d'un analogue de la phase U au potassium.

Les trois phases ont été synthétisées selon le même protocole que pour la phase U au sodium, le lithium et le potassium étant introduits sous forme, respectivement, de sulfate de lithium et de sulfate de potassium.

Les diffractogrammes obtenus (Figure 22) pour des analogues au lithium et au potassium révèlent des pics dans les mêmes régions angulaires que la phase U au sodium mais avec un décalage vers les petits angles, celui-ci étant plus important pour le lithium que pour le potassium. Il est à noter que dans le cas de l'analogue au lithium, du dialuminate de

lithium hydraté de stoechiométrie $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ précipite aussi. Nous supposons dans la suite que ces deux phases se trouvent à l'équilibre.

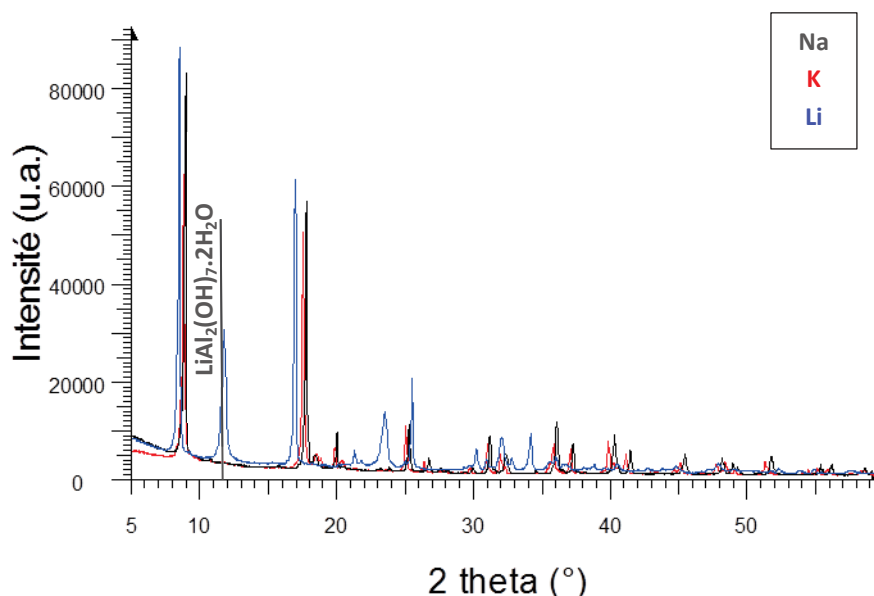


Figure 22 : Diffractogrammes de la phase U au sodium (noir) et de ses analogues au potassium (rouge) et au lithium (bleu)

Le décalage en 2θ entre les diffractogrammes des trois phases pourrait être lié aux différences de rayon ionique entre les trois alcalins (Tableau 9). En effet, si dans le cas du lithium et du potassium, la structure de la phase obtenue est la même que pour celle au sodium, l'alcalin se situerait donc dans l'interfeuillet.

Plus le rayon ionique serait faible, plus la distance interfoliaire diminuerait, et plus la raie de diffraction $\{001\}$ serait décalée vers les grands angles (d diminue).

Tableau 9 : Rayon ionique (Å) pour les trois alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ (Zhang 1991)

Ion	Li^+	Na^+	K^+
Rayon ionique (Å)	0,76	1,02	1,38

La phase U sodium et son analogue au potassium ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) ont déjà été décrites par Post (Post et Pollmann 1992). En revanche la phase U au lithium n'a jamais été mentionnée.

L'attention s'est donc portée sur la phase U au lithium afin de déterminer son produit de solubilité, et d'inclure ce composé dans la base de données chess_especes_boratees_lithiees.

La composition chimique du filtrat de la phase U au lithium a donc été analysée chimiquement par ICP-AES (Annexe A.3.2) (Tableau 10).

Tableau 10 : Concentrations du filtrat de la synthèse de la phase U au lithium obtenues par ICP-AES

mmol/L	Al	Ca	Li	S
Filtrat phase U Li	2,90	0,077	1372,28	255,39

De plus, afin d'obtenir davantage de données sur la phase U au lithium, le solide issu de la synthèse a été dissout de nouveau ($m = 0,2101$ g) en solution acide (30 mL de solution d'acide nitrique à 0,33 mol/L). Cette solution a ensuite été analysée chimiquement par ICP-AES (Tableau 11).

Tableau 11 : Analyse par ICP-AES de la solution obtenue après dissolution du solide issu de la synthèse de la phase au lithium

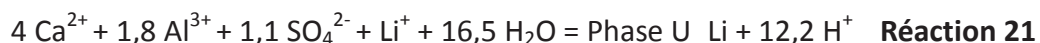
mmol/L	Al	Ca	S	Li
Phase U Li	37,77	23,52	11,03	27,67

1.2.3.2.2. Estimation du log K de la phase U au lithium

Matsuo (Matsuo 1995) a déterminé expérimentalement la constante de formation du dialuminate de lithium hydraté selon la réaction 13. Cette constante a été recalculée à partir des espèces de base du code de calcul Chess selon la réaction 14 et intégrée à la base de données (§ 1.2.1.1).

Deux hypothèses de départ ont été effectuées :

- sa stœchiométrie a été considérée comme similaire à celle de la phase U au sodium (Réaction 21) ;
- il a été supposé que les concentrations du Tableau 10 correspondent à un état d'équilibre thermodynamique.



Les données expérimentales de la synthèse de la phase U au lithium ont été utilisées comme données d'entrée pour la modélisation thermodynamique et la valeur de la constante de formation de cette phase a été ajustée pour reproduire au mieux les concentrations du filtrat lors de l'arrêt de la synthèse (Tableau 12).

Il en ressort : $\log K_{21}(25^\circ\text{C}) = -78,8 \pm 0,3$.

Il est à noter que cette valeur est proche de celle obtenue pour la constante de formation de la phase U au sodium ($\log K = -78,96$).

Tableau 12 : Comparaison des concentrations du filtrat de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess)

mmol/L	Al	Ca	Li	S
Filtrat phase U Li - ICP	2,91	0,077	1372,28	255,38
Filtrat phase U Li - Chess	0,17	0,077	1661,08	361,68

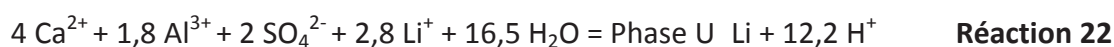
Les concentrations obtenues par simulation sont en assez bonne adéquation avec les valeurs mesurées expérimentalement, sauf dans le cas de l'aluminium.

De plus, cette simulation a permis d'estimer les quantités de solides formés (0,31318 mol/L pour le dialuminate de lithium hydraté et 0,1316 mol/L pour la phase U au lithium) et de calculer les concentrations qui devraient être théoriquement obtenues lors de la dissolution de ce solide en solution acide (Tableau 13). La comparaison des valeurs calculées à celles déterminées expérimentalement montre une très bonne adéquation pour les concentrations en calcium et aluminium, et un écart un peu plus important pour le lithium et les ions sulfate.

Tableau 13 : Comparaison des concentrations obtenues par dissolution en solution acide du solide résultant de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess)

mmol/L	Al	Ca	Li	S
Valeurs expérimentales	37,77	23,52	27,67	11,03
Valeurs calculées	37,52	23,00	19,33	6,33

La stoechiométrie de la phase U au lithium a été réajustée pour reproduire le rapport Ca/S proche de 2 observé expérimentalement (Réaction 22) et la constante associée à cette nouvelle réaction a été estimée par itérations successives de façon à simuler les concentrations expérimentales en solution à l'équilibre (Tableau 14 et Tableau 15).



$$\log K_{22} = -77,35 \pm 0,3.$$

Avec une phase U au lithium de stoechiométrie : $4\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 1,4\text{Li}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 14 : Comparaison des concentrations du filtrat de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess) après réajustement de la stoechiométrie

mmol/L	Al	Ca	Li	S
Filtrat phase U Li - ICP	2,91	0,077	1372,28	255,38
Filtrat phase U Li - Chess	0,19	0,080	1425	263

Tableau 15 : Comparaison des concentrations obtenues par dissolution en solution acide du solide résultant de la synthèse de la phase U au lithium obtenues expérimentalement (ICP) et par simulation (Chess) après réajustement de la stœchiométrie

mmol/L	Al	Ca	Li	S
Valeurs expérimentales	37,77	23,52	27,67	11,03
Valeurs calculées	37,52	23,00	29,67	11,45

1.2.3.3. Synthèses de phases U mixtes sodium/lithium

La possibilité de former une solution solide entre la phase U au sodium et celle au lithium a été étudiée. Le pourcentage de lithium a été augmenté de 0 jusqu'à 50 % (soit un pourcentage de sodium entre 100 et 50 %), afin de se rapprocher des conditions expérimentales rencontrées dans la suite de notre étude, dans lesquelles l'ion sodium est en excès par rapport à l'ion lithium.

Le protocole de synthèse est le même que celui énoncé dans l'Encadré 1. Les ions sodium et lithium ont été respectivement introduits sous forme de sulfate de sodium et de sulfate de lithium en proportions variables. Les solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X, avec ajout de silicium en tant qu'étalon interne pour recalibrer précisément les positions angulaires des diffractogrammes obtenus.

Il apparaît que (Figure 23), si elles existent, les solutions solides ne sont observées que pour des domaines de composition extrêmement limités :

- la synthèse à 50 % de lithium conduit à la précipitation d'une phase dont la raie de diffraction {001} est très proche de celle de la phase U au lithium, avec un léger décalage vers les fortes valeurs de d ;
- pour un pourcentage de sodium supérieur ou égal à 50 %, la phase obtenue présente des raies de diffraction très proches de celle de la phase U au sodium.

De plus, quel que soit le rapport Na/Li étudié, le dialuminate de lithium hydraté précipite toujours.

En conclusion, ces résultats montrent l'existence de deux composés définis, la phase U au lithium et la phase U au sodium. L'existence d'une solution solide ne peut être exclue, mais son domaine d'existence, au voisinage du pôle « phase U au lithium » est très restreint.

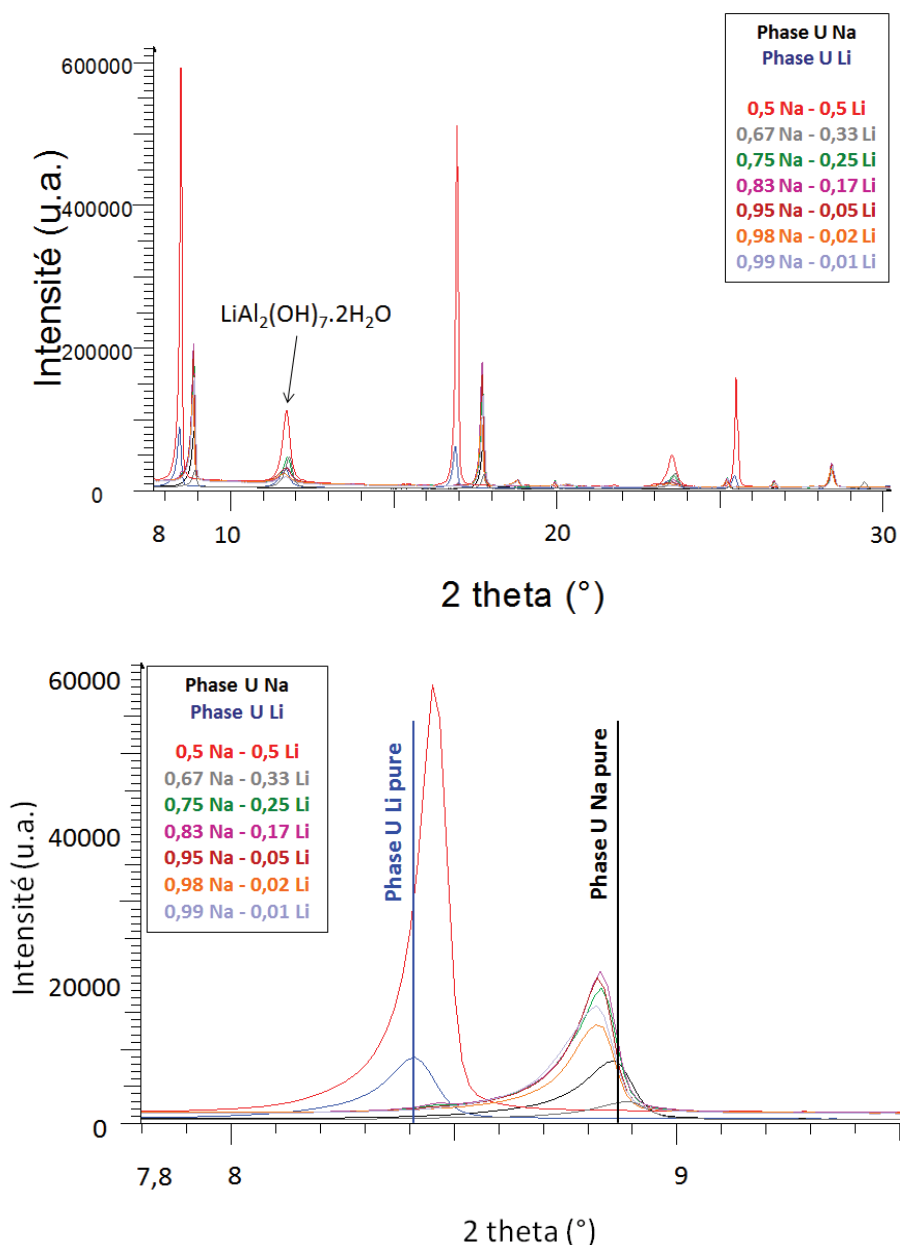


Figure 23 : Diffractogrammes des phases obtenues selon différents pourcentages de lithium et de sodium, et comparaison avec ceux de la phase U au sodium et de son analogue au lithium

Un affinement Le Bail a pu être effectué sur ces phases, en calculant alors le volume associés pour chaque synthèse. Il en ressort que le volume de maille de la phase U au lithium ($4005,216 \pm 0,535 \text{ \AA}^3$) est pratiquement le double de celui de la phase U au sodium ($2568,863 \pm 0,164 \text{ \AA}^3$). Les paramètres de maille a et c de la phase U au lithium ($a = 11,974 \text{ \AA}$ et $c = 32,254 \text{ \AA}$) sont plus élevés que ceux de la phase U au sodium ($a = 9,936 \text{ \AA}$ et $c = 30,044 \text{ \AA}$). Des différences structurales existent donc entre ces deux composés au niveau de l'interfeuillet mais aussi au niveau du feuillet lui-même.

La différence de stoechiométrie remarquée entre la phase U au sodium et celle au lithium peut être à l'origine de ce changement de volume de maille.

1.3. Récapitulatif des espèces lithiées

Le Tableau 16 récapitule les espèces lithiées aqueuses et minérales recensées pour cette étude ainsi que leur constante de formation à 25°C. Celles-ci sont ajoutées à la base de données chess_especes_boratees_lithiees (Annexe B).

Tableau 16 : Nature et constante de formation à 25°C des espèces lithiées aqueuses et minérales susceptibles de se former en milieu cimentaire

Espèce aqueuse	Réaction de formation	log K à 25°C
LiSO_4^-	$\text{Li}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{LiSO}_4^-_{(\text{aq})}$	0,77
Espèces minérales	Réaction de formation	log K à 25°C
Li_2CO_3	$2 \text{Li}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+$	-7,875
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{Li}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0438
$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}^+ + 2 \text{Al}^{3+} + 9 \text{H}_2\text{O} = \text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 7 \text{H}^+$	-24,34
Phase U_Li	$4 \text{Ca}^{2+} + 1,8 \text{Al}^{3+} + 2,8 \text{Li}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 16,5 \text{H}_2\text{O} = \text{Phase U_Li} + 12,2 \text{H}^+$	-77,35

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS SULFO-ALUMINEUX

2.1. Matériaux utilisés et préparation des échantillons

2.1.1. Clinker sulfo-alumineux

Un clinker avec une forte teneur en ye'elinite a été choisi afin que l'hydratation du ciment produise un maximum de phases AFt et AFm. Ceci correspond aux clinkers sulfo-alumineux bélitiques riches en ye'elinite.

Le clinker utilisé dans cette thèse est le KTS 100 de Belitex. Ses compositions chimique et minéralogique moyennes ont été déterminées respectivement par fluorescence X et affinement Rietveld (Tableau 17).

La granularité du clinker influant fortement sur sa vitesse d'hydratation, sa distribution granulaire a été déterminée par granulométrie laser. Trois modes sont observés pour des diamètres de 0,31 μm , 7,7 μm et 31 μm (Figure 24). La surface spécifique du clinker de 1,3 m^2/g , mesurée par BET à l'azote, est similaire à celle d'un clinker Portland.

Tableau 17 : Composition chimique et minéralogique du clinker KTS 100 de Belitex

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZnO	Cl ⁻	LOI
Wt%	5.44	38.53	1.19	41.98	1.47	1.64	0.01	0.17	0.03	0.09	0.03	0.14	8.83	0.01	0.03	0.41
Minerals	C ₄ A ₃ \bar{S}		C ₂ S		C ₁₂ A ₇		CT		Periclase		C \bar{S}		Quartz		Others ^a	
wt%	68.5		15.9		9.5		2.9		1.5		0.5		0.5		2.4	

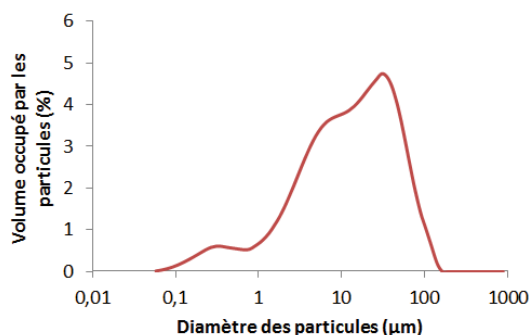


Figure 24 : Distribution granulométrique et surface BET du clinker sulfo-alumineux KTS 100 de Belitex

2.1.2. Gypse

Pour fabriquer le ciment sulfo-alumineux, le clinker est mélangé à du sulfate de calcium. Dans la littérature, les études portent indifféremment sur des mélanges avec du gypse ou avec de l'anhydrite. Si l'anhydrite n'est pas calcinée à haute température, son hydratation est rapide et conduit à un dégagement de chaleur important. Le clinker sulfo-alumineux ayant lui-même la propriété d'avoir une forte chaleur d'hydratation, le choix s'est porté pour cette étude sur l'utilisation de gypse afin de limiter le dégagement de chaleur. Il s'agit de gypse recristallisé (Prolabo Normapur) de pureté 99 ± 1 %. Les impuretés possibles sont des métaux lourds et du fer (en quantité inférieure à 20 ppm) ainsi que du chlore (moins de 100 ppm). La granularité du gypse influant aussi sur la réactivité, sa distribution granulaire a été déterminée par granulométrie laser. Deux modes sont observés pour des diamètres de 0,9 µm et 26 µm (Figure 25). La surface spécifique du gypse, mesurée par BET à l'azote, est de 0,4 m²/g. Celle-ci est plus faible que celle du clinker, qui contient plus de fines particules, mais les distributions granulaires restent proches.

Les teneurs en gypse retenues pour l'étude sont de 0 et 10 % par rapport à la masse du ciment (clinker + gypse). Les gypsages plus élevés n'ont pas été étudiés car ils sont peu recommandés en présence d'ions borate (Champenois 2012) : la cinétique d'hydratation du liant est fortement retardée et le matériau à long terme est expansif.

Le gypse est mélangé au clinker par agitation au Turbula pendant 2 minutes.

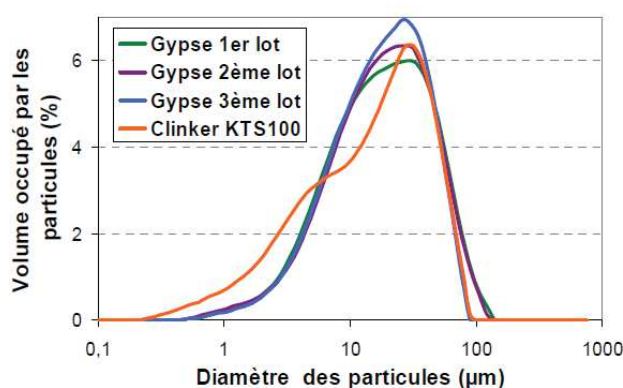


Figure 25 : Distribution granulométrique du gypse comparée à celle du clinker

2.1.3. Additions d'espèces chimiques

Lors des essais réalisés, d'autres produits chimiques ont été utilisés pour simuler le déchet à conditionner. Le lithium a été ajouté sous forme d'hydroxyde de lithium monohydraté (Alfa Aesar ACS - 98 % minimum et teneur en carbonates inférieure à 2 %) afin de ne pas introduire d'autres anions que les ions hydroxyde en solution. Enfin, pour comparer l'effet du contre-ion associé au lithium, des essais ont été réalisés avec du nitrate de lithium (Prolabo Chemicals, VWR - minimum 99 %), du nitrate de sodium (Prolabo Chemicals, VWR - minimum 99 %) et de l'hydroxyde de sodium (AnalaR Normapur, VWR - minimum 99 %).

2.1.4. Elaboration des échantillons

2.1.4.1. Suspensions

L'augmentation du rapport liquide/ciment (L/C) ralentit l'hydratation, ce qui facilite l'étude des systèmes très rapides. Pour ces essais, le rapport massique L/C est fixé à 10. L'eau ou la solution de sel de lithium est maintenue sous agitation magnétique pendant quelques minutes dans un réacteur thermostaté jusqu'à l'atteinte de la température de consigne de 25°C, puis le ciment est ajouté à la solution en agitation.

2.1.4.2. Pâtes

L'étude de l'influence du rapport massique liquide/ciment (L/C) ne fait pas partie des objectifs de cette thèse. Par conséquent, un rapport L/C unique, permettant d'avoir une ouvrabilité correcte et évitant la sédimentation des pâtes, a été choisi. Le rapport L/C minimal nécessaire à l'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux augmente avec la quantité de gypse. Théoriquement, d'après Berger (Berger 2009), un rapport L/C = 0,6 est suffisant pour permettre l'hydratation totale des phases anhydres en présence de 35 % de

gypse. Les teneurs en gypse retenues pour cette étude étant au maximum de 10 %, ce rapport excède donc la demande chimique en eau du ciment.

Les pâtes de ciment sont obtenues par mélange pendant cinq minutes du ciment et de la solution introduits dans un rapport L/C de 0,6. Un malaxeur normalisé de laboratoire (EN 196-1) est utilisé. Le malaxage est réalisé pendant 3 minutes à vitesse lente, puis pendant 2 minutes à vitesse rapide.

2.2. Méthodes expérimentales

2.2.1. Conductimétrie

L'hydratation d'un ciment est un processus qui implique le passage d'ions en solution, puis leur précipitation. La mesure de la conductivité ionique de la solution interstitielle peut donc être un bon moyen expérimental pour suivre l'hydratation. D'après Bier (Bier 1993), l'incertitude des mesures est de 1 à 2 %, ce qui reste faible. De plus, la conductimétrie est une méthode rapide, simple à mettre en œuvre et bien répétable. Les mesures sont souvent effectuées sur des suspensions de ciment avec un rapport eau/ciment relativement élevé (de 5 à 20 généralement) afin que l'hydratation du ciment ne s'accompagne pas d'un durcissement de la pâte et d'une chute de mobilité des espèces en solution. Ainsi, il est possible de suivre toute l'hydratation (Otroj 2010, Damidot 2006, Cheung 2011). Mais ces essais peuvent aussi avoir lieu sur pâte jusqu'à la prise de celle-ci. Dans ce cas, la conductivité devient pratiquement nulle après la prise du fait de la chute de mobilité des ions en solution.

Pour cette étude, les mesures sont effectuées en suspension à l'aide d'un conductimètre CAD. La cellule en plexiglas d'un volume de 150 mL (Figure 26), est thermostatée à 25°C, fermée pour éviter la carbonatation et l'évaporation, et maintenue sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéité du système durant toute l'expérience.

La mesure de la conductivité est assurée par la présence d'électrodes annulaires en acier inoxydable, aux bornes desquelles un courant alternatif est appliqué afin d'éviter leur polarisation. Le suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps permet l'application de la loi d'Ohm. La collecte des données est assurée par la connexion de ces électrodes au conductimètre CAD, piloté avec le logiciel Multicad. Un étalonnage préalable de la cellule est effectué à l'aide d'une solution étalon de chlorure de potassium de conductivité égale à 12,888 mS/cm à 25°C.

Le suivi de l'hydratation par conductimétrie permet d'étudier :

- les différentes périodes de l'hydratation du ciment et les phénomènes associés (Bier 1993, Parr 2004, Damidot 1996) ;
- l'effet de l'ajout d'additifs sur l'hydratation du ciment (accélération, retard) (Bier 1995, Otroj 2010, Damidot 1996, Cheung 2011) ;
- l'effet de la température sur l'hydratation du ciment (Damidot 1997, Heikal 2005) en travaillant à différentes températures de thermostatisation.

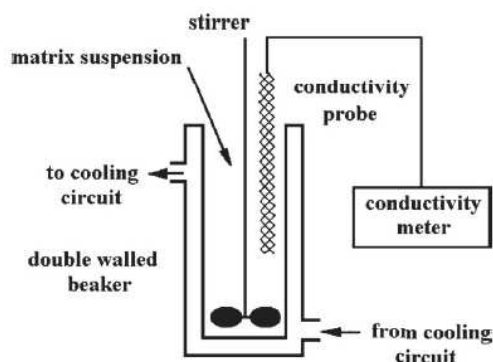


Figure 26 : Principe d'une cellule de conductimétrie (Otroj 2010)

2.2.2. Arrêts d'hydratation

Pour déterminer l'évolution de la minéralogie des pâtes de ciment au cours de l'hydratation, des arrêts d'hydratation sont effectués. L'eau libre contenue dans les échantillons doit donc être totalement enlevée. Dans le cas des pâtes de ciment sulfo-alumineux, il faut prendre en compte la dégradation de l'ettringite pour des températures relativement peu élevées et/ou quand la pression de vapeur d'eau est très basse (Berger 2009).

La technique de déplacement de solvant a été retenue. Les pâtes de ciment sont préparées d'après le protocole décrit précédemment, puis transvasées dans des flacons en polypropylène étanches contenant chacun 20 mL de pâte. Ces petites quantités permettent de négliger l'autoéchauffement du matériau, qui est ici limité.

À échéances fixées, les pâtes de ciment sont broyées grossièrement, rincées avec de l'isopropanol puis séchées dans une enceinte à température ambiante et à humidité relative d'environ 20 % (contrôlée par une solution saturée d'acétate de potassium) pendant une semaine avant analyse de la poudre (Berger 2009) par thermogravimétrie (ATG) (Annexe A.2.3) et diffraction des rayons X (DRX) (Annexe A.2.1). Des analyses par RMN du solide de l'aluminium et du lithium (Annexe A.2.4) peuvent aussi être menées afin d'apporter des informations supplémentaires sur la spéciation de ces deux éléments dans la pâte de ciment.

L'extraction de la solution interstitielle des pâtes de ciment et son analyse permettent de connaître l'évolution des concentrations ioniques et du pH au cours de l'hydratation. Un échantillon de pâte de ciment d'environ 20 grammes est démoulé, placé dans un module d'extraction puis soumis à une pression () à l'aide d'une presse manuelle de laboratoire (Figure 27). Le pH de la solution interstitielle extraite est mesuré à l'aide d'une électrode haute alcalinité (Annexe A.3.1) puis la solution est acidifiée à 10 % volumique par de l'acide nitrique 34 % pour éviter sa carbonatation et conservée à 5°C jusqu'à analyse par ICP-AES (Annexe A.3.2).



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

3. ETUDE DE L'INFLUENCE DU LITHIUM SUR L'HYDRATATION DE SUSPENSIONS CIMENTAIRES

3.1. Etude de l'hydratation d'une suspension cimentaire

L'hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 10$), par de l'eau pure puis par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L, a été suivie par mesure de la conductivité électrique en fonction du temps. Deux dosages en gypse du ciment ont été comparés : 0 et 10 %. Des arrêts d'hydratation ont été effectués à des temps caractéristiques afin d'expliciter l'origine de ces différentes étapes de l'hydratation.

3.1.1. Hydratation d'un liant avec 10 % de gypse

3.1.1.1. Hydratation dans l'eau pure

Comme pour les ciments alumineux (Damidot 1996, Parr 2004), le processus d'hydratation de la suspension de ciment sulfo-alumineux peut être divisé en quatre grandes étapes (Figure 28) :

- Etape I : début de dissolution des anhydres. La conductivité augmente jusqu'à la saturation (voire la sursaturation) de la solution par rapport aux hydrates.
- Etape II : période d'induction ou période d'inertie thermique. La conductivité est pratiquement constante, ce qui indique des vitesses de dissolution et de précipitation similaires caractéristiques d'un régime pseudo-stationnaire. C'est principalement la période de germination des hydrates, qui restent peu abondants et sont constitués d'ettringite, d'un peu de monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'hydroxyde d'aluminium (Figure 29). Du gypse est toujours détecté.
- Etape III : période d'accélération de l'hydratation. Elle démarre par une diminution de la conductivité résultant d'un épuisement des sulfates en solution. Les analyses minéralogiques et chimiques confirment la consommation pratiquement totale du gypse à l'échéance de 2h15 (Figure 28 - Figure 29). Une nouvelle augmentation de la conductivité est ensuite observée, témoignant d'une accélération de la dissolution des phases anhydres. La conductivité atteint un maximum avant de se stabiliser. Les principaux hydrates formés sont alors le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'hydroxyde d'aluminium.

- **Etape IV** : période de décélération. Les réactions de dissolution et de précipitation continuent, mais avec une vitesse plus lente. L'hydratation est alors contrôlée par la diffusion au travers des couches d'hydrates formées à la surface des grains anhydres. La conductivité diminue lentement au cours du temps.

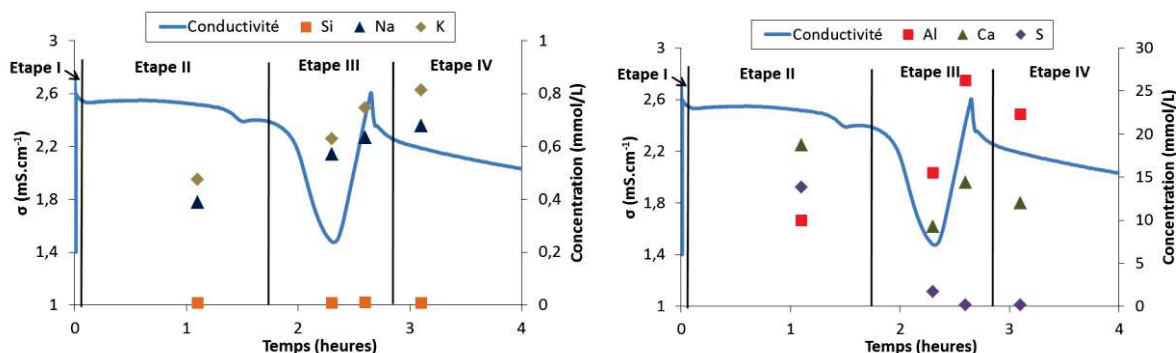


Figure 28 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations ioniques d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par de l'eau pure

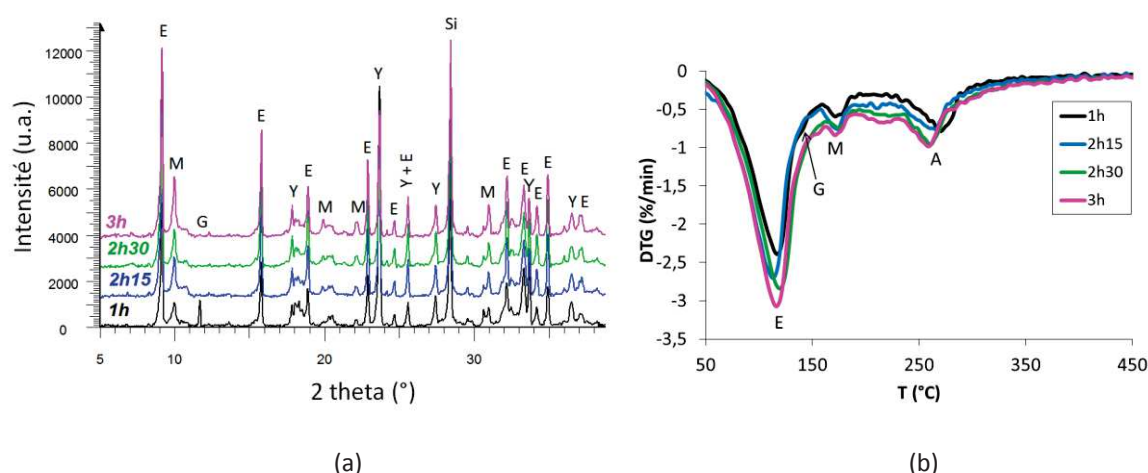


Figure 29 : Diffractogrammes (a) et thermogrammes (b) de la fraction solide d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par de l'eau pure
(Y = ye'elimite, E = ettringite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, G = gypse, A = hydroxyde d'aluminium, Si = silicium – étalon interne)

Le pH de la solution (Figure 30) augmente progressivement pendant la période d'accélération de l'hydratation, puis se stabilise pendant la période de décélération de l'hydratation. Cette observation est en accord avec la littérature (Winnefeld et Lothenbach 2010), le pH de la solution interstitielle augmentant d'une unité environ lors de l'épuisement du gypse.

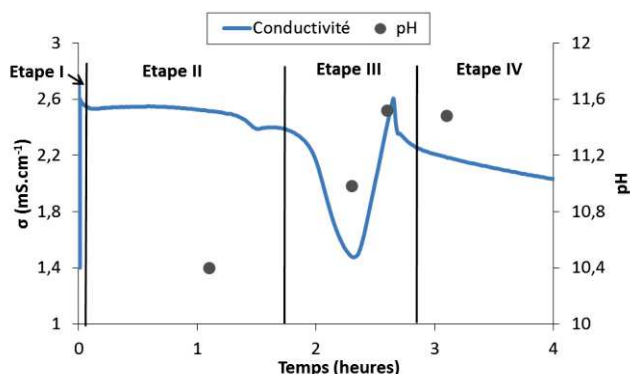


Figure 30 : Evolution du pH d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par de l'eau pure

3.1.1.2. Hydratation dans une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L

Les quatre mêmes étapes sont observées lors de l'hydratation d'une suspension cimentaire par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L, avec les mêmes variations de concentration des éléments chimiques (Figure 31). Seule la cinétique d'hydratation change :

- l'accélération de l'hydratation (début de l'étape III) se produit après 30 minutes au lieu de 1h45 pour la référence à l'eau pure. Par contre la durée de cette étape est similaire pour les deux systèmes (environ 0,70 heure) ;
- le passage en régime de décélération (début de l'étape IV) est observé après 1h45 contre 2h50 pour la référence ;
- l'épuisement des sulfates de la solution est noté dès 50 minutes, au lieu de 2h40 pour la référence.

La concentration en lithium initiale dans la solution de gâchage est de 1 mmol/L, et l'analyse chimique effectuée sur la solution montre que les ions lithium sont déjà consommés pendant l'étape II correspondant à la période d'inertie thermique. Des fluctuations de la concentration en lithium peuvent être remarquées mais elles sont dues à l'incertitude de la mesure par ICP-AES (0,1 mmol/L).

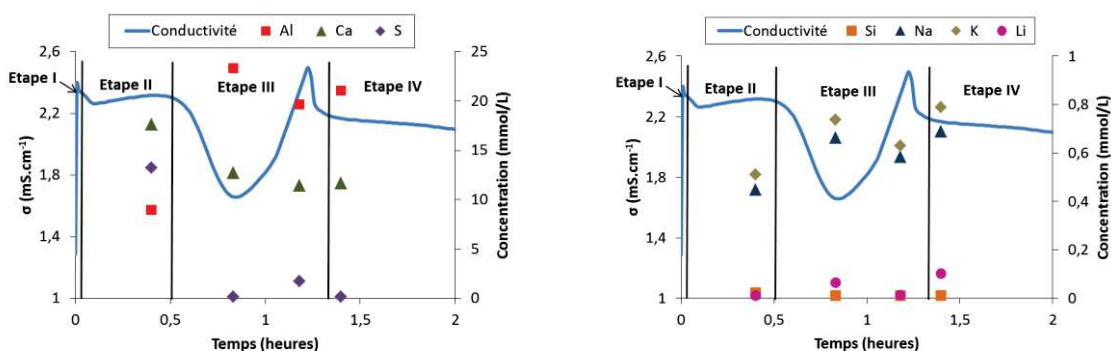


Figure 31 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations ioniques d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L

Les analyses effectuées sur le solide montrent que les phases hydratées sont identiques à celles formées lors d'une suspension de ciment sulfo-alumineux hydratée par de l'eau pure (Figure 32) : ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté et hydroxyde d'aluminium. L'ajout de lithium ne semble donc pas avoir d'influence sur la nature des produits d'hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux.

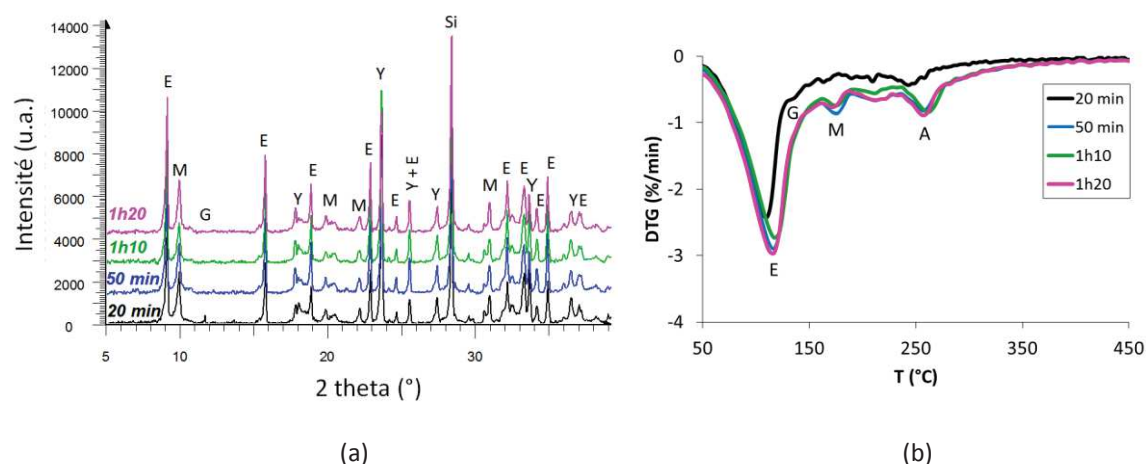


Figure 32 : Diffractogrammes (a) et thermogrammes (b) de la fraction solide d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L (Y = ye'elimite, E = ettringite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, G = gypse, A = hydroxyde d'aluminium, Si = silicium – étalon interne)

L'évolution du pH montre les mêmes variations que dans le cas d'une hydratation par de l'eau pure (Figure 33).

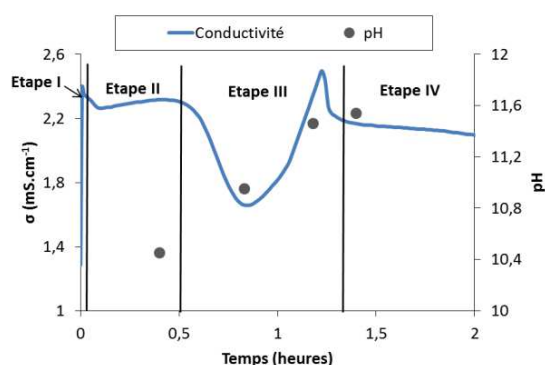


Figure 33 : Evolution du pH d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L

3.1.2. Hydratation d'un liant exempt de gypse

Les mêmes essais ont été effectués avec un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse. Seule l'évolution d'une suspension cimentaire par une solution d'hydroxyde de lithium (1 mmol/L) est présentée dans la suite, l'ajout d'ions lithium n'ayant qu'un effet accélérateur sur l'hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux.

A nouveau, les 4 mêmes étapes (Figure 34) sont distinguées au cours de l'hydratation :

- Etape I : début de dissolution des anhydres, d'où l'augmentation de conductivité jusqu'à ce que la composition de la solution soit saturée (voire sursaturée) par rapport aux hydrates.
- Etape II : période d'inertie thermique. On note pendant cette deuxième période la précipitation des sulfates résultant de la dissolution de la faible quantité d'anhydrite présente dans le clinker. Cette précipitation est associée à une première diminution de la conductivité. Celle-ci augmente ensuite, traduisant une nouvelle dissolution des anhydres. Deux pics de conductivité sont ensuite observés, avant l'atteinte d'un plateau caractéristique d'un état pseudo-stationnaire dans lequel le rapport des vitesses de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates est approximativement constant. Les hydrates précipités pendant cette période sont peu abondants et constitués d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'hydroxyde d'aluminium (Figure 35).
- Etape III : période d'accélération de l'hydratation. Cette période est associée à une précipitation massive de monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'hydroxyde d'aluminium. Une diminution de la conductivité est observée, la vitesse de précipitation des hydrates devenant plus rapide que la vitesse de dissolution des anhydres.
- Etape IV : période de décélération, comme celle observée lors du gâchage en présence de 10 % de gypse.

Le Tableau 18 compare les temps caractéristiques des différentes étapes selon que le clinker est hydraté par de l'eau pure ou par une solution d'hydroxyde de lithium. Comme précédemment avec un liant gypsé, le lithium accélère l'hydratation par diminution de la durée de la période d'inertie thermique (Etape II) mais n'a pas d'influence sur la durée de la période d'accélération de l'hydratation (Etape III).

Tableau 18 : Comparaison des temps caractéristiques de l'hydratation de suspensions de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) sans gypse par de l'eau pure et par une solution lithiée à 1 mmol/L

Temps caractéristiques (heures)	Hydratation par de l'eau pure	Hydratation par une solution lithiée à 1 mmol/L
Durée étape II	2,3	0,8
Durée étape III	0,5	0,5

L'évolution de la concentration en lithium diffère du cas précédent (hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L). En effet, en l'absence de gypse, le lithium reste à sa concentration initiale de 1 mmol/L pendant toute l'étape II, soit pendant la période d'inertie thermique, et n'est que partiellement consommé à hauteur de 70 % pendant l'étape III (accélération de l'hydratation) (Figure 34).

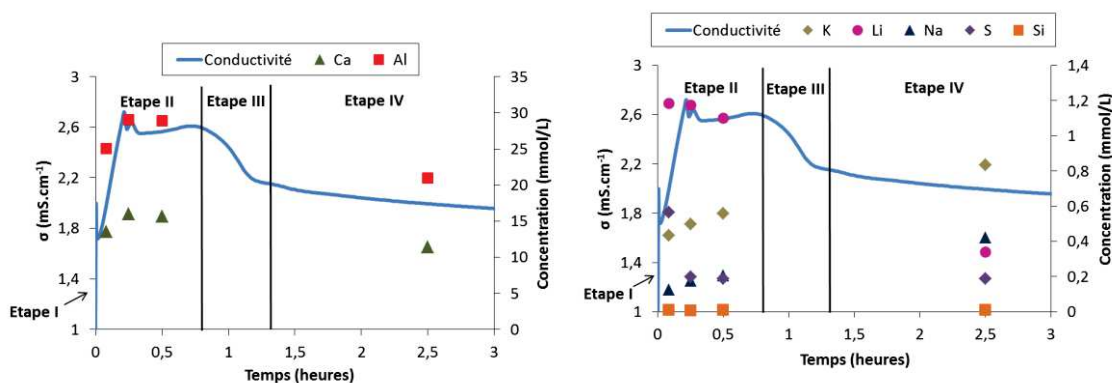


Figure 34 : Evolution de la conductivité électrique et des concentrations ioniques d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L

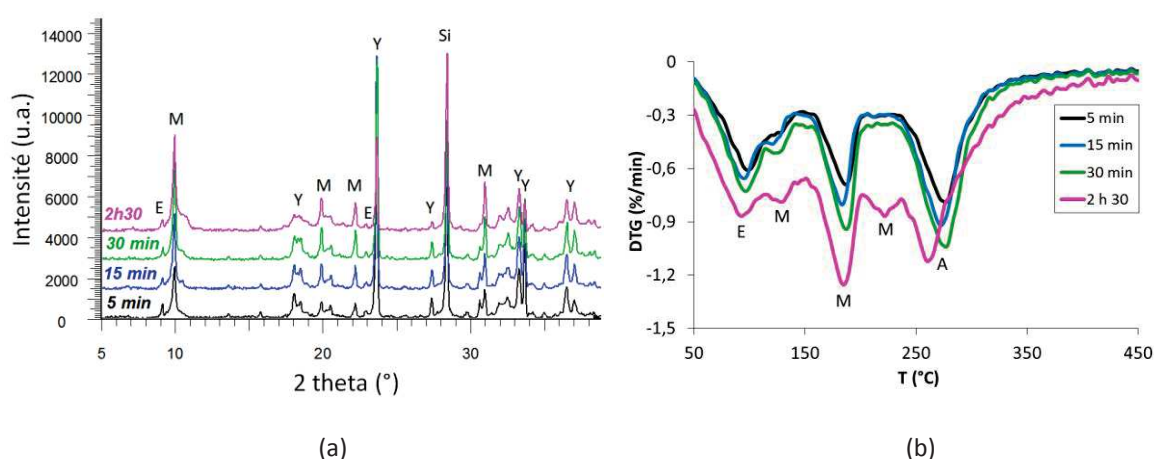


Figure 35 : Diffractogrammes (a) et thermogrammes (b) de la fraction solide d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L (Y = ye'elimite, E = ettringite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, A = hydroxyde d'aluminium, Si = silicium – étalon interne)

Le pH ne varie que très peu au cours de l'hydratation (Figure 36). Il augmente de 11,4 à 11,6 au début de la période d'inertie thermique puis n'évolue plus. Il peut être remarqué que la valeur du pH de la solution d'une suspension de ciment sulfo-alumineux non gypsé est la même que celle obtenue avec un liant gypsé, une fois le gypse épuisé.

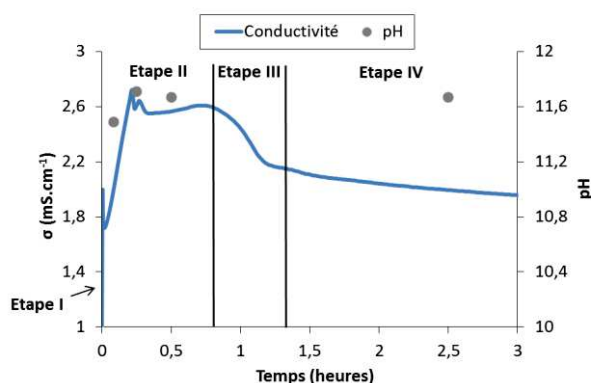


Figure 36 : Evolution du pH d'une suspension de ciment sulfo-alumineux (L/C = 10) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L

Afin de préciser l'origine du double pic de conductivité observé pendant la période d'inertie thermique (Etape II), une expérience complémentaire a été menée avec un clinker exempt de mayenite produit par la société Vicat. Il présente la composition massique suivante : 70 % de $C_4A_3\check{S}$, 22 % de C_2S et 13 % d'autres phases anhydres (C_2AS , C_3FT et $C\check{S}$). La Figure 37-a compare les diffractogrammes du clinker Vicat et du clinker Belitex utilisé dans cette étude. L'absence de raie à $2\theta = 33,5^\circ$ sur le diffractogramme du clinker Vicat confirme que celui-ci ne contient pas de mayenite.

Le double pic de conductivité n'est plus détecté pendant la période d'inertie thermique (Figure 37-b). Il pourrait donc être lié à l'hydratation de la mayenite, phase connue pour sa grande réactivité.

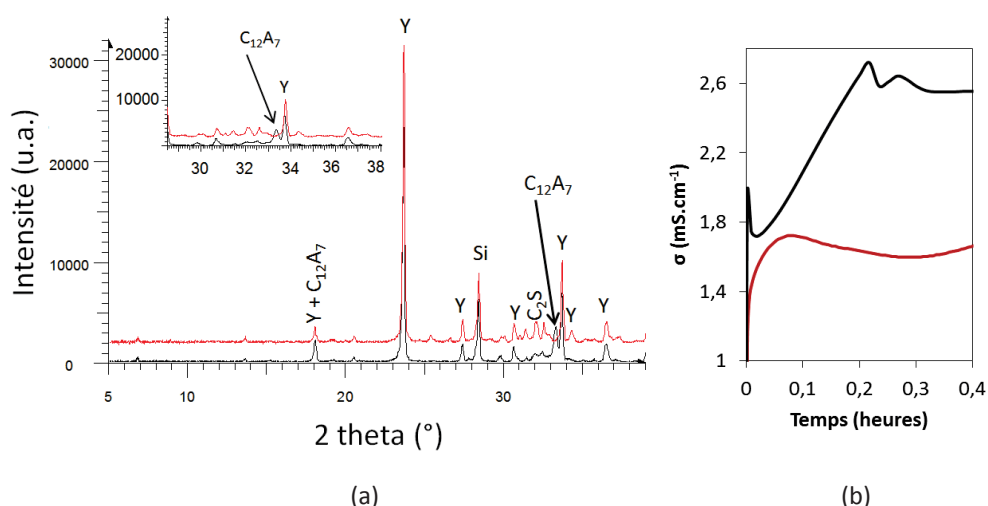


Figure 37 : Comparaison (a) des diffractogrammes des clinkers sulfo-alumineux Belitex (noir) et Vicat (rouge), (b) de la conductivité électrique d'une suspension de ciment ($L/C = 10$) préparée à partir des clinkers Belitex (noir) et Vicat (rouge) et d'une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mmol/L

Les expériences réalisées ont permis de montrer que l'ajout d'hydroxyde de lithium à la solution de gâchage accélère l'hydratation des ciments sulfo-alumineux pour les deux teneurs en gypse étudiées (0 et 10 % de gypse). Il est maintenant nécessaire de préciser les rôles respectifs des ions lithium et hydroxyde dans ce phénomène d'accélération.

3.2. Influence du lithium et de son contre-ion

Afin de préciser les rôles respectifs de l'ion lithium et de son contre-ion sur l'accélération de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux, différents électrolytes ont été testés : des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH), de nitrate de sodium (NaNO_3), d'hydroxyde de lithium monohydraté ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de nitrate de lithium (LiNO_3) à des concentrations de 0,01 et 0,1 mmol/g de clinker. Un témoin gâché à l'eau sert de référence.

La technique utilisée est la conductimétrie sur suspension ($L/C = 10$) pour des systèmes avec 0 et 10 % de gypse. Le temps pour lequel l'hydratation s'accélère (début de l'étape III) est mesuré pour chacune des suspensions étudiées, et les valeurs obtenues sont comparées pour les différents systèmes.

Pour des concentrations identiques, les solutions d'hydroxyde de lithium et d'hydroxyde de sodium ont la même valeur de pH, ceux-ci étant deux bases fortes. Les différences remarquées sont donc dues à la différence de réactivité de l'ion sodium et de l'ion lithium. Pour les deux concentrations étudiées, il apparaît que l'accélération de

l'hydratation se produit plus rapidement avec la solution d'hydroxyde de lithium qu'avec la solution d'hydroxyde de sodium (Figure 38).

De plus, toujours pour des concentrations identiques, une comparaison est effectuée entre des solutions d'hydroxyde de lithium et de nitrate de lithium, ce dernier sel contenant du lithium mais conduisant à une valeur de pH proche de la neutralité. L'accélération de l'hydratation se produit pour des temps similaires avec les deux électrolytes, temps très inférieurs à celui observé avec le témoin gâché à l'eau (Figure 38). Ainsi, ces deux sels ayant le même cation mais différant par l'anion, il peut être conclu que l'effet accélérateur est dû à l'ion lithium. Ce résultat est valable que le ciment comporte 0 ou 10 % de gypse.

Enfin, il est à noter que la différence de pH initial n'a que peu d'influence sur la cinétique d'hydratation : les résultats obtenus en présence de nitrate de sodium et d'hydroxyde de sodium sont proches, de même que ceux obtenus en présence d'hydroxyde de sodium et d'eau.

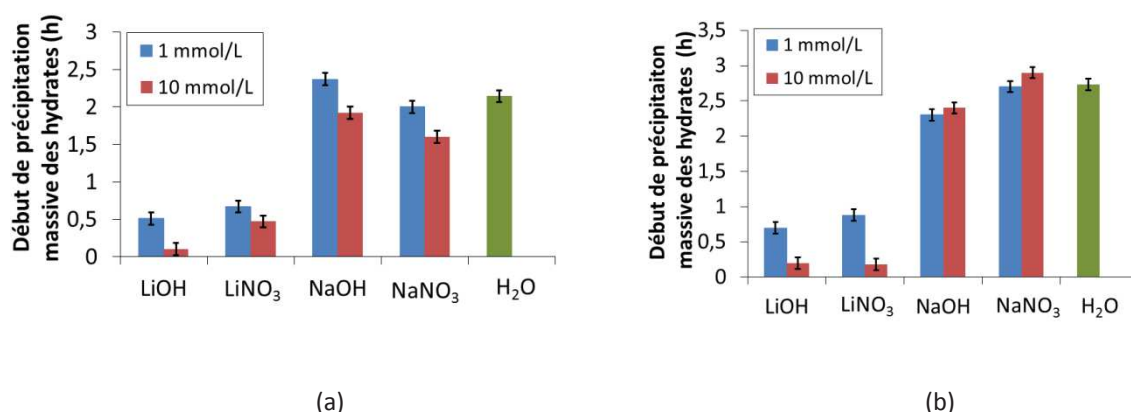


Figure 38 : Comparaison du temps de début de précipitation massive des hydrates pour des suspensions de ciment sulfo-alumineux hydratées par plusieurs électrolytes (a) avec 10 % de gypse, (b) sans gypse

En conclusion, l'ion lithium a le même effet sur la cinétique d'hydratation des ciments sulfo-alumineux que sur celle des ciments alumineux. Il accélère l'hydratation en réduisant la durée de la période d'inertie thermique. En revanche, la durée de la période d'accélération de l'hydratation (Etape III) n'est pas affectée par la présence de lithium (Tableau 18 – Figure 28 - Figure 29).

Il est donc maintenant intéressant d'étudier l'influence de la concentration en lithium sur l'accélération de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux.

3.3. Influence de la concentration en lithium

De façon à déterminer l'influence de la concentration en lithium sur l'accélération de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux, la concentration en hydroxyde de lithium de la suspension cimentaire a été progressivement augmentée de 0,0025 à 0,1 mmol de lithium/g de clinker, ce dernier comportant 0 ou 10 % de gypse.

La Figure 39 présente le temps auquel l'hydratation s'accélère en fonction du rapport Lithium/Clinker (Li/C).

Pour des teneurs en lithium inférieures à 0,03 mmol Li /g de clinker, l'augmentation de la concentration en lithium diminue la durée de la période d'inertie thermique. Pour des concentrations supérieures à 0,03 mmol Li/g de clinker, un plateau est observé : l'augmentation de la concentration en lithium n'a plus d'influence notable sur la durée de la période d'inertie thermique. Le même comportement est observé pour les systèmes avec 0 et 10 % de gypse.

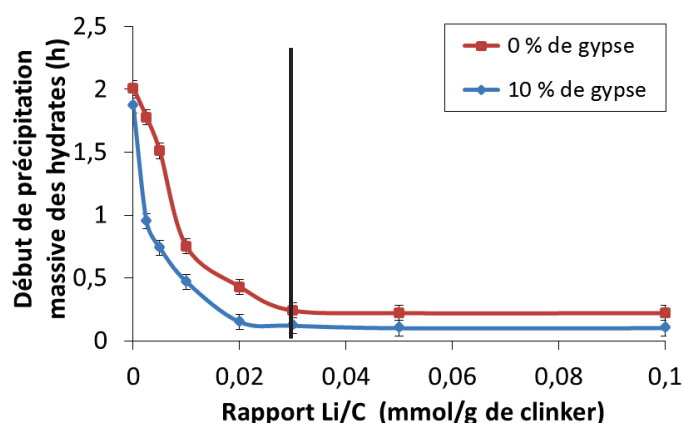


Figure 39 : Influence de la concentration en lithium (ajouté sous la forme d'hydroxyde de lithium) sur l'accélération de l'hydratation d'une suspension de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 10$) avec 10 et 0 % de gypse

$n_{Li} < 0,03$ mmol/g de clinker : Accélération de l'hydratation
 $n_{Li} > 0,03$ mmol/g de clinker : Effet plateau

Après une première approche sur suspensions cimentaires, nous abordons dans la suite l'étude de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux en présence d'hydroxyde de lithium.

4. ETUDE DE L'HYDRATATION DE PÂTES DE CIMENT SULFO-ALUMINEUX EN PRESENCE D'IONS LITHIUM

4.1. Etude de l'hydratation au très jeune âge

Pour étudier les premiers stades de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux en présence d'hydroxyde de lithium, des arrêts d'hydratation avec extraction de solution interstitielle ont été effectués sur des échantillons âgés de quelques minutes à trois heures. La concentration en lithium choisie est 0,03 mmol/g de clinker, ce qui correspond au début du plateau de la courbe présentée en Figure 39.

4.1.1. Hydratation d'un liant avec 10 % de gypse

Les analyses par diffraction des rayons X (Figure 41) effectuées sur les pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$ - $Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) montrent que du gypse est encore présent après 15 minutes d'hydratation mais en faible quantité, et qu'il est totalement consommé après 30 minutes d'hydratation. De l'ettringite et des traces de monosulfoaluminate de calcium hydraté ont déjà précipité à la première échéance de 15 minutes. De l'hydroxyde d'aluminium est aussi détecté par analyse thermogravimétrique à cette même échéance (Figure 40). L'hydratation est donc très rapide en présence de lithium.

La minéralogie des pâtes de ciment pendant les 3 premières heures de l'hydratation ne montre que peu de changements, et les hydrates précipités sont les mêmes que ceux rencontrés lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux par de l'eau pure : ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté et hydroxyde d'aluminium (Berger 2009). L'hydratation n'est toutefois pas totale : de la ye'elite est toujours détectée à 3 heures d'hydratation.

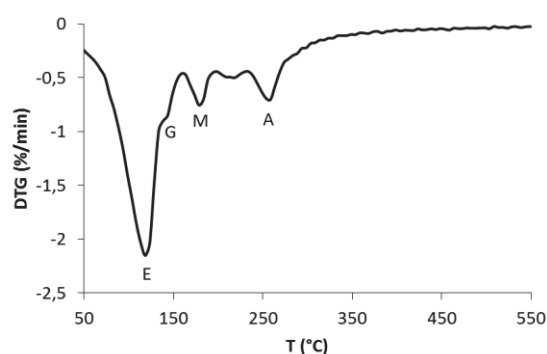


Figure 40 : Thermogramme d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) âgée de 15 minutes (E = ettringite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, G = gypse, A = hydroxyde d'aluminium)

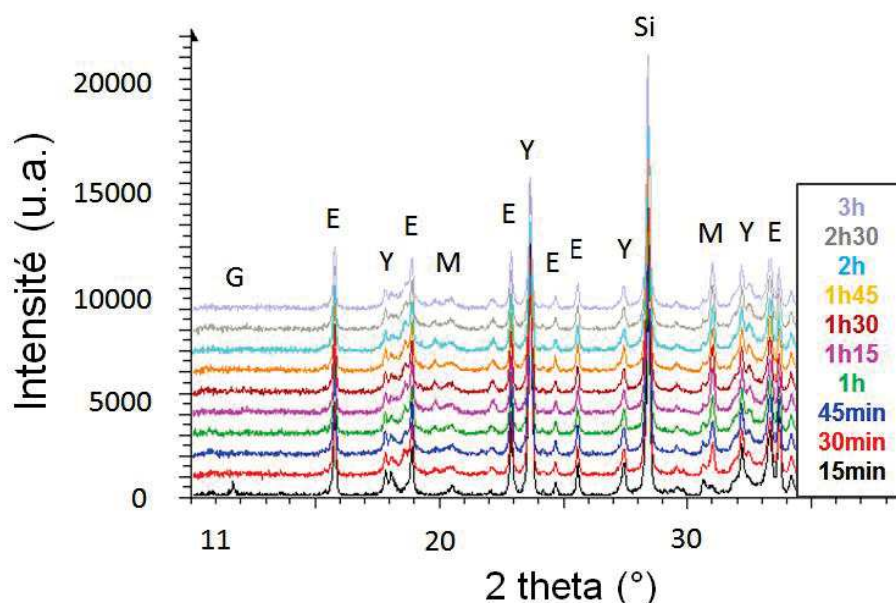


Figure 41 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) avec 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 15 minutes à 3 heures après le gâchage (Y = ye'elimite, E = ettringite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, G = gypse, Si = silicium – étalon interne)

Des extractions de solution interstitielle ont également été effectuées de 15 minutes à 3 heures suivant le gâchage. L'analyse des solutions extraites montre que (Figure 42):

- le pH, compris entre 11,8 et 12,2, évolue peu ;
- le lithium est totalement consommé pendant les 15 premières minutes suivant le gâchage ;
- les concentrations en aluminium et en potassium sont élevées et tendent à augmenter jusqu'à l'échéance de 1h30 ;
- la concentration en sulfates est déjà relativement faible 15 minutes après le gâchage (2,5 mmol/L) et diminue progressivement jusqu'à 1 heure avant de rester relativement stable à une concentration de 1 mmol/L.

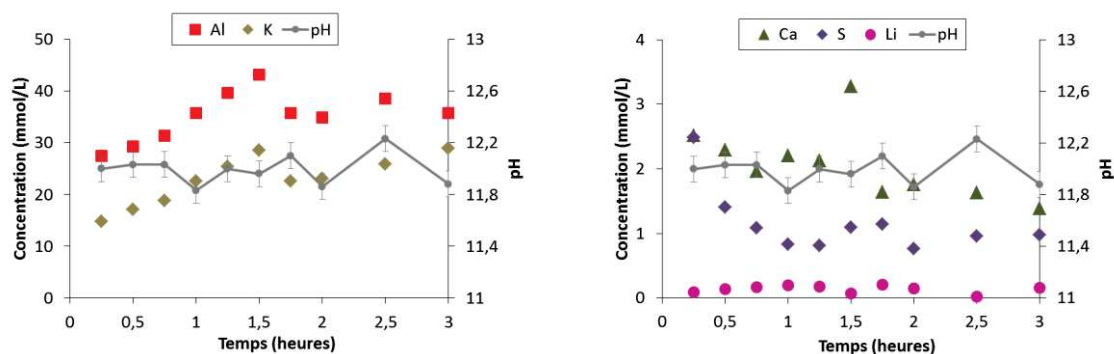


Figure 42 : Evolution au cours du temps du pH et des concentrations ioniques de la solution interstitielle de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) avec 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker)

Des calculs d'indices de saturation ont été effectués à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees à partir des concentrations ioniques de la solution interstitielle (Figure 43). La solution est fortement sursaturée par rapport aux phases suivantes : ettringite, gibbsite et dialuminate de lithium hydraté. Soit, parmi les phases susceptibles d'incorporer du lithium, la solution présente la sursaturation la plus forte par rapport au dialuminate de lithium hydraté et à la gibbsite.

Le spectre RMN-MAS du ^7Li (Annexe A.2.4) a été acquis sur la fraction solide de la pâte de ciment sulfo-alumineux à l'échéance de 3 heures. Un pic intense est observé, confirmant la présence de lithium dans le solide (Figure 44). En revanche, aucun déplacement chimique n'est observé, ce qui peut être expliqué par le caractère fortement ionisable du lithium.

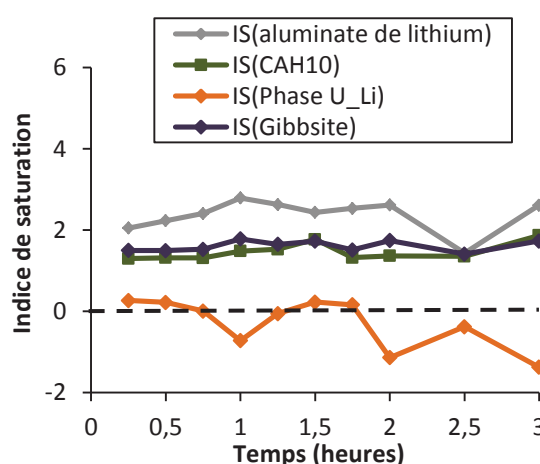


Figure 43 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir de l'évolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) et calculés à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données Chess_especes_boratees_lithiees

Figure 44 : Spectre ^7Li -RMN de la fraction de la pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) avec 10 % de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) à l'échéance de 3 heures

4.1.2. Hydratation d'un liant exempt de gypse

Les analyses par diffraction des rayons X (Figure 46), effectuées sur les pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$ - $Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) entre 15 minutes et 3 heures d'hydratation, montrent la présence de monosulfoaluminate de calcium hydraté avec deux teneurs en eau différentes ($C_3A.CaSO_4.12H_2O$ et $C_3A.CaSO_4.14H_2O$) dès l'échéance de 15 minutes qui suivent le gâchage. L'hydroxyde d'aluminium est également mis en évidence par analyse thermogravimétrique dès cette première échéance (Figure 45). Entre 15 minutes et 3 heures d'hydratation, de la ye'elimite est consommée ; la nature des hydrates précipités restant inchangée.

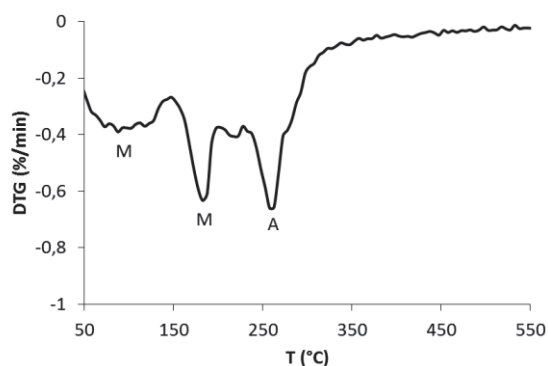


Figure 45 : Thermogramme d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) âgée de 15 minutes (M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, A = hydroxyde d'aluminium)

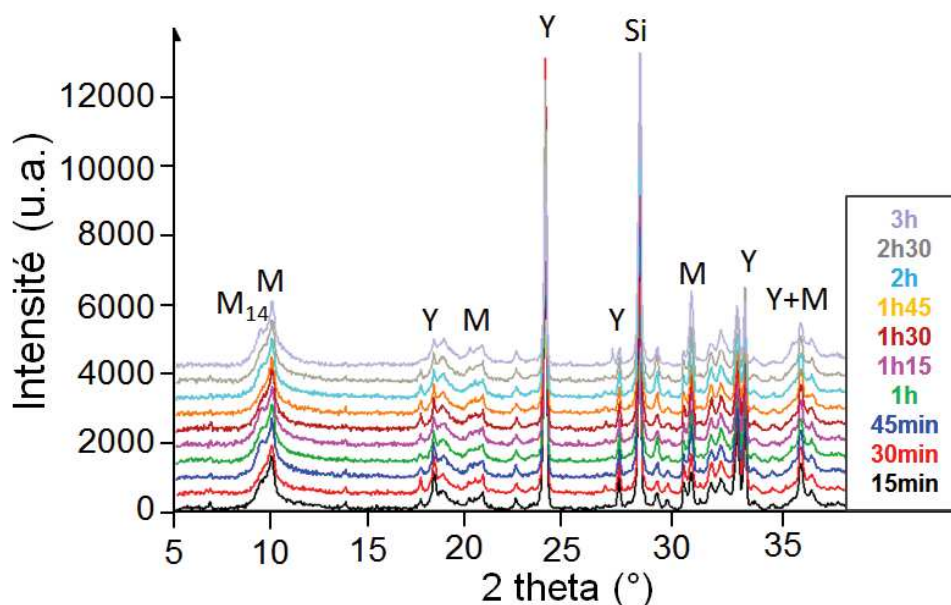


Figure 46 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 15 minutes à 3 heures après le gâchage (Y = ye'elimite, M = $C_3A.CaSO_4.12H_2O$, $M_{14} = C_3A.CaSO_4.14H_2O$, Si = silicium – étalon interne)

Lors de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux par de l'eau pure (Berger 2009), la formation d'ettringite est observée dans les premiers stades de l'hydratation, puis du monosulfoaluminate de calcium hydraté précipite. Dans le cas du clinker hydraté en présence de lithium, la présence d'ettringite n'a pas été mise en évidence, même lorsque l'arrêt a été effectué deux minutes après le gâchage (Figure 47). De même, l'aluminate de calcium hydraté, CAH_{10} , qui précipite lors de l'hydratation par de l'eau pure n'est pas détecté en présence de 0,03 mmol de lithium/g de clinker.

La présence de lithium tendrait donc à favoriser la précipitation des phases de type AFm dans un système exempt de gypse.

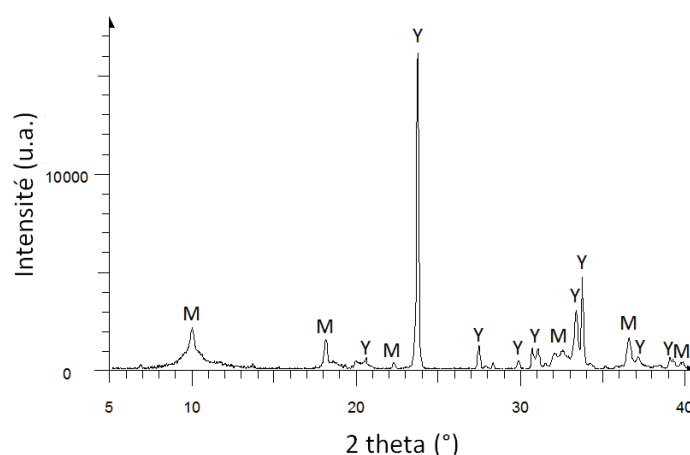


Figure 47 : Diffractogrammes d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium (Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) âgée de 2 minutes (Y = ye'elimite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté)

Des extractions de solution interstitielle ont également été effectuées sur des échantillons de pâtes de ciment âgées de 15 minutes à 3 heures après le gâchage. L'analyse des solutions extraites montre que (Figure 48) :

- le pH, compris entre 12,0 et 12,2, n'évolue pas significativement ;
- le lithium est consommé à 90 % pendant les 15 minutes suivant le gâchage puis est totalement consommé après 2h45 ;
- les concentrations en aluminium et potassium sont élevées et tendent à augmenter jusqu'à l'échéance de 2 heures ;
- la concentration en sulfates reste faible et n'évolue pas significativement.

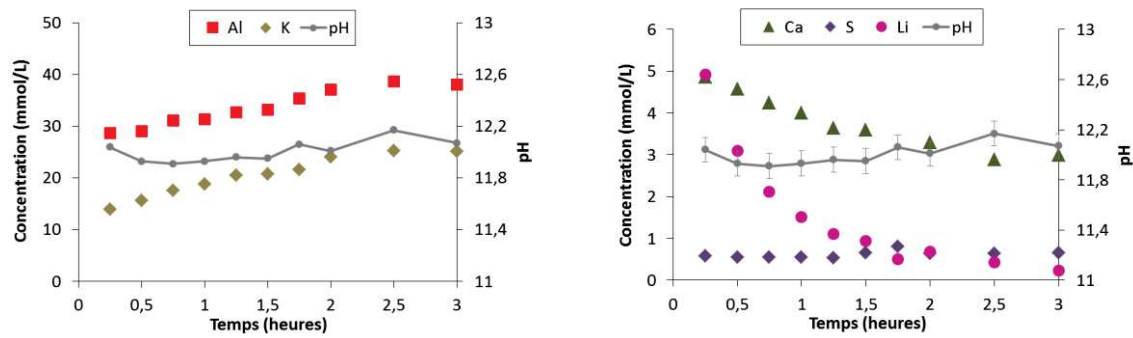


Figure 48 : Evolution au cours du temps du pH et des concentrations ioniques de la solution interstitielle de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker)

Des calculs d'indices de saturation, à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees, ont été effectués d'après les évolutions des concentrations ioniques de la solution interstitielle (Figure 49). Les indices de saturation obtenus montrent une sursaturation ($IS > 0$) par rapport à un grand nombre de solides. Comme dans le cas du liant gypsé à 10 %, les phases susceptibles d'insérer du lithium présentant les plus forts indices de saturation sont le dialuminate de lithium hydraté et l'hydroxyde d'aluminium.

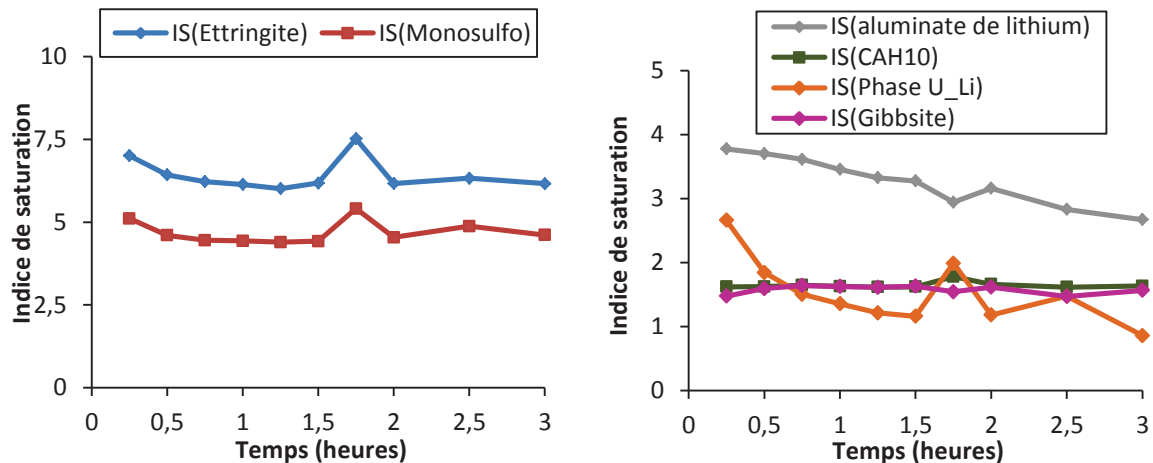


Figure 49 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir de l'évolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) et calculés à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees

L'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux est très rapide en présence de lithium. Dès la fin du gâchage, des hydrates précipitent déjà. Si le ciment comporte 10 % de gypse, les hydrates formés au jeune âge (ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté, hydroxyde d'aluminium) sont les mêmes en présence et en l'absence de lithium. En revanche, si le ciment est exempt de gypse, l'ettringite formée dans les premiers stades de l'hydratation et le CAH_{10} ne sont plus observés. Seuls du monosulfoaluminate de calcium hydraté et de l'hydroxyde d'aluminium précipitent.

4.2. Etude de l'hydratation à plus long terme

Des arrêts d'hydratation ont été effectués entre 24 heures et 90 jours d'hydratation avec analyse de la poudre par diffraction des rayons X, afin de déterminer si l'ajout de lithium a un impact sur la minéralogie des pâtes à plus long terme.

4.2.1. Hydratation d'un liant avec 10 % de gypse

Les diffractogrammes de la pâte ($L/C = 0,6$ - $\text{Li}/C = 0,03$ mmol/g de clinker) préparée avec un ciment comportant 10 % de gypse montrent que (Figure 50 et Figure 51) de la strätlingite à partir de l'échéance de 7 jours. Cette phase résulte de l'hydratation de la bélite, celle-ci ayant une hydratation plus lente que celle de la ye'elimite. Dans le même temps, de la ye'elimite est consommée et du monosulfoaluminate de calcium hydraté se forme jusqu'à l'échéance de 28 jours. La quantité d'ettringite diminue entre 7 et 28 jours avant de se stabiliser. A partir de 28 jours, aucune évolution importante n'est remarquée. A 90 jours, de la ye'elimite est toujours observée, ce qui indique que l'hydratation n'a pas encore atteint son terme.

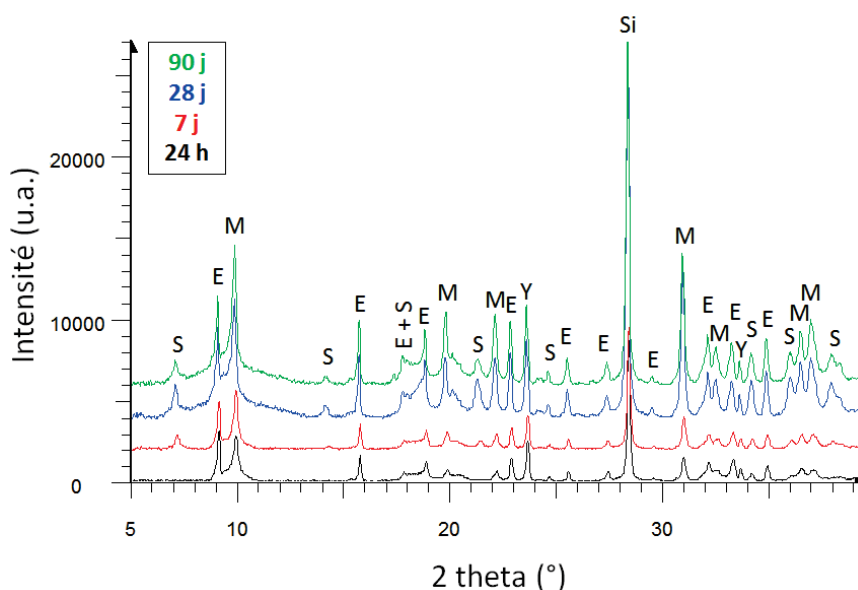


Figure 50 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) avec 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 24 heures à 90 jours d'hydratation (Y = ye'elimite, E = ettringite M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, S = strätlingite, Si = silicium – étalon interne)

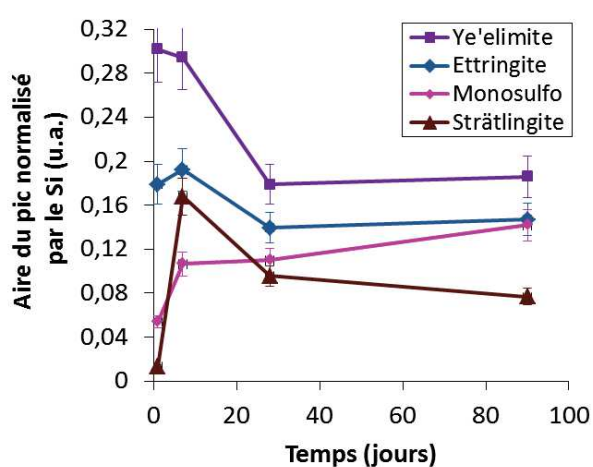


Figure 51 : Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la ye'elimite {100}, de l'ettringite {110}, du monosulfoaluminate de calcium hydraté {104} et de la strätlingite {003} normalisée par l'aire du pic {111} du silicium - Pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker)

4.2.2. Hydratation d'un liant exempt de gypse

Dans les pâtes préparées à partir d'un ciment non gypsé ($L/C = 0,6$ - $Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) (Figure 52 et Figure 53) du monosulfoaluminate de calcium hydraté se forme jusqu'à 28 jours et la ye'elimite est totalement consommée à cette échéance contrairement au système comportant 10 % de gypse. De la strätlingite est aussi détectée à 7 jours d'hydratation, témoignant de l'hydratation de la bélite. Entre 28 et 90 jours d'hydratation, aucune évolution minéralogique n'est à noter.

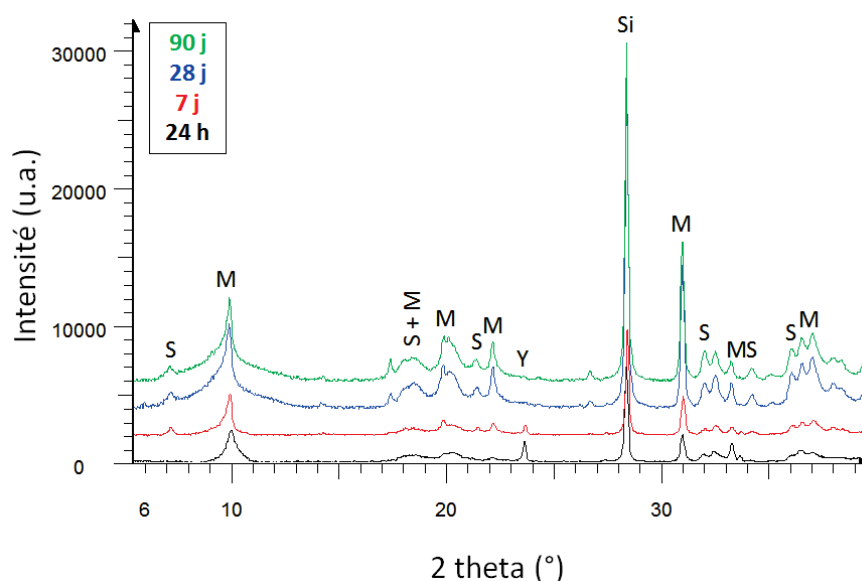


Figure 52 : Diffractogrammes de pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker) de 24 heures à 90 jours d'hydratation (Y = ye'elimite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, S = strätlingite, Si = silicium – étalon interne)

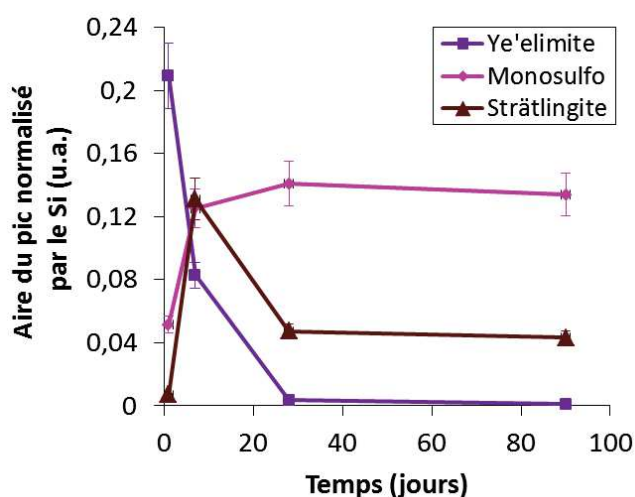


Figure 53 : Evolution au cours du temps de l'aire d'une des réflexions de la ye'elimite {100}, du monosulfoaluminate de calcium hydraté {104} et de la strätlingite {003} normalisée par l'aire du pic {111} du silicium - Pâtes de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratées par une solution d'hydroxyde de lithium ($Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker)

Lors de l'étude de l'hydratation par de l'eau pure d'un ciment sulfo-alumineux de composition analogue à celui considéré dans ce travail de 7 à 360 jours, Berger (Berger 2009) a obtenu les résultats suivants :

- liant avec 0 % de gypse : précipitation de CAH_{10} , hydroxyde d'aluminium, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté et strätlingite ;
- liant avec 10 % de gypse : précipitation d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium hydraté, hydroxyde d'aluminium et strätlingite.

Il apparaît donc que la présence d'hydroxyde de lithium dans l'eau de gâchage ne modifie pas les hydrates formés si le ciment comporte initialement 10 % de gypse.

En revanche, des différences minéralogiques sont observées si le ciment est exempt de gypse. L'ettringite et le CAH_{10} formés dans les premiers stades de l'hydratation par l'eau pure ne sont plus détectés. Seuls du monosulfoaluminate de calcium hydraté, de l'hydroxyde d'aluminium et de la strätlingite précipitent.

5. DISCUSSION SUR LE MECANISME D'ACTION DU LITHIUM

Nos résultats confirment l'effet accélérateur du lithium sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux. Cette accélération résulte principalement d'une diminution de la durée de la période d'inertie thermique, c'est-à-dire la période avant la précipitation massive des hydrates. Un effet de saturation est observé : l'accélération induite par le lithium augmente avec la concentration de ce dernier jusqu'à une valeur seuil (0,03 mmol/g de clinker). Ce résultat est analogue à ceux obtenus lors de l'hydratation d'un ciment alumineux en présence d'un sel de lithium (Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , LiCl , LiNO_3 , LiOH) (Sun 2001, Damidot 1996 et 1997, Millard et Kurtis 2008, Matusinovic 1994, Ukrainczyk 2011). Plus l'ajout d'ions lithium est important et plus l'hydratation du ciment alumineux est accélérée jusqu'à une concentration limite au-delà de laquelle l'excès n'a plus d'influence sur la cinétique d'hydratation (Parr 2004) (Figure 54).

L'hypothèse avancée dans le cas des ciments alumineux est, à faible concentration en lithium, l'incorporation de ces ions au sein de la structure de l'hydroxyde d'aluminium et, à plus forte concentration en lithium, la précipitation d'un dialuminate de lithium hydraté de stoechiométrie $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces hydrates précipiteraient plus rapidement que l'hydroxyde d'aluminium. Deux processus pourraient conduire à accélérer la précipitation des autres hydrates :

- le coprécipité d'hydroxyde d'aluminium et de lithium pourrait servir de site de nucléation ;
- la consommation de l'aluminium en solution accélérerait la dissolution de la ye'elinite.

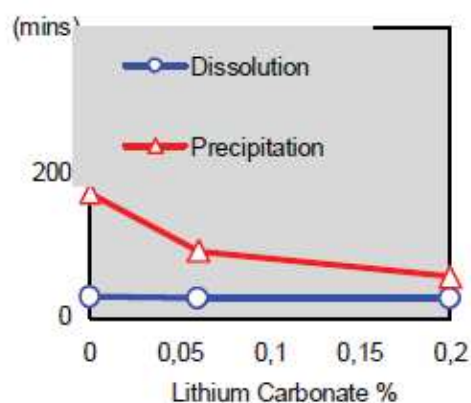


Figure 54 : Durée des périodes de dissolution et de précipitation pour un ciment Fondu hydraté par des solutions de Li_2CO_3 à différentes concentrations (Parr 2004)

Des synthèses d'hydroxyde d'aluminium réalisées en l'absence et en présence de lithium montrent bien que le lithium a tendance à modifier la nature de l'hydroxyde d'aluminium qui précipite. Les résultats obtenus sont parfois contradictoires.

- Frenkel (Frenkel 1980) observe la précipitation de pseudoboehmite en l'absence de lithium et d'un mélange de pseudoboehmite et de bayerite en présence de lithium ;
- Barret (Barret 1994) confirme que de la pseudoboehmite précipite lors de l'hydratation d'un ciment alumineux par l'eau pure, mais que de la bayerite se forme en présence de lithium ;
- au contraire, Nayak (Nayak 1997) remarque la précipitation de pseudoboehmite seulement pour un rapport molaire $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ inférieur ou égal à 0,05. Entre 0,19 et 0,29, un mélange de nordstrandite et de dialuminate de lithium hydraté est obtenu et, pour des rapports supérieurs, seul le dialuminate de lithium hydraté est détecté ;
- de même, Matusinovic (Matusinovic 1994) a constaté la précipitation instantanée de ce dialuminate de lithium hydraté lors de l'hydratation d'un ciment alumineux en présence de 0,05 % massique de Li_2CO_3 correspondant à un rapport Li/C de 0,017 mmol/g de clinker.

Dans le cas du ciment sulfo-alumineux, nous avons montré que le lithium affecte la cinétique des premiers stades de l'hydratation en raccourcissant la durée de la période d'inertie thermique, période de germination des premiers hydrates. Cet effet, localisé dans

le temps, pourrait expliquer pourquoi il existe une concentration limite en lithium au-delà de laquelle l'ajout de lithium n'a plus d'influence sur la cinétique d'hydratation du liant sulfo-alumineux.

Quelle est la spéciation du lithium dans la pâte de ciment sulfo-alumineux ?

Nos résultats montrent qu'il est rapidement consommé de la solution. L'analyse par ^7Li -RMN (Figure 44) confirme sa présence dans le solide dès le début de l'hydratation (3 heures après le gâchage). Les calculs d'indices de saturation des différentes phases lithiées à partir des analyses de solution interstitielle montrent que la gibbsite, le dialuminate de lithium ainsi que la phase U au lithium sont en sursaturation par rapport à la solution. Les caractérisations par diffraction des rayons X (Figure 41 et Figure 46) ne mettent en évidence aucune phase cristallisée contenant du lithium.

Ce résultat pourrait laisser penser que le lithium est coprécipité sous forme d'hydroxyde d'aluminium amorphe en quantité notable dès le début de l'hydratation. L'hypothèse de la formation de la phase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en trop faible quantité pour être détectée par diffraction des rayons X ou sous forme mal cristallisée ne peut cependant pas être totalement exclue.

Pour déterminer si le lithium peut s'insérer dans la structure de l'hydroxyde d'aluminium amorphe, forme observée dans les ciments sulfo-alumineux, des hydroxydes d'aluminium sous forme amorphe ont été synthétisés en l'absence puis en présence d'ions lithium (Poeppelmeier 1987) (Encadré 2). De même, nous avons synthétisé le dialuminate de lithium hydraté, $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Poeppelmeier 1987) (Encadré 3), dans le but de comparer sa structure à celle d'un hydroxyde d'aluminium amorphe incorporant du lithium.

Les filtrats issus des synthèses en présence de lithium ont été analysés afin de connaître précisément la quantité de lithium incorporée dans le solide (Tableau 19). Le bilan de matière confirme la présence du lithium dans le solide, avec un rapport Li/Al variant de 0,06 à 0,24.

Remarque : lorsque les synthèses sont réalisées en remplaçant l'hydroxyde de lithium par l'hydroxyde de sodium, la totalité du sodium est retrouvé en solution.

Encadré 2 : Protocole de synthèse de l'hydroxyde d'aluminium amorphe

- Préparer une solution à 0,1 M de nitrate d'aluminium ;
- Ajouter goutte à goutte une solution d'ammoniac à 12,5 % massique jusqu'à un pH de 5,5, ce qui conduit à la formation d'un précipité gélatineux blanc ;
- Laver le précipité à l'eau sur Büchner puis le rincer à l'isopropanol ;
- Faire sécher le composé à 50°C pendant au moins 12 heures.

Encadré 3 : Protocole de synthèse de $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Préparer une solution à 0,1 M de nitrate d'aluminium sous agitation magnétique ;
- Ajouter goutte à goutte une solution d'ammoniac à 12,5 % massique jusqu'à un pH de 7, ce qui conduit à la formation d'un précipité gélatineux blanc ;
- Puis ajouter une solution à 1 mol/L d'hydroxyde de lithium jusqu'à ce que le pH soit supérieur à 12 ;
- Laver le précipité à l'eau sur Büchner puis le rincer à l'isopropanol ;
- Faire sécher le composé à température ambiante sous enceinte à humidité relative de 20 %.

Tableau 19 : Concentrations des filtrats des synthèses d'hydroxydes d'aluminium obtenues par ICP-AES

Li/Al	ICP Filtrat (mmol/L)		C _{initiale} (mmol/L)		C _{consommée} (mmol/L)		Li/Al _{réel}
	Al	Li	Al	Li	Al	Li	
0	7,35	0,00	280,00	0,00	272,65	0,00	0,00
0,1	3,45	11,10	254,67	25,33	251,22	14,23	0,06
0,2	0,18	21,92	233,33	46,67	233,15	24,75	0,11
0,3	6,11	32,43	215,33	64,67	209,23	32,24	0,15
0,4	0,19	32,24	200,00	80,00	199,81	47,76	0,24

Les hydroxydes d'aluminium synthétisés sont très mal cristallisés (Figure 55). Ils ont été caractérisés par ^{27}Al -RMN (Figure 56). En l'absence de lithium, l'aluminium est majoritairement en coordinence VI, et de façon minoritaire en coordinence IV et V. Ce résultat est en accord avec les observations d'Isobe (Isobe 2003). Lors de l'ajout de lithium, pour des rapports molaires Li/Al compris entre 0,1 et 0,4, la composante d'aluminium en

coordinance V n'est plus présente. De plus, le pic correspondant à l'aluminium en coordinance VI s'affine lorsque la quantité de lithium contenue dans l'hydroxyde d'aluminium augmente. Il est à noter que ce pic possède le même déplacement chimique que l'aluminium en coordinance VI dans la phase cristallisée $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et que sa largeur à mi-hauteur tend vers celle du pic du dialuminate de lithium hydraté lorsque la teneur en lithium incorporée augmente.

Des mesures de surfaces spécifiques ont également été menés sur l'hydroxyde d'aluminium amorphe pur et sur celui contenant du lithium ($\text{Li}/\text{Al} = 0,24$). En présence de lithium, la surface spécifique ($10,6 \text{ m}^2/\text{g}$) est environ 2 fois plus élevée que celle obtenue pour l'hydroxyde d'aluminium amorphe pur ($4,87 \text{ m}^2/\text{g}$) pour des conditions de synthèse identiques.

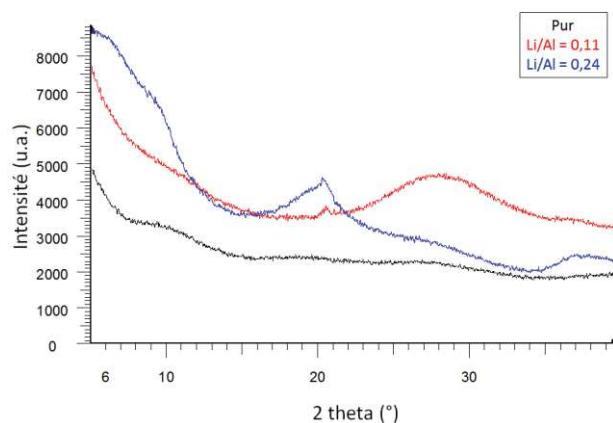


Figure 55 : Diffractogrammes des hydroxydes d'aluminium synthétisés sous forme amorphe en l'absence (noir) et en présence de lithium (bleu et rouge)

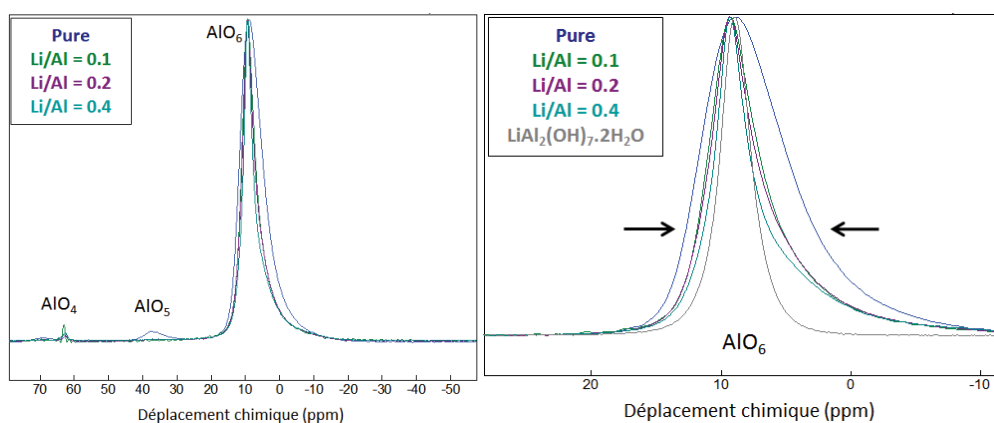


Figure 56 : Comparaison des spectres ^{27}Al -RMN des hydroxydes d'aluminium sous forme amorphe en l'absence et en présence de lithium et de l'aluminate de lithium hydraté $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ces résultats confirment la possibilité d'introduire du lithium dans l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Les environnements de l'aluminium dans l'hydroxyde d'aluminium amorphe, les coprécipités amorphes hydroxydes d'aluminium et de lithium et le dialuminate de lithium hydraté cristallisé $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont très proches : l'aluminium est principalement en site octaédrique, et est caractérisé par un même déplacement chimique en RMN de ^{27}Al . La présence de lithium conduit à une meilleure définition du site cristallographique, ce qui se traduit par un affinement du pic de RMN.

Concernant le mode d'action du lithium, une fois précipité sous forme d'un hydroxyde, deux hypothèses peuvent être avancées :

- la formation rapide du coprécipité entraînant une consommation de l'aluminium en solution, ce qui accélérerait la dissolution de la ye'elite ;
- le coprécipité, du fait de sa surface spécifique plus élevée que celle de l'hydroxyde d'aluminium, offrirait davantage de surface pour la nucléation des autres hydrates.

Remarque : les tentatives de caractérisation du coprécipité d'hydroxyde d'aluminium et de lithium par ^{27}Al -RMN dans les pâtes de ciment ont échoué (Figure 57). Plusieurs phases du ciment possèdent de l'aluminium en coordinence VI avec un déplacement chimique proche de celui du coprécipité (ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté). Les tentatives de déconvolution des pics n'ont pas donné de résultats probants.

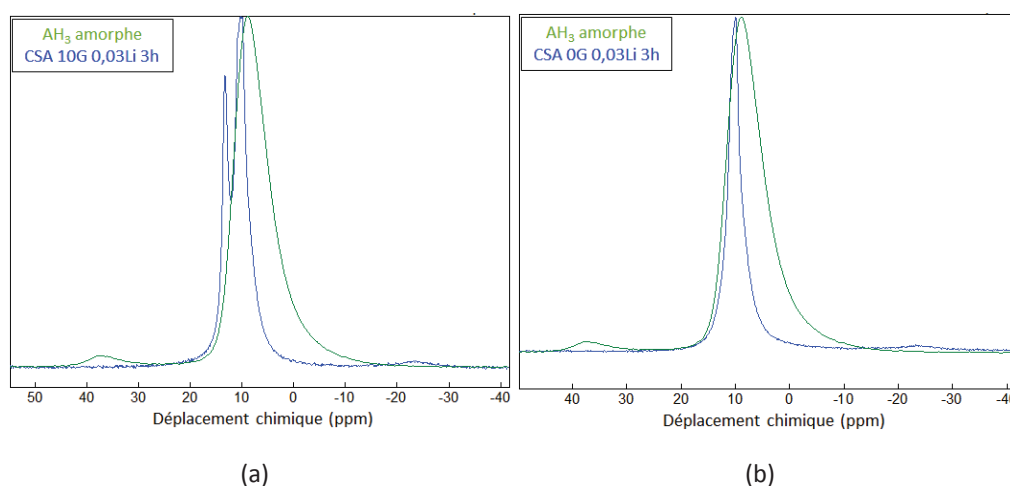


Figure 57 : Comparaison des spectres ^{27}Al -RMN des hydroxydes d'aluminium sous forme amorphe et de la pâte de ciment sulfo-alumineux hydratée par une solution lithiée ($L/C = 0,6$ - $\text{Li}/C = 0,03$ mmol/g de clinker) (a) sans gypse, (b) avec 10 % de gypse après 3 heures d'hydratation

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons confirmé que le lithium est un puissant accélérateur de l'hydratation des ciments sulfo-alumineux. La comparaison de l'influence de différents sels (LiNO_3 , LiOH , NaOH , NaNO_3) nous a permis de montrer que c'est bien le lithium, et non son contre-ion, qui accélère l'hydratation. Plus précisément, le lithium diminue fortement la période d'inertie thermique correspondant à la germination des premiers hydrates.

L'accélération induite par le lithium ne croît pas de façon linéaire avec sa concentration dans la solution de gâchage. Un plateau est observé lorsque sa concentration excède environ 0,03 mmol/g de clinker, que ce dernier comporte 0 ou 10 % de gypse.

Le lithium influence principalement les premiers stades de l'hydratation. Dans le cas d'un liant sans gypse, il tend à favoriser directement la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté, sans précipitation transitoire d'ettringite. Avec 10 % de gypse, du monosulfoaluminate de calcium hydraté et de l'ettringite précipitent de façon concomitante. Dans les deux cas, de l'hydroxyde d'aluminium est formé en quantité notable dès le début de l'hydratation. La strätlingite précipite ultérieurement, à partir de l'échéance de 7 jours.

Le lithium est rapidement consommé de la solution interstitielle. Une hypothèse probable, déjà postulée dans le cas des ciments alumineux, est qu'il précipite avec l'aluminium pour former un hydroxyde mixte d'aluminium et de lithium. L'hydratation pourrait se trouver accélérée pour plusieurs raisons :

- le coprécipité, qui développe une surface spécifique élevée, favoriserait la nucléation hétérogène des autres hydrates ;
- ce composé se formerait plus rapidement que l'hydroxyde d'aluminium pur, entraînant une consommation de l'aluminium en solution qui accélérerait à son tour la dissolution de la ye'elite.

Des synthèses d'hydroxyde d'aluminium amorphe en présence de lithium confirment la possibilité d'insérer du lithium dans cette phase sans modification majeure de l'environnement de l'aluminium.

Dans la suite, il convient maintenant d'étudier l'influence du lithium sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux en présence de borate de sodium.

7. RECAPITULATIF

<p>Processus d'hydratation du ciment sulfo-alumineux</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Etape I</u> : dissolution des anhydres jusqu'à saturation de la solution • <u>Etape II</u> : période d'inertie thermique • <u>Etape III</u> : période d'accélération de l'hydratation → précipitation massive d'hydrates • <u>Etape IV</u> : période de décélération → hydratation contrôlée au travers des couches d'hydrates formées à la surface des grains anhydres
<p>Influence du lithium sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Accélération du processus d'hydratation → diminution de la durée de la période d'inertie thermique ▪ Existence d'une concentration limite : 0,03 mmol Li⁺/ g de clinker → à partir de cette concentration, plus d'influence notable de l'ajout de lithium sur la cinétique d'hydratation ▪ Etude sur pâtes (L/C = 0,6 - Li/C = 0,03 mmol/g de clinker) → le lithium est totalement consommé de la solution interstitielle → 10 % de gypse : pas d'influence du lithium sur la nature des hydrates formés par rapport à une hydratation en eau pure (ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté, hydroxyde d'aluminium) → 0 % de gypse : la précipitation de CAH₁₀ et d'ettringite n'est plus détectée. Les hydrates formés sont le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'hydroxyde d'aluminium → Précipitation de strätlingite dès 7 jours d'hydratation
<p>Proposition d'un mécanisme d'action du lithium</p>	<p>Incorporation du lithium dans la structure de l'AH₃</p> <ul style="list-style-type: none"> • support de nucléation pour les autres hydrates ? • accélération de la dissolution de la ye'elite par suite de la consommation d'aluminium en solution ?

CHAPITRE III

Influence conjointe de l'hydroxyde de lithium et du borate de sodium sur l'hydratation des ciment sulfo- alumineux

L'état de l'art réalisé dans le premier chapitre a montré que le borate de sodium retarde l'hydratation du ciment sulfo-alumineux. Ce retard est lié à la précipitation transitoire d'un borate de calcium et de sodium, l'ulexite, lors de la période de faible activité thermique. Tant que cette phase est présente, la dissolution de la ye'elimite et la précipitation des hydrates sont ralenties. Une fois ce composé déstabilisé suite à l'augmentation du pH du milieu réactionnel, l'hydratation s'accélère.

Il a également été noté que l'ajout d'ions lithium, sous forme de carbonate de lithium, peut permettre de limiter ce retard (Sun 2011). Les processus mis en jeu restent en revanche inconnus. Ce chapitre vise donc à comprendre comment l'hydroxyde de lithium et le borate de sodium, lorsqu'ils sont ajoutés de façon conjointe à l'eau de gâchage, influencent l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux. Au préalable, pour des raisons de clarté, nous dressons un inventaire des espèces boratées, aqueuses ou minérales, susceptibles de se former en milieu cimentaire. Le chapitre est donc organisé en quatre parties :

- un rappel de la chimie du bore en milieu cimentaire est d'abord effectué ;
- nous présentons ensuite les protocoles utilisés pour étudier l'hydratation de pâtes de ciment boratées et lithiées ;
- la troisième partie est ensuite consacrée à l'hydratation au jeune âge de pâtes de ciment comportant 0 ou 10 % de gypse lorsqu'elles sont gâchées avec une solution de borate de sodium (1 mol/L) et d'hydroxyde de lithium (concentration variable) ;
- enfin, dans une dernière partie, différents matériaux (pâtes ou mortiers) sont caractérisés jusqu'à l'échéance de deux ans dans le but de préciser l'évolution de leur minéralogie, de leur volume apparent et de leur résistance mécanique.

Objectifs :

- Recenser les espèces boratées à prendre en compte en milieu cimentaire, ainsi que leur produit de solubilité.
- Déterminer l'influence de la concentration en hydroxyde de lithium sur la cinétique d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en présence de borate de sodium.
- Préciser les processus conduisant au durcissement de pâtes de ciment sulfo-alumineux comportant 0 ou 10 % de gypse lorsqu'elles sont gâchées avec une solution de borate de sodium (1 mol/L) et d'hydroxyde de lithium (50 mmol/L).
- Déterminer l'évolution minéralogique à long terme de ces pâtes de ciment.
- Caractériser les variations dimensionnelles et pondérales, ainsi que la résistance mécanique d'éprouvettes de mortiers gâchées avec des solutions de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium sur une période d'un an.

1. LA CHIMIE DU BORE EN MILIEU CIMENTAIRE

La solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux étant basique (pH \approx 11 en présence de gypse, pH \approx 12 après épuisement du gypse) et riche en calcium, sulfates, aluminates, sodium et potassium (Winnefeld et Lothenbach 2010), il est important de connaître le comportement des espèces chimiques à conditionner dans cet environnement. Pour cette étude, du bore et du lithium seront présents. La chimie du lithium ayant été détaillée dans le chapitre II, il est donc maintenant utile de s'intéresser à la chimie du bore en solution ainsi qu'aux phases susceptibles de précipiter en milieu cimentaire.

1.1. Comportement en solution

La chimie du bore en solution est complexe pour deux raisons : le caractère d'acide faible de l'acide borique et sa participation à des réactions de condensation, conduisant à la formation d'espèces polyboratées.

1.1.1. Réactions acido-basiques

L'acide borique ne constitue pas un acide de Brönsted. En présence d'eau, il s'hydrolyse selon la réaction 23. Cette réaction conduit à la libération d'un proton, ce qui confère à l'acide borique son caractère acide.



$$\log K_{23} (25^\circ\text{C}) = -9,24 \text{ (Baes et Mesmer 1981, Ingri 1962)}$$

L'ion métaborate BO_2^- , produit par la réaction 24, a souvent été utilisé dans la littérature pour rendre compte du pouvoir acide de l'acide borique. Or, cette espèce chimique n'est pas stable en raison d'une coordinence 2 du bore (Edwards 1955, Goulden 1959). Les travaux d'Edwards (Edwards 1955) ont montré grâce à la spectroscopie Raman que c'est bien l'ion monoborate B(OH)_4^- qui est la base conjuguée de l'acide borique.



1.1.2. Réactions de polycondensation

Au-delà d'une certaine concentration en bore dans la solution, la formation d'ions polyboratés par des réactions de condensation a été mise en évidence mais leur nature reste controversée. Néanmoins, une analogie a été effectuée avec la structure des groupements

polyboratés présents dans les borates minéraux. Christ (Christ 1960), puis Edwards et Ross (Edwards et Ross 1960) ont ainsi proposé une série de règles qui ont ensuite été complétées par Ingri (Ingri 1962), ainsi que par Baes (Baes et Mesmer 1981) :

- les atomes de bore se trouvent dans des groupements trigonal BO_3 ou tétragonal BO_4 , respectivement de charge formelle 0 ou -1 ;
- la structure la plus stable des polyborates est un cycle hexagonal dans lequel alternent atomes de bore et atomes d'oxygène ;
- pour être stable, un cycle doit contenir un ou deux atomes de bore en coordinence 4 ;
- les cycles peuvent être fusionnés aux atomes de bore tétragonaux ;
- de longues chaînes polyanioniques peuvent se former à partir des cycles par réactions de condensation successives ;
- le polyanion à privilégier est celui présentant la charge formelle la plus faible ;
- le polyanion se formant préférentiellement est celui contenant le moins d'atomes de bore.

L'ensemble de ces règles interdit l'existence de certains édifices polyboratés (Figure 58).

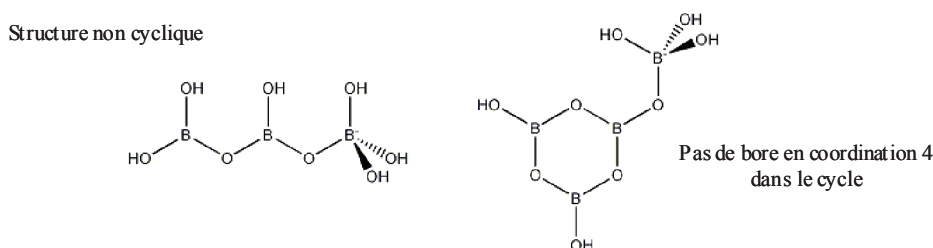
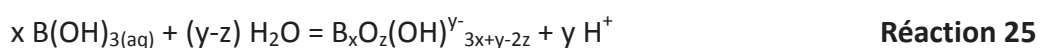


Figure 58 : Exemples d'édifices polyboratés ne pouvant pas exister suite à l'application des règles (Champenois 2012)

Ces règles de formation d'espèces polyboratées en solution ont permis à Ingri (Ingri 1962) de décrire l'hydrolyse de l'acide borique par une réaction générique (Réaction 25) :



avec : x = le nombre d'atomes de bore que contient le polyanion

y = la charge formelle du polyanion

Les anions boratés respectant les règles d'Edwards et Ross (Edwards et Ross 1960) sont récapitulés sur la Figure 59 .

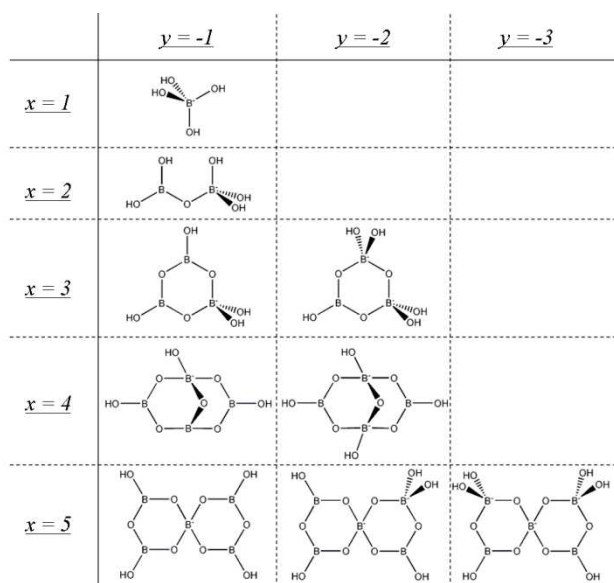


Figure 59 : Anions boratés de charge y contenant x atomes de bore respectant les règles d’Edwards et Ross (Edwards et Ross 1960)

Dans les conditions de notre étude, les espèces à prendre en compte sont l’acide orthoborique, l’ion monoborate, ainsi que trois espèces polyboratées : les anions triborate, pentaborate et tétraborate (Figure 60) (Champenois 2012). Les domaines de pH d’existence de ces trois espèces condensées ainsi que leurs constantes de formation ont été renseignés dans le travail de Champenois (Tableau 20) (Champenois 2012).

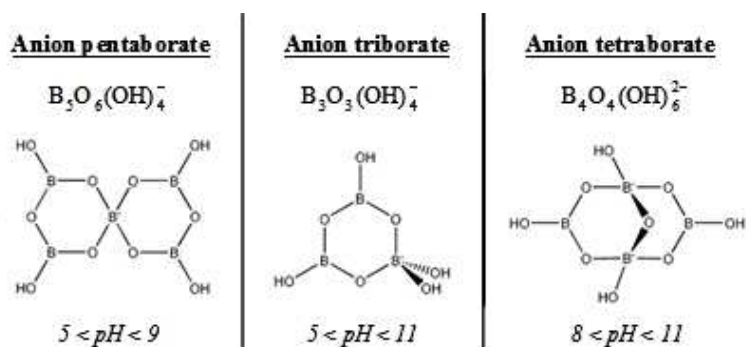
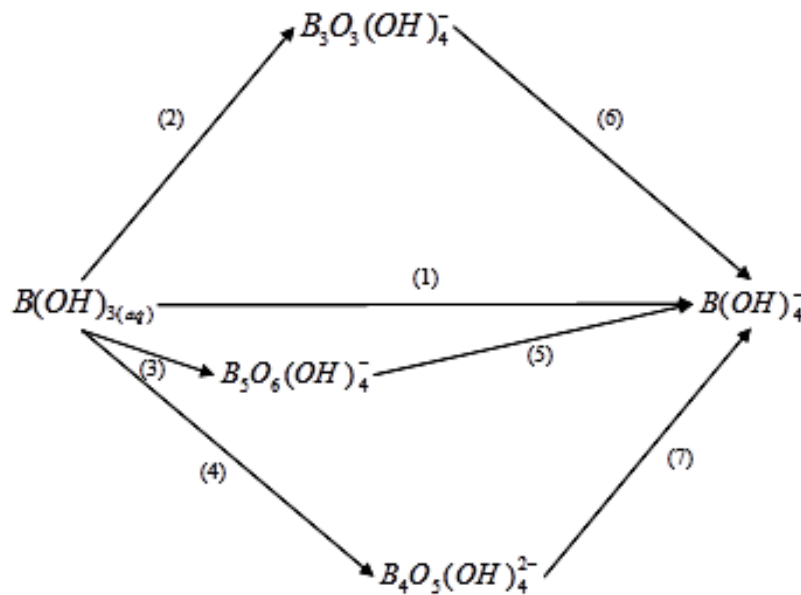
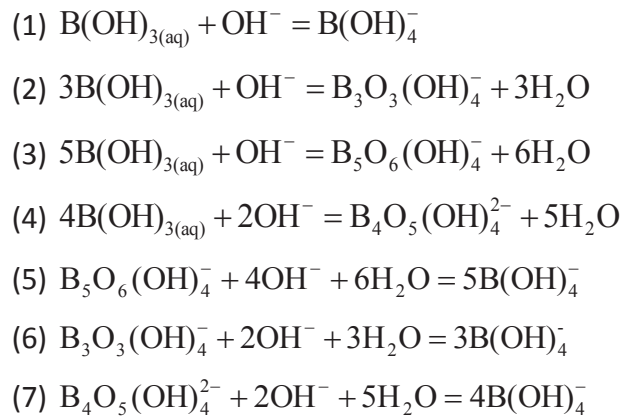


Figure 60 : Nature, structure et domaine approximatif de pH d’existence des anions polyboratés formés en milieu aqueux lors de l’hydrolyse de l’acide borique

Tableau 20 : Réactions de formation des espèces polyboratées à prendre en compte dans notre étude et constantes de formations associées (Champenois 2012)

Espèce aqueuse	Equation de réaction associée	log K (25°C)
$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	$4B(OH)_{3(aq)} + 2OH^- = B_4O_5(OH)_4^{2-} + 5H_2O$	-15,89
$B_3O_3(OH)_4^-$	$3B(OH)_{3(aq)} + OH^- = B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O$	-7,21
$B_5O_6(OH)_4^-$	$5B(OH)_{3(aq)} + OH^- = B_5O_6(OH)_4^- + 6H_2O$	-7,01

Pour une teneur en bore dans le système égale à 1 mol/L, les réactions chimiques mises en jeu lors d’une variation de pH sont récapitulées sur le schéma suivant.



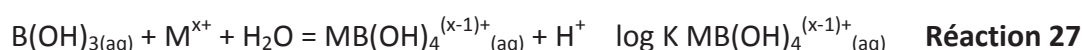
1.1.3. Réactions de complexation avec les alcalins

Les ions borate ont une grande affinité avec les cations, et notamment avec les alcalins et alcalino-terreux. En milieu aqueux, certains auteurs ont mis en évidence la formation de complexes anion boratés/alcalin et anion boraté/alcalino-terreux.

La réaction générique de formation de complexes boratés en milieu alcalin est donnée par la réaction 26 :



Afin d’introduire les constantes de formation des complexes dans la base de données Chess, les réactions doivent être exprimées en fonction de ses espèces de base, suivant la réaction 27 :



avec : $\log K \text{ MB(OH)}_4^{(x-1)+} = \log \Theta \text{ MB(OH)}_4^{(x-1)+} + \log K \text{ B(OH)}_4^-$

Le Tableau 21 recense les constantes de formation des complexes alcalins et alcalino-terreux boratés à 25°C susceptibles de se former dans les milieux réactionnels étudiés. Il est à noter que la formation du complexe KB(OH)_4^0 n’a jamais été observée (Bassett 1980).

Tableau 21 : Constantes de formation des complexes alcalins et alcalino-terreux boratés à 25°C

	$\text{NaB(OH)}_4^0(\text{aq})$	$\text{LiB(OH)}_4^0(\text{aq})$			$\text{CaB(OH)}_4^+(\text{aq})$				$\text{MgB(OH)}_4^+(\text{aq})$			
	Byrne and Kester 1974	Rowe and Atkinson 1990	Yang 2000	moyenne	Byrne and Kester 1974	Dryssen 1968	Reardon 1976	moyenne	Byrne and Kester 1974	Dryssen 1968	Reardon 1976	moyenne
log Θ	0,33	2,12	2,50	2,31	1,83	1,45	1,80	1,71	1,52	1,34	1,63	1,50
log K	-8,91	-7,12	-6,74	-6,93	-7,41	-7,79	-7,39	-7,53	-7,72	-7,9	-7,61	-7,74

La Figure 61 présente la spéciation du bore en solution (pour une concentration totale en bore de 1 mol/L) en fonction du pH. Les courbes de répartition des différentes espèces ont été obtenues à l’aide du code de calcul Chess, visant à déterminer l’équilibre thermodynamique d’un système à partir des constantes de formation des composés susceptibles de se former. Le pH de la solution d’acide borique a été progressivement augmenté par ajout d’hydroxyde de sodium (Champenois 2012).

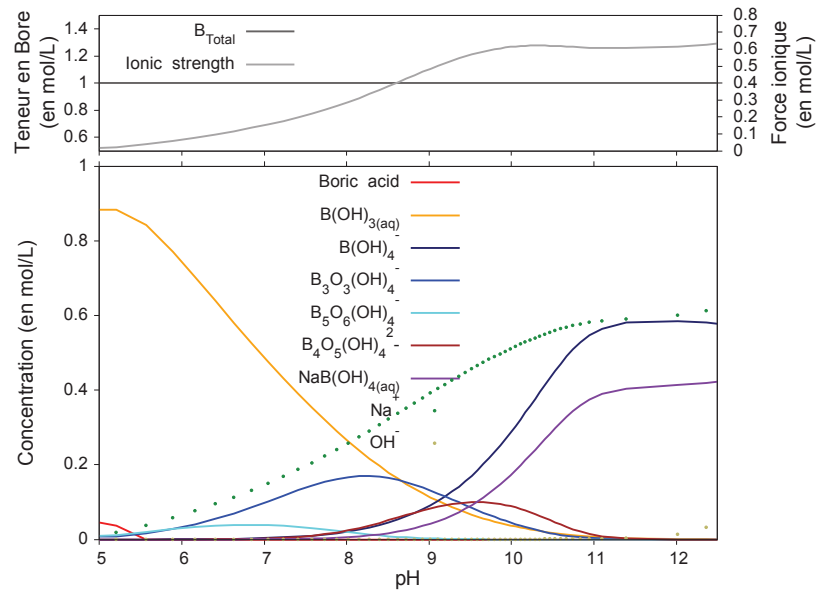


Figure 61 : Spéciation du bore en fonction du pH dans une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH est ajusté par ajout de soude à 25°C (Champenois 2012)

Pour un pH supérieur à 11, l'ion monoborate $B(OH)_4^-$ est l'espèce ionique boratée majoritaire. En présence de sodium, une partie des ions monovalents se complexe pour former le borate de sodium aqueux $NaB(OH)_4$, ce qui limite l'augmentation de la force ionique.

En résumé :

- Pour un pH supérieur à 11 et pour une teneur en bore dans la solution égale à 1 mol/L, l'espèce ionique boratée majoritaire est l'ion monoborate $B(OH)_4^-$;
- Pour un pH inférieur à 11 et pour une teneur en bore dans la solution égale à 1 mol/L, l'espèce polyboratée majoritaire est l'anion trimérique $B_3O_3(OH)_4^-$. Néanmoins deux espèces polyboratées se forment dans des proportions non négligeables : l'anion pentamérique $B_5O_6(OH)_4^-$ pour un pH compris entre 5 et 9 et l'espèce tétramérique $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ pour un pH compris entre 8 et 11.

1.2. Phases précipitées

Plus de deux cents borates minéraux hydratés sont actuellement recensés, différant les uns des autres par leurs cations constitutifs, leur degré d’hydratation et l’organisation des borates au sein de leur structure suivant les règles préalablement établies (§ 1.1).

Or, en milieu cimentaire, le nombre de composés susceptibles de précipiter est fortement réduit (Casabonne Masonnave 1987, Roux 1989, Csetenyi 1995). Dans un premier temps, nous nous intéresserons successivement aux borates de lithium, de sodium, de calcium, ainsi qu’aux phases mixtes sodium/calcium. Nous aborderons ensuite les boroaluminates de calcium hydratés appartenant aux familles des phases AFm et AFt.

1.2.1. Borates de lithium

Reburn et Gale (Reburn et Gale 1954) ont étudié les borates de lithium pouvant précipiter en fonction du rapport molaire $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, ainsi que leur solubilité en fonction de la température. Les espèces recensées à une température inférieure à 100°C, ainsi que les réactions de formation associées et leur constante de formation, sont regroupés dans le Tableau 22 et leurs courbes de solubilité sont présentées sur la Figure 62.

Tableau 22 : Structures, équations de réaction et constantes de formation (25°C) des borates de lithium recensés dans la littérature (Reburn et Gale 1954)

Borate de lithium	Formule structurale	Equation de réaction associée	log K (25°C)
$\text{LiB}(\text{OH})_4$	$\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{LiB}(\text{OH})_4 + \text{H}^+$	Stable à partir de 37°C
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{Li}^+ + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-6,77
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4 \text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + 2 \text{Li}^+ = \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	-11,15
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5 \text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{Li}^+ = \text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	Stable à partir de 45°C

Les données expérimentales de Reburn et Gale ont été utilisées (Figure 62) pour déterminer les constantes de formation de ces composés à 25°C. La méthode utilisée est la suivante :

- dans la base de données thermodynamique, entrée des équations de formation des espèces $\text{LiB}(\text{OH})_4$, $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}$ et $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ avec une constante de formation arbitraire ;
- utilisation comme données d’entrée des concentrations à l’équilibre mesurées par Reburn et Gale (Reburn et Gale 1954) ;

- calcul de l'indice de saturation du borate de lithium d'intérêt ;
- ajustement de sa constante de formation jusqu'à l'obtention d'un indice de saturation nul.

Les deux monoborates de lithium mis en évidence dans la bibliographie sont issus du même système réactionnel. Le point de transition entre ces deux espèces, soit la déshydratation du monoborate de lithium octahydrate en monoborate de lithium dihydrate, a lieu pour une température de 37°C (Figure 62-c).

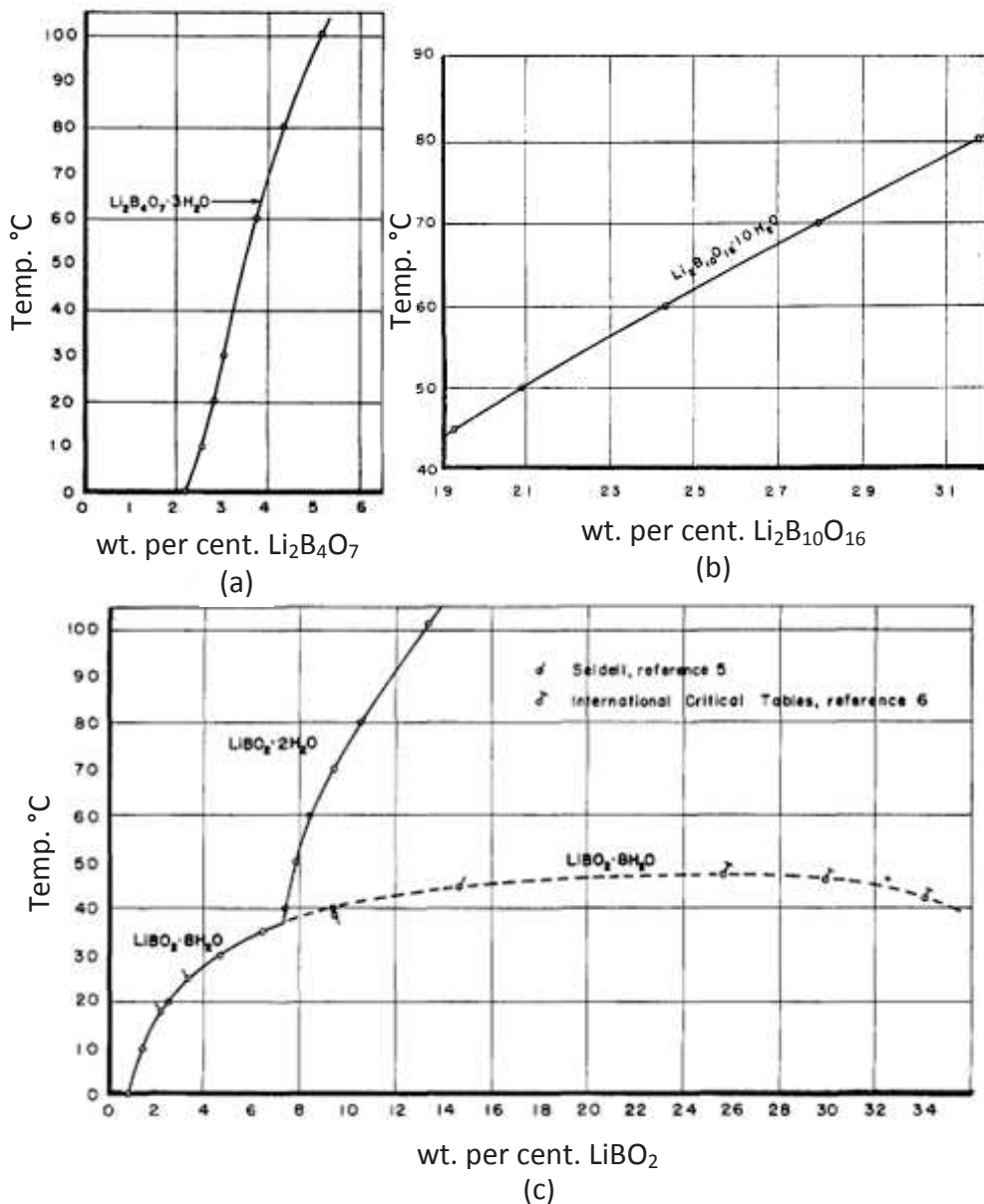
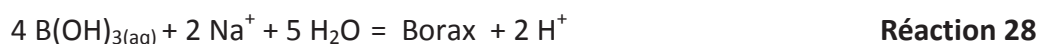


Figure 62 : Solubilité des borates de lithium (a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{LiB}(\text{OH})_4$ et $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température (Reburn et Gale 1954)

Nous retiendrons que les borates de lithium susceptibles de se former en milieu cimentaire sont les monoborates de lithium de formule $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, selon la température à laquelle le matériau est soumis. En effet, le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux se situe entre 11 et 13, et le borate majoritaire à ces valeurs de pH est l'anion monoborate (Figure 61). L'anion triborate est aussi présent de façon minoritaire dans cette gamme de pH, mais aucun triborate de lithium n'a été mis en évidence dans l'état de l'art.

1.2.2. Borates de calcium et de sodium

En présence de sodium, le nombre de borates minéraux pouvant précipiter dans les conditions cimentaires est limité. Le précipité le plus susceptible de se former (Réaction 28) est le borax, de formule $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$.



$\log K_{28} (25^\circ\text{C}) = -24,74$ (Champenois 2012)

Les autres borates de sodium hydratés mis en évidence dans l'état de l'art sont :

- le $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtenu par ajout d'un excès de métaborate de sodium à une solution 0,5 mol/L d'hydroxyde de sodium chauffée pour permettre la totale dissolution des réactifs, puis refroidie à température ambiante (Block et Perloff 1963) ;
- la sborgite, de stœchiométrie $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, découverte en Italie par Cipriani (Cipriani 1957) en association avec le borax et avec une forme minérale du sulfate de sodium anhydre, la thenardite.

L'inventaire des borates de calcium pouvant précipiter en milieu cimentaire a été préalablement établi par Roux (Roux 1989) et Casabonne (Casabonne Masonnave 1987) à partir des travaux de Kemp (Kemp 1956) et de Gode et Kuka (Gode et Kuka 1970).

En présence de calcium, Gode et Kuka ont mis en évidence la formation de trois borates de calcium et précisé leur domaine de pH d'existence (Figure 63) :

- la noblélite, $\text{Ca}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$ ($5,5 < \text{pH} < 7,4$) ;
- l'inyoite, $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5](\text{H}_2\text{O})_4$ ($7,4 < \text{pH} < 9,6$) ;
- l'hexahydroborite, $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($9,6 < \text{pH} < 13,5$), avec une conversion possible en flovolite, $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, pour des concentrations en bore et en calcium élevées ou lors d'une élévation de température. Toutefois,

Casabonne (Casabonne Masonnave 1987) a précisé qu'à température ambiante, le composé stable est l'hexahydroborite.

De plus, un borate de calcium amorphe a été mis en évidence par diffraction des rayons X par Gode et Kuka (Gode et Kuka 1970), par suite du mélange de solutions saturées de borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$, et de chlorure de calcium. Casabonne a lui aussi observé ce composé et a déterminé par analyse chimique la composition suivante : $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cet auteur a aussi montré que ce composé est stable pour un rapport molaire B/Ca compris entre 6 et 12 et un pH compris entre 9 et 11. Une étude plus récente effectuée par Champenois (Champenois 2012) a montré que ce composé semble être un précurseur de l'inoite.

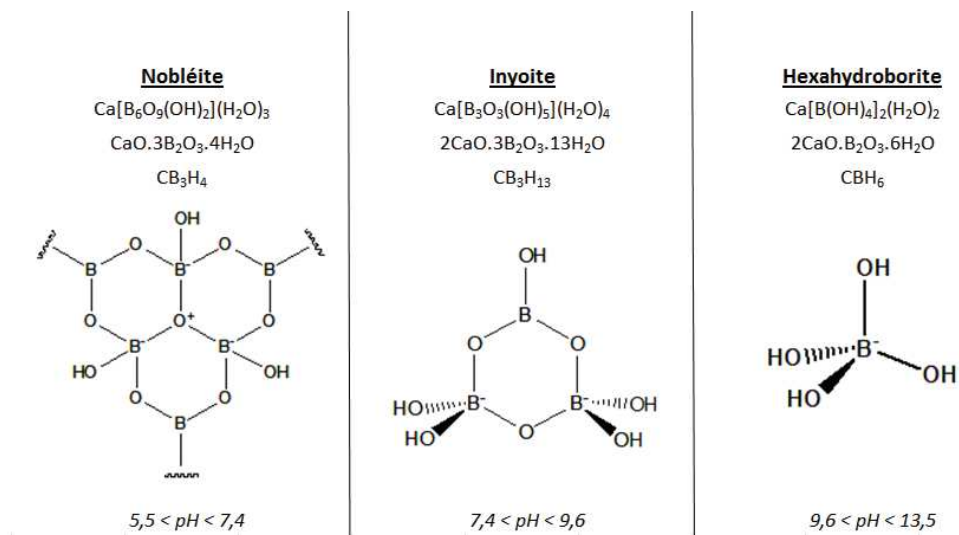


Figure 63 : Nature, coordinence du bore et domaine approximatif de pH d'existence des borates de calcium hydratés susceptibles de se former en milieu cimentaire (Gode et Kuka 1970)

En présence de calcium et de sodium, un borate mixte de calcium et de sodium précipite en solution aqueuse : l'ulexite de formule $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_5$ (Réaction 29). Gode et Kuka (Gode et Kuka 1970) obtiennent ce composé pour un pH compris entre 8,5 et 10,0 par mûrissement d'un borate de calcium amorphe dans une solution saturée de borax à température ambiante. Ces auteurs ont aussi précisé que la précipitation d'ulexite est souvent accompagnée de la précipitation d'inoite (Réaction 30).



$$\log K_{29} (25^\circ\text{C}) = -28,5 \text{ (Casabonne Masonnave 1987, Roux 1989)}$$



$$\log K_{30} (25^\circ\text{C}) = -19,72 \text{ (Casabonne Masonnave 1987, Roux 1989)}$$

L'ulexite peut aussi précipiter sous forme mal cristallisée dans les conditions expérimentales décrites par Casabonne (Casabonne Masonnave 1987) : rapport molaire B/Ca de 9 obtenu par mélange de chaux et d'acide borique, pH ajusté à 10,5 par ajout d'hydroxyde de sodium. Ce composé très faiblement cristallisé vis-à-vis de la diffraction des rayons X, mais présentant tout de même un domaine cristallin cohérent à courte distance, a été appelé « pseudo-ulexite » lors des études menées par Champenois (Champenois 2012) et a été décrit comme précurseur de l'ulexite.

Cet auteur a aussi noté qu'en présence de sodium, la pseudo-ulexite précipite au détriment du précurseur de l'inoite $C_2B_3H_8$.

1.2.3. Boroaluminates de calcium : phases AFm et AFt

L'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux bélitique à forte teneur en ye'elimeite, contenant de 0 à 30 % massique de gypse, conduit principalement à la formation d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate de calcium hydraté, ainsi que d'hydroxyde d'aluminium.

L'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté appartiennent à deux familles bien connues, les phases AFt et les phases AFm, présentées dans le chapitre I. La structure de ces hydrates est flexible et une substitution des ions sulfate par les ions borate est possible. Une preuve de cette substitution est l'existence de minéraux naturels (phases de type AFt) incorporant des ions borate et ayant le même groupe d'espace que l'ettringite, à savoir *P31c* :

- la sturmanite, de formule $Ca_6(Fe,Al)_2(SO_4)_2(B(OH)_4)(OH)_{12}.26H_2O$, au sein de laquelle les ions sulfate sont partiellement substitués par les ions borate et les ions aluminate par les ions Fe^{3+} (Peacor 1983, Antao 2004) ;
- la charlesite, de formule $Ca_6(Al,Si)_2(SO_4)_2(B(OH)_4)(OH)_{12}.26H_2O$, au sein de laquelle les ions sulfate sont partiellement substitués par les ions borate et les ions aluminate par les ions silicate (Dunn 1983).

1.2.3.1. Boro-AFt

Les ions borate peuvent totalement substituer les ions sulfate au sein de l'ettringite (Wenda et Kuzel 1983), avec existence de deux phases :

- pour une forte concentration en ions borate :
 $3CaO. Al_2O_3. 2Ca(B(OH)_4)_2. 2Ca(OH)_2. 36H_2O$;
- pour une concentration en ions borate plus faible :
 $3CaO. Al_2O_3. Ca(B(OH)_4)_2. 2Ca(OH)_2. 36H_2O$.

L’analyse par spectroscopie infrarouge a montré que le bore est en coordinence 4, soit sous la forme $B(OH)_4^-$.

Poellmann (Poellmann 1993) et Csetenyi (Csetenyi et Glasser 1993) admettent l’existence d’une solution solide complète $3CaO.Al_2O_3.xCa(OH)_2.(3-x)Ca(B(OH)_4)_2.nH_2O$ entre ces deux phases de type Aft boratées, avec x compris entre 1 et 2, en se basant sur le fait qu’aucun dédoublement de pic n’est observé sur les diffractogrammes. L’ensemble de ces composés cristallins cristallise dans le même groupe d’espace P31c que l’ettringite, avec $a = 11,022 \text{ \AA}$ et $c = 21,375 \text{ \AA}$ pour la boro-Aft à forte teneur en bore.

D’un point de vue thermodynamique, Csetenyi (Csetenyi et Glasser 1993) montre que le composé stable est la boro-Aft la plus riche en bore $C_3A.[Ca(B(OH)_4)_2]_2.Ca(OH)_2.33H_2O$. Son produit de solubilité a été déterminé par Csetenyi (Csetenyi et Glasser 1993), Bothe (Bothe et Brown 1998) et plus récemment par Champenois (Champenois 2012) (Réaction 31). Les constantes de formation ont été recalculées dans le formalisme de notre base de données chess_especes_boratees_lithiees (Réaction 32) (Tableau 23).

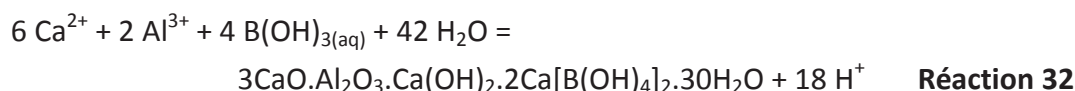
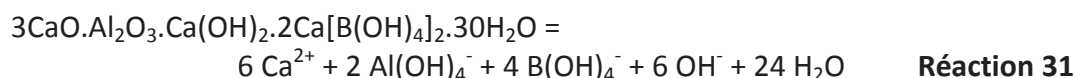


Tableau 23 : Comparaison des produits de solubilité de la boro-Aft déterminés à 25°C par Csetenyi (Csetenyi and Glasser 1993), Bothe (Bothe and Brown 1998) et Champenois (Champenois 2012), puis des constantes de formation recalculées dans le formalisme de la base chess_especes_boratees_lithiees

Source	(Csetenyi and Glasser 1993)	(Bothe and Brown 1998)	(Champenois 2012)
Produit de solubilité pK_s (Réaction 31)	57,06	44,23	42,9
Constante de formation $\log K$ (Réaction 32)	-109,64	-122,47	-123,8

La structure cristalline de cette phase a été résolue par Champenois (Champenois 2012). L’affinement Rietveld réalisé a conduit à la formule générale $C_3A.2Ca(B(OH)_4)_2.Ca(OH)_2.24H_2O$. Les groupements borate sont orientés selon la même direction et occupent tous les sites anioniques, amenant à des différences structurales avec l’ettringite (Figure 64). La boro-Aft cristallise dans le groupe d’espace $P3c1$ et possède un degré de symétrie supérieur à celui de l’ettringite.

D’autres composés ont été mis en évidence, avec une substitution partielle des ions sulfate par les ions borate (Kumarathasan 1990, Csetenyi et Glasser 1993). De même, Champenois (Champenois 2012), en étudiant le comportement de la boro-AFt en milieu sulfaté, a mis en évidence la formation d’une phase AFt mixte incorporant sulfates et borates. Néanmoins, la différence de symétrie entre les structures de l’ettringite et de la boro-AFt exclut l’existence d’une solution solide complète entre ces deux pôles.

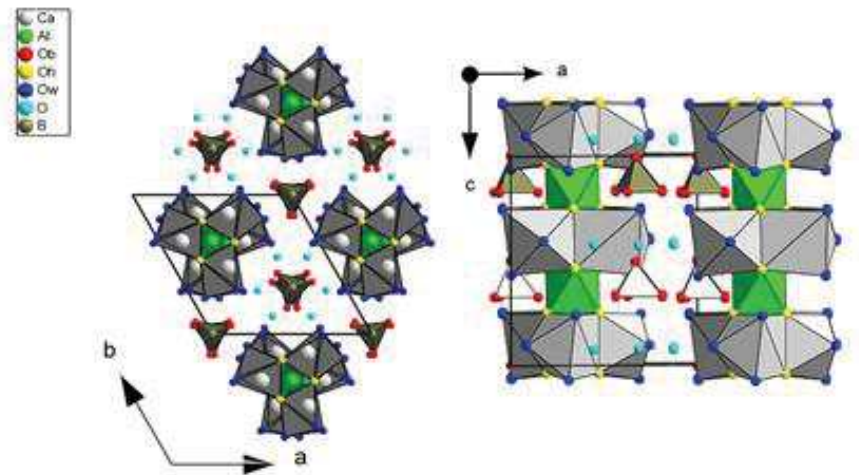


Figure 64 : Représentation structurale de la boro-AFt dans le plan (ab) et dans le plan (ac) (Champenois 2012)

1.2.3.2. Boro-AFm

Plusieurs auteurs ont décrit l’existence d’une phase de type AFm incorporant des ions borate, appelée monoboroaluminate de calcium hydraté, de formule $C_4A.1/2B_2O_3.12H_2O$ (Wenda et Kuzel 1983, Csetenyi et Tamas 1990), sans fournir de données cristallographiques précises.

Une récente étude (Champenois 2012) a permis de lever les incertitudes sur l’organisation des atomes de bore au sein de cette phase de type AFm. La boro-AFm cristallise dans le groupe d’espace présentant le plus haut degré de symétrie ($R\bar{3}c$) déjà rencontré pour les phases de type AFm. Le bore se trouve en coordination triangulaire plan avec des atomes d’oxygène à chaque sommet. L’organisation des borates au sein de cette phase peut être écrite $B(OH)O_2^{2-}$ (Figure 65). Ces borates sont faiblement liés au centre de l’interfeuille, contrairement à d’autres anions en coordination trigonale (carbonates et nitrates par exemple). Néanmoins, cette localisation au sein de l’interfeuille a déjà été rencontrée pour les carbonates dans le cas d’une phase AFm mixte incorporant sulfates et carbonates (Mesbah 2012).

Son produit de solubilité a été déterminé par Bothe (Bothe et Brown 1998) et plus récemment par Champenois (Champenois 2012) (Réaction 33). Les constantes de formation ont été recalculées dans le formalisme de notre base de données chess_especes_boratees_lithiees (Réaction 34) (Tableau 24).

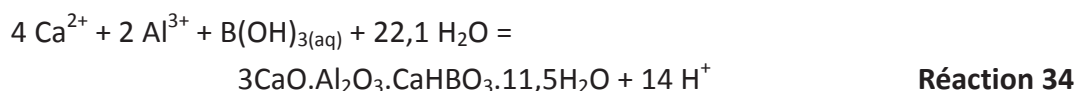
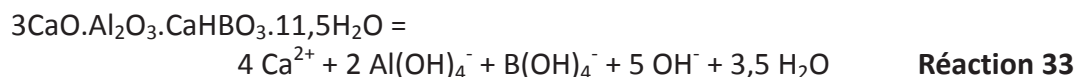


Tableau 24 : Comparaison des produits de solubilité de la boro-AFm déterminés à 25°C par Bothe (Bothe and Brown 1998) et Champenois (Champenois 2012), puis des constantes de formation recalculées dans le formalisme de la base chess_especes_boratees_lithiees

Source	(Bothe and Brown 1998)	(Champenois 2012)
Produit de solubilité pK_s (Réaction 33)	1,45	1,44
Constante de formation $\log K$ (Réaction 34)	-96,5	-94,1

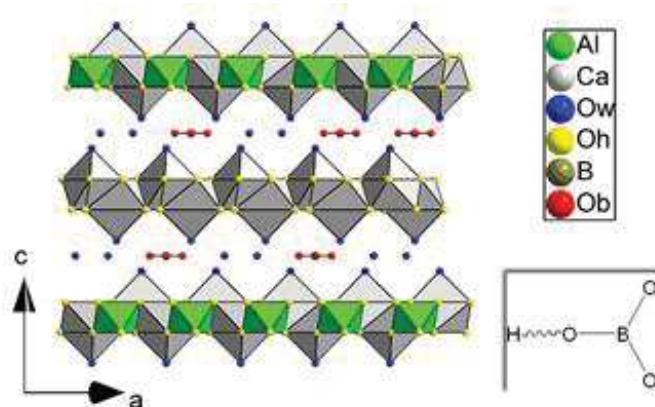


Figure 65 : Représentation structurale de la boro-AFm dans le plan (ac) (Champenois 2012)

1.3. Récapitulatif des espèces boratées

Le Tableau 25 récapitule les espèces boratées aqueuses et minérales recensées dans cette revue bibliographique ainsi que leur constante de formation à 25°C. Celles-ci ont été ajoutées à la base de données chess_especes_boratees_lithiees.

Tableau 25 : Nature et constante de formation à 25°C des espèces boratées aqueuses et minérales susceptibles de se former en milieu cimentaire

Espèces aqueuses	Réaction de formation	log K à 25°C
$B(OH)_4^-$	$B(OH)_3(aq) + OH^- = B(OH)_4^-$	-9,24
$B_3O_3(OH)_4^-$	$3 B(OH)_3(aq) + OH^- = B_3O_3(OH)_4^- + 3 H_2O$	-7,21
$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	$4 B(OH)_3(aq) + 2 OH^- = B_4O_5(OH)_4^{2-} + 5 H_2O$	-15,89
$B_5O_6(OH)_4^-$	$5 B(OH)_3(aq) + OH^- = B_5O_6(OH)_4^- + 6 H_2O$	-7,01
$NaB(OH)_4^0_{(aq)}$	$B(OH)_3(aq) + Na^+ + H_2O = NaB(OH)_4^0_{(aq)} + H^+$	-8,91
$CaB(OH)_4^+_{(aq)}$	$B(OH)_3(aq) + Ca^{2+} + H_2O = CaB(OH)_4^+_{(aq)} + H^+$	-7,53
$MgB(OH)_4^+_{(aq)}$	$B(OH)_3(aq) + Mg^{2+} + H_2O = MgB(OH)_4^+_{(aq)} + H^+$	-7,74
$LiB(OH)_4^0_{(aq)}$	$B(OH)_3(aq) + Li^+ + H_2O = LiB(OH)_4^0_{(aq)} + H^+$	-6,93
Espèces minérales	Réaction de formation	log K à 25°C
Boric_acid	$B(OH)_3(aq) = \text{Boric_acid}$	0,0438
Borax	$4 B(OH)_3(aq) + 2 Na^+ + 5 H_2O = \text{Borax} + 2 H^+$	-24,74
Sborgite	$10 B(OH)_3(aq) + 2 Na^+ = \text{Sborgite} + 2 H^+ + 4 H_2O$	-8,99
$NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$	$B(OH)_3(aq) + Na^+ + 3 H_2O = NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O + H^+$	-18,55
Hexahydroborite	$2 B(OH)_3(aq) + Ca^{2+} + 6 H_2O = \text{Hexahydroborite} + 2 H^+$	-13,65
Inyoite	$3 B(OH)_3(aq) + Ca^{2+} + 2 OH^- + 5 H_2O = \text{Inyoite}$	-19,72
Nobleite	$6 B(OH)_3(aq) + Ca^{2+} = \text{Nobleite} + 2 H^+ + 3 H_2O$	-7,75
Ulexite	$5 B(OH)_3(aq) + Ca^{2+} + Na^+ = \text{Ulexite} + 3 H^+$	-28,5
$LiBO_2 \cdot 8H_2O$	$B(OH)_3(aq) + Li^+ + 7 H_2O = LiBO_2 \cdot 8H_2O + H^+$	-6,77
$Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$	$4 B(OH)_3(aq) + 2 Li^+ = Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O + 2 H^+ + 2 H_2O$	-11,15
Boro-Aft	$6 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 4 B(OH)_3(aq) + 42 H_2O = \text{Boro-Aft} + 18 H^+$	-123,8
Boro-AFm	$4 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + B(OH)_3(aq) + 22,1 H_2O = \text{Boro-AFm} + 14 H^+$	-94,1

1.4. Validation de la base de données chess_especes_boratees_lithiees

Afin de valider la base de données chess_especes_boratees_lithiees, un titrage dans des conditions proches de celles de notre étude a été effectué puis simulé à l’aide du code de calcul Chess. Pour cela, une solution de 100 mL contenant 1 mol/L d’acide borique et 50 mmol/L d’hydroxyde de lithium a été titrée par une solution de 150 mL d’hydroxyde de sodium à 1 mol/L.

La Figure 66 compare l’évolution expérimentale du pH de la solution lors de titrage à celle calculée. Les résultats obtenus sont en bon accord. La base de données chess_especes_boratees_lithiees sera donc utilisée pour la suite de l’étude.

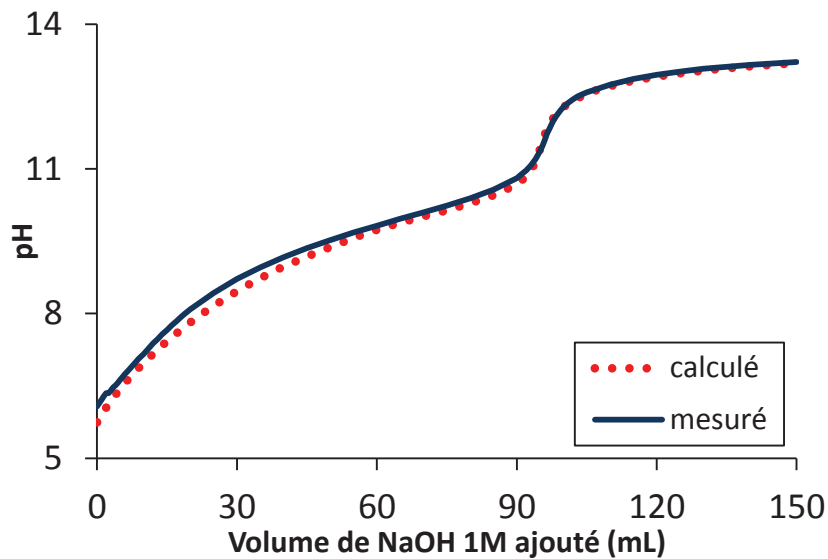


Figure 66 : Dosage d’une solution à 1mol/L d’acide borique et à 50 mmol/L d’hydroxyde de lithium par une solution d’hydroxyde de sodium à 1mol/L – Comparaison des valeurs expérimentales et calculées

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre, nous nous proposons d’étudier l’hydratation de ciments sulfo-alumineux comportant 0 ou 10 % de gypse en présence de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium. Le clinker sulfo-alumineux et le gypse sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre II.

2.1. Elaboration des échantillons

Deux types de matériaux sont étudiés : des pâtes de ciment et des mortiers. Leurs caractéristiques sont brièvement décrites dans la suite.

2.1.1. Pâtes

Les pâtes de ciment sont obtenues par mélange du ciment et de la solution de gâchage à l’aide d’un malaxeur normalisé de laboratoire (EN 196-1) pendant trois minutes à vitesse lente puis deux minutes à vitesse rapide. Le rapport L/C a été fixé à 0,6.

La solution de gâchage est obtenue par dissolution d’acide borique (AnalaR Normapur VWR) dans de l’eau déminéralisée. La concentration totale en bore est fixée à 1 mol/L, valeur représentative de celle pouvant être rencontrée dans des déchets riches en bore à conditionner. Signalons par ailleurs que Champenois (Champenois 2012) a déjà étudié l’hydratation du même ciment sulfo-alumineux par une solution de borate de sodium à

1 mol/L. Nos résultats, obtenus en présence de bore et de lithium, pourront donc être directement comparés à ce travail. Le pH de la solution de gâchage est ajusté à la valeur de 11,0 par ajout d’hydroxyde de lithium (Prolabo Chemical, VWR – minimum 99 %) et d’hydroxyde de sodium (AnalaR Normapur, VWR – minimum 99 %).

2.1.2. Mortiers

Pour la fabrication de mortiers, du sable est ajouté au système. En s’appuyant sur les travaux de Berger (Berger 2009), un mélange de deux sables siliceux est utilisé. Le premier est un sable fin, de référence Sibelco NE₃₄, contenant 99,83 % de silice et 0,17 % d’impuretés composées essentiellement d’oxydes de fer, d’aluminium et de titane. Sa distribution granulaire est caractérisée par une étendue de 0 à 300 µm et un D₅₀ de 209 µm. Le second est un sable plus grossier, de référence Sibelco DU_{0,3/1,2}, contenant 99,3 % de silice et 0,7 % d’impuretés, de même nature que celles du sable précédent. Sa distribution granulaire est caractérisée par une étendue de 300 µm à 1200 µm, avec un D₅₀ de 475 µm. Le rapport massique L/C des mortiers est fixé à 0,6, comme celui des pâtes. Dans ces conditions, l’utilisation du sable fin seul conduit à une mauvaise ouvrabilité en raison de sa finesse et, à l’opposé, l’utilisation du sable plus grossier seul provoque un ressuage. D’après les études menées par Berger (Berger 2009), le mélange des deux sables dans le rapport massique DU_{0,3/1,2} / NE₃₄ = 4 (Figure 67) permet d’obtenir un mortier ouvrable à l’état frais sans ressuage. C’est donc ce rapport qui est adopté dans la suite. Il est à noter que la distribution granulaire obtenue n’est pas optimisée vis-à-vis de la résistance mécanique des mortiers durcis.

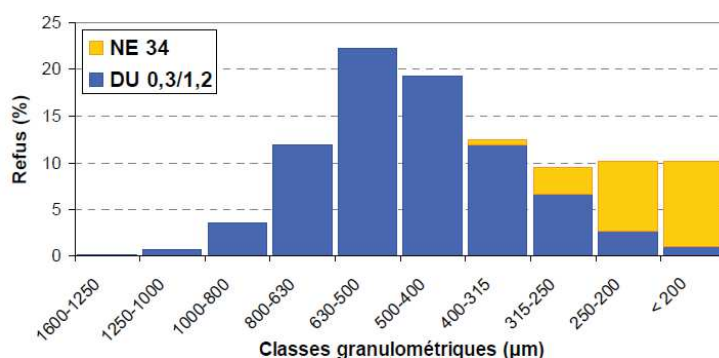


Figure 67 : Granulométrie du mélange de sables utilisé pour la réalisation des mortiers (Berger 2009)

Un rapport massique unique sable/ciment (S/C) a été choisi pour cette étude. L’étude de l’influence de ce rapport ne faisant pas partie des objectifs de cette thèse, celui-ci a été fixé à une valeur de trois afin de limiter l’échauffement lors de l’hydratation. Cette valeur a

été déterminée à partir d'essais de calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers de clinker sulfo-alumineux (Berger 2009).

Les mortiers sont obtenus en malaxant pendant cinq minutes le mélange des deux sables et le ciment, puis la solution de gâchage est ensuite ajoutée et l'ensemble est mélangé pendant cinq minutes, selon la même procédure que pour les pâtes.

L'étude des propriétés massiques, dimensionnelles et mécaniques au cours du temps a été effectué sur des mortiers ($S/C = 3$ - $L/C = 0,6$ - $Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker), préparés à partir de ciment comportant 0 ou 10 % de gypse. Ces mortiers sont coulés dans des moules métalliques afin d'obtenir des éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm³, puis placés en enceinte climatique à 20°C et 90 % d'humidité relative pendant 7 jours avant démoulage. Après démoulage, la moitié des éprouvettes est conservée sous eau en bac unique et l'autre moitié individuellement sous sac à une température de 20°C. Leurs variations pondérales et dimensionnelles ont été déterminées à 7, 28, 90 et 300 jours, ainsi que leur résistance à la flexion et à la compression (Annexes A.4.1 et A.4.2).

2.2. Caractérisation des pâtes de ciment en cours d'hydratation

2.2.1. Microcalorimétrie isotherme

Le flux thermique dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux a été suivi par microcalorimétrie isotherme à 25°C (Annexe A.1.1). Les essais sont réalisés sur une masse de pâte de ciment de 2,50 g introduite dans un tube en verre juste après le gâchage. Ce tube est lui-même placé dans une cellule métallique hermétiquement fermée et l'ensemble est introduit dans l'appareil. Le microcalorimètre ayant besoin d'un temps d'équilibrage de l'ordre d'une heure après la mise en place de l'échantillon dans l'appareil, cela ne permet pas d'étudier des systèmes rapides. Les données recueillies, i.e. le flux de chaleur en fonction du temps, permettent de mettre en évidence l'accélération ou le retard de l'hydratation.

2.2.2. Mesures couplées du module élastique, de la température et de la conductivité électrique des pâtes de ciment

Une cellule (Figure 68), mise au point par Champenois (Champenois 2012), a été utilisée pour mesurer simultanément les modules visqueux et élastique, la conductivité ainsi que la température de pâtes de ciment lors de leur hydratation au jeune âge. Ceci permet de

s’affranchir des phénomènes de thermodépendance et d’éliminer le biais d’interprétation de résultats acquis séparément à des températures légèrement différentes. Le volume de la cellule a été fixé à 70 mL.

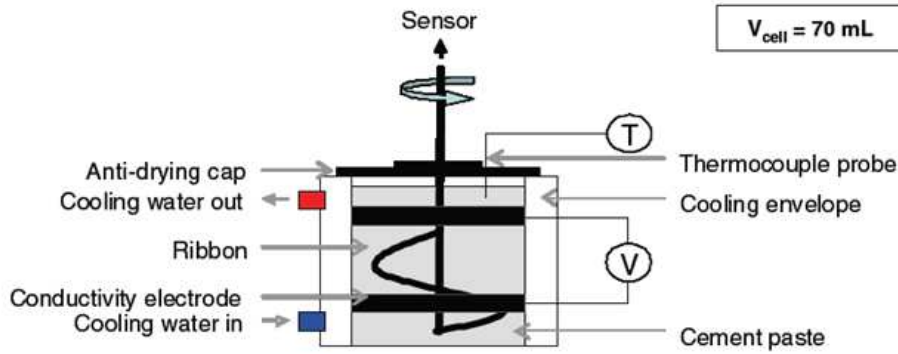


Figure 68 : Schéma de la cellule de mesure couplée : conductimétrie, rhéologie et température (Champenois 2012)

La sonde de température, placée dans la partie haute de l’échantillon, est un thermocouple de type K relié à un thermomètre de type Testo 735 permettant de collecter les données en fonction du temps. Il est ainsi possible de mesurer l’échauffement lié à la dissolution des anhydres et d’obtenir une information calorimétrique.

La mesure de la conductivité est assurée par la présence d’électrodes annulaires en acier inoxydable, aux bornes desquelles un courant alternatif est appliqué afin d’éviter leur polarisation. Le suivi de l’évolution du potentiel en fonction du temps aux bornes des électrodes permet l’application de la loi d’Ohm. Un étalonnage préalable de la cellule est effectué à l’aide d’une solution étalon de chlorure de potassium de conductivité égale à 12,888 mS/cm à 25°C. La collecte des données est assurée via la connexion au canal EC d’un multimètre (Consort C861), piloté grâce au logiciel Consort Dis Data.

L’évolution des propriétés viscoélastiques au cours du temps est suivie par rhéométrie dynamique oscillatoire grâce à un rhéomètre à contrainte imposée piloté en déformation de type AR-G2 (TA Instrument). Une contrainte de cisaillement sinusoïdale γ est appliquée à la pâte de ciment à une fréquence d’oscillation ω constante (Equation 1). La déformation résultante τ est mesurée par l’intermédiaire du couple et est aussi sinusoïdale, avec δ le déphasage entre la contrainte et la déformation (Equation 2).

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{Equation 1}$$

$$\tau = \tau_0 e^{i\omega t + \delta} \quad \text{Equation 2}$$

Dans le domaine viscoélastique linéaire du matériau, le module de cisaillement complexe G^* est égal au rapport entre la contrainte et la déformation et est défini par

l'équation 3 où G' est le module élastique et G'' le module visqueux. Le domaine de linéarité viscoélastique correspond à la zone dans laquelle la déformation est indépendante de la contrainte appliquée. Physiquement, ce domaine traduit une gamme de contraintes n'impliquant pas de déstructuration du matériau.

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Equation 3}$$

Une géométrie de type ruban hélicoïdal a été utilisée pour mener les essais. Ce type de géométrie est le plus adapté pour les systèmes granulaires et permet d'éviter les phénomènes de ségrégation au sein de la pâte. Cette géométrie non conventionnelle a été calibrée en utilisant une huile standard (S600 - 2, 089 Pa.s - PSI) selon la procédure définie par Ait-Kadi et al (Ait-Kadi 2002).

La contrainte de cisaillement et la fréquence de balayage ont été fixées respectivement à 10^{-4} et 0,5 rad/s afin d'effectuer les mesures dans le domaine de linéarité viscoélastique des pâtes de ciment sulfo-alumineux.

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

2.2.3. Extraction de solution interstitielle

La solution interstitielle des pâtes de ciment a été extraite par pressage, puis analysée par ICP-AES (Annexe A.3.2) à différentes échéances comprises entre 0 et 60 heures (pâte de ciment avec 10 % de gypse) ou 0 et 8 heures (pâte sans gypse).

2.2.4. Caractérisation de la minéralogie

Les évolutions minéralogiques des différentes pâtes de ciment au cours du temps ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Annexe A.2.1) et thermogravimétrie (Annexe A.2.3) après arrêt d'hydratation. Pour ce faire, les échantillons ont été broyés, immergés dans l'isopropanol, puis séchés en enceinte à hygrométrie fixée à 20 % HR (par une solution saline saturée d'acétate de potassium). Cette technique a été préférée à la lyophilisation afin de ne pas modifier l'assemblage minéralogique.

Quelques observations en microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur fractures afin d'obtenir des informations sur la morphologie des hydrates formés (Annexe A.2.5). Enfin, la spéciation du bore dans la pâte de ciment a pu être précisée par RMN du bore 11 (Annexe A.2.4).

3. ETUDE DE L'HYDRATATION AU JEUNE AGE DE PATES DE CIMENT SULFO-ALUMINEUX EN PRESENCE DE BORATE DE SODIUM ET D'HYDROXYDE DE LITHIUM

3.1. Influence de la concentration en lithium sur la cinétique d'hydratation du ciment sulfo-alumineux (à concentration fixe en bore)

La cinétique d'hydratation des ciments sulfo-alumineux étant ralentie par les ions borate, elle a pu être étudiée par microcalorimétrie isotherme à 25°C (Annexe A.1.1). Cette technique permet de comparer pour différents systèmes le temps auquel le flux de chaleur atteint son maximum.

Différentes teneurs en lithium ont été testées entre 0 et 0,65 mmol/g de clinker, avec une teneur en bore et un pH fixes ($[B]_{\text{tot}} = 1 \text{ mol/L}$ - $\text{pH} = 11,0$) pour des échantillons de pâtes de ciment comportant 0 et 10 % de gypse (Figure 69-a et b).

Pour les deux taux de gypse étudiés, le retard à l'hydratation dû aux ions borate est réduit par la présence de lithium. Cependant, cette diminution n'est pas linéaire en fonction de la teneur en lithium dans la solution de gâchage. Le temps pour lequel le flux de chaleur est maximal (Figure 70) :

- diminue fortement lorsque le rapport Li/C augmente dans l'intervalle 0 - 0,05 mmol/g de clinker ;
- diminue plus lentement lorsque le rapport Li/C augmente dans l'intervalle 0,05 - 0,25 mmol/g de clinker ;
- ne varie plus significativement lorsque le rapport Li/C excède 0,25 mmol/g de clinker.

L'ion lithium a donc la même influence sur la cinétique d'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux en l'absence et en présence d'ions borate, à la différence près que la teneur en lithium dans la solution de gâchage doit être plus élevée en présence d'ions borate pour atteindre le plateau.

En revanche, pour une teneur en lithium donnée, l'augmentation du taux de gypse ralentit l'hydratation, alors que l'inverse est observé en l'absence d'ions borate. Il a été mis en évidence par Champenois (Champenois 2012) que l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux est ralentie par l'augmentation du taux de gypse en présence d'ions borate. Cet effet demeure donc en présence de lithium.

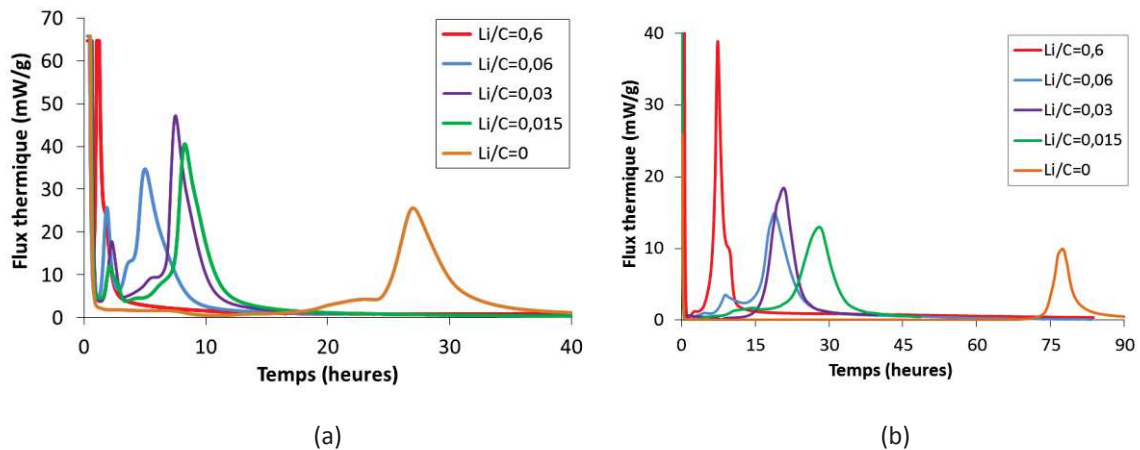


Figure 69 : Influence de la concentration en lithium (ajouté sous forme d’hydroxyde de lithium) sur le flux de chaleur produit lors de l’hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) par une solution de borate de sodium ([B] = 1 mol/L, pH = 11,0) (a) 0 % de gypse, (b) 10 % de gypse

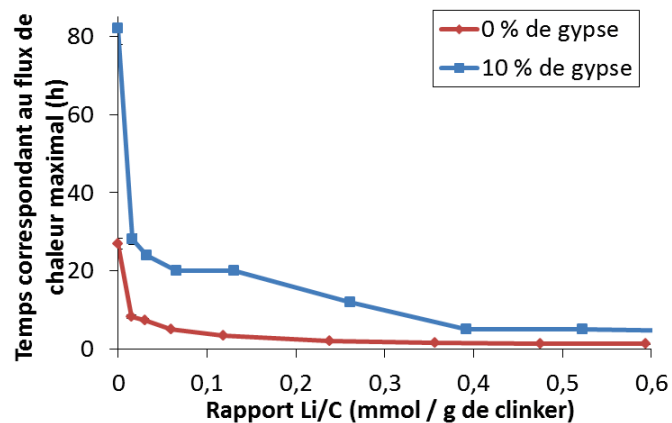


Figure 70 : Influence de la concentration en lithium (ajouté sous forme d’hydroxyde de lithium) sur le temps auquel le flux de chaleur atteint son maximum (0 et 10 % de gypse) lors de l’hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) par une solution de borate de sodium ([B] = 1 mol/L, pH = 11,0)

Dans la suite de l’étude, nous avons choisi de fixer le rapport Li/C à 0,03 mmol/g de clinker :

- l’effet de limitation du retard induit par les ions borate est important (temps correspondant au flux de chaleur maximal divisé par un facteur trois) ;
- les résultats obtenus pourront être comparés à ceux présentés dans le chapitre II en l’absence de bore.

3.2. Hydratation au jeune âge d'un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse

3.2.1. Hydratation par une solution de borate de sodium en l'absence de lithium

L'étude de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par une solution de borate de sodium à pH = 11,0 a été menée par Champenois (Champenois 2012). Nous rappelons brièvement les résultats obtenus, qui serviront de référence pour la suite de notre étude.

L'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux comportant 10 % massique de gypse par une solution de borate de sodium à pH = 11,0 (Figure 71) comporte quatre périodes principales :

- Etape I : Dans les premières heures, le module élastique de la pâte de ciment augmente jusqu'à l'atteinte d'un plateau. La température de la pâte n'évolue pas notablement, ce qui témoigne d'une très faible dissolution des phases anhydres du ciment. La conductivité de la pâte diminue aussi jusqu'à l'atteinte d'un plateau.

- Etape II : Pendant plusieurs heures, le module élastique de la pâte de ciment ainsi que la conductivité restent approximativement constants et la pâte de ciment ne présente aucun échauffement.

- Etape III : Un auto-échauffement important de la pâte est remarqué et relié à sa consolidation rapide, ainsi que le montre l'augmentation brutale du module élastique. Ceci est dû à l'accélération de l'hydratation, conduisant à une dissolution d'anhydres et une précipitation massive d'hydrates. La conductivité chute suite à la perte de mobilité des espèces en solution.

- Etape IV : L'hydratation est ralentie, le module élastique n'évolue plus, la température de la pâte de ciment se stabilise à sa température initiale et la conductivité est quasi-nulle. L'hydratation de la pâte de ciment est alors contrôlée par diffusion au travers des couches d'hydrates formées.

Cette étude a permis de mettre en évidence que jusqu'à l'étape III, très peu de ye'elimite est dissoute. En revanche, le gypse se dissout progressivement et est épuisé à la fin de l'étape II. Une étude par RMN du bore 11 effectuée sur cette pâte de ciment à 24 heures d'hydratation met en évidence la présence d'un composé boraté amorphe : l'ulexite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$).

La solution interstitielle a été extraite des pâtes de ciment âgées de 15 minutes à 110 heures (Figure 72) puis analysée :

- pendant la première étape : la concentration en bore décroît très rapidement de 90 %. De même, la concentration en sodium est réduite de 20 % et celle de calcium de 50 %, tandis que le pH diminue de 11,7 à 10,8 ;

- les concentrations et le pH évoluent peu jusqu'à la fin de l'étape II ;
- la concentration en sulfates chute alors et le pH augmente brutalement à 12,9.

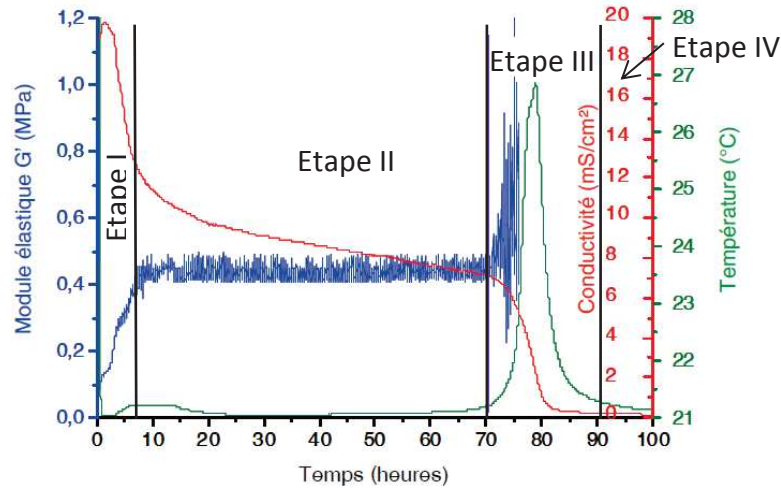


Figure 71 : Evolution du module élastique, de la conductivité et de la température lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)

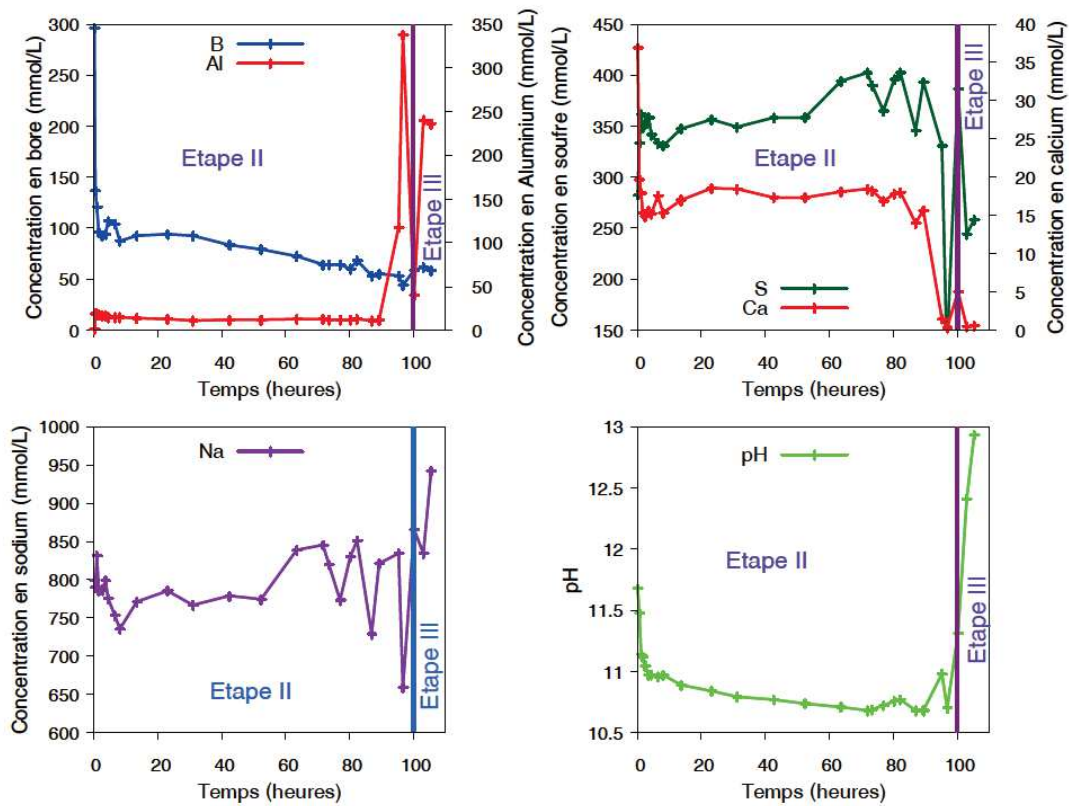


Figure 72 : Evolution au cours du temps du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)

L’ensemble de ces éléments permet de préciser le déroulement de l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse par une solution de borate de sodium (Figure 73) :

- Etape I et II : faible consommation de ye’elimite, dissolution progressive du gypse, faible précipitation d’hydroxyde d’aluminium ainsi que de phases AFt et précipitation d’ulexite ;
- Epuisement du gypse à la fin de l’étape II et augmentation du pH ;
- Etape III : déstabilisation de l’ulexite suivie par la dissolution massive des anhydres et la précipitation massive des hydrates (phases AFt, hydroxyde d’aluminium et phase U) ;
- Etape IV : décélération de l’hydratation, qui est alors contrôlée par diffusion au travers de couches d’hydrates formées à la surface des grains anhydres.

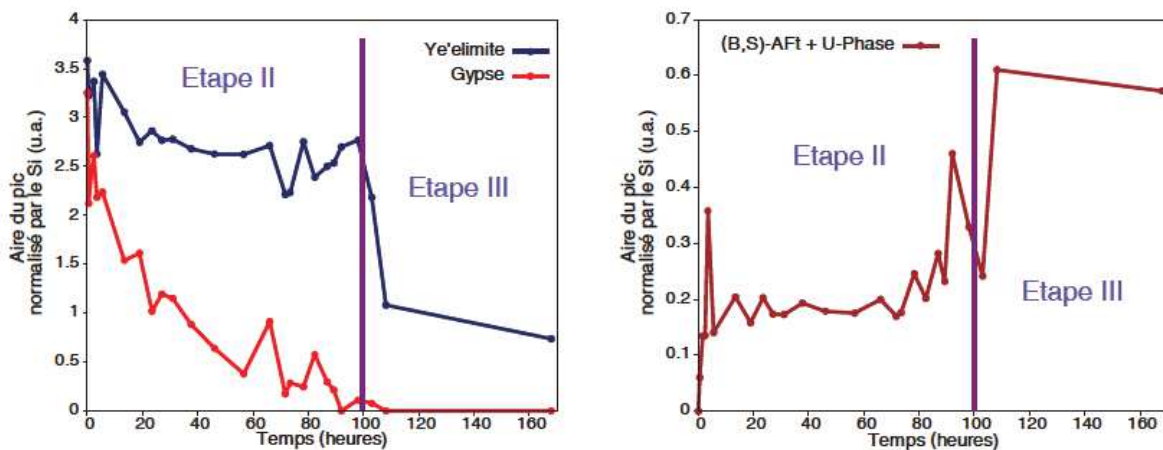


Figure 73 : Etude de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude – Evolution au cours du temps de l’aire des pics de diffraction de la ye’elimite {311} et {202}, du gypse {020}, de la (B,S)-AFt {100} et de la phase U {001} normalisée par l’aire du pic {111} du silicium (Champenois 2012)

3.2.2. Hydratation par une solution de borate de sodium en présence d’hydroxyde de lithium

A partir des courbes d’évolution du module élastique, de la conductivité électrique et du flux thermique (les évolutions de température de la pâte de ciment n’étant pas assez significatives pour être exploitées) (Figure 74), trois étapes seulement peuvent être définies lors de l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux comportant 10 % de gypse par une solution de borate de sodium et de lithium ($L/C = 0,6$ - $\text{Li}/C = 0,03$ mmol/g de clinker) à $\text{pH} = 11,0$.

- Etape I : Pendant les premières heures, le module élastique augmente progressivement. La température de la pâte de ciment n’évolue pas notablement, ce qui témoigne d’une faible dissolution des phases anhydres du ciment. De même, la conductivité de la pâte ne diminue que très légèrement.
- Etape III : Le flux thermique augmente rapidement. Deux pics sont observés, un premier entre 10 et 15 heures d’hydratation, puis un second, où le flux thermique atteint son maximum, après 27 heures d’hydratation. Ceci témoigne d’une accélération de la dissolution des phases anhydres. Dans le même temps, le module élastique augmente plus rapidement, ce qui indique une consolidation du matériau suite à la précipitation d’hydrates. La conductivité électrique chute brutalement, ce qui peut résulter d’une diminution des concentrations en solution, mais aussi d’une chute de mobilité des espèces ioniques en solution suite à la structuration du matériau.
- Etape IV : L’hydratation est ralentie, le module élastique n’évolue plus et la température de la pâte de ciment se stabilise à sa température initiale. De plus, la conductivité de la pâte devient pratiquement nulle. L’hydratation de la pâte de ciment est alors vraisemblablement contrôlée par la diffusion au travers des couches d’hydrates.

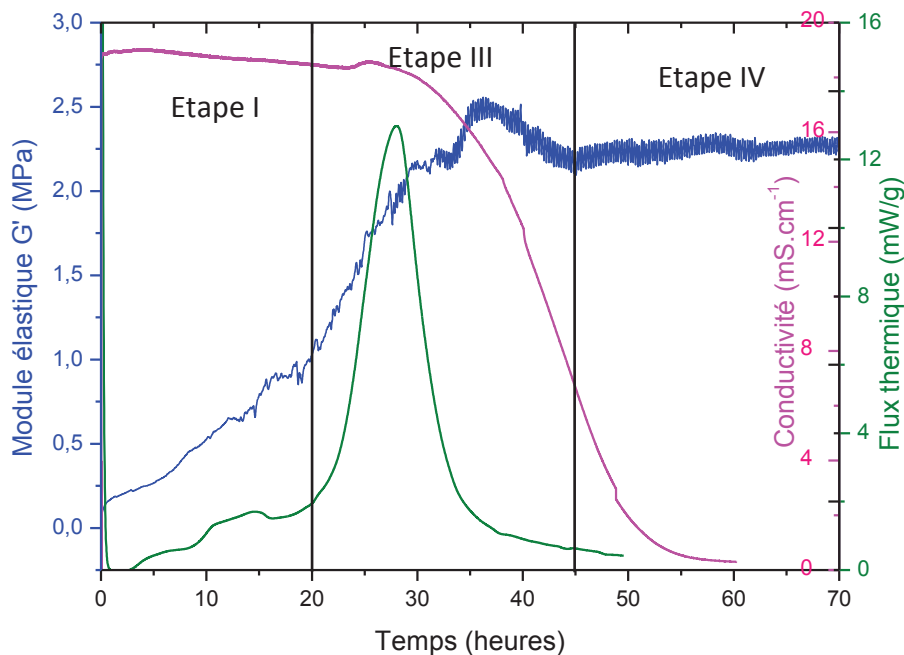


Figure 74 : Evolution du module élastique, de la température et de la conductivité lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

Remarquons que lorsque le lithium est ajouté, l'hydratation du ciment sulfo-alumineux à 10 % de gypse par une solution de borate de sodium ne comporte plus d'étape II correspondant au long palier de module élastique avant la période d'accélération de l'hydratation.

Pour mieux comprendre les processus d'hydratation au jeune âge, des arrêts d'hydratation avec extraction de la solution interstitielle ont été effectués pour des temps d'hydratation compris entre 1 et 60 heures.

3.2.2.1. Evolution de la minéralogie au cours de l'hydratation

Les aires de pics caractéristiques normalisées par rapport à celles du silicium ont été calculées (Figure 76) pour chacun des diffractogrammes obtenus (Figure 75). Un facteur correctif a été appliqué pour tenir compte de l'augmentation de la masse de l'échantillon suite à l'hydratation (teneur en eau liée obtenue par analyse thermogravimétrique). Une chute de l'intensité des raies du gypse et de la ye'elinite est remarquée à partir de 40 heures d'hydratation, et reliée au début de précipitation de la phase AFt. Celle-ci présente des raies de diffraction avec un léger décalage vers les grands angles par rapport à l'ettringite, ce qui indique qu'il s'agit d'une phase mixte incorporant des sulfates et des borates, appelée {B,S}-AFt (Champenois 2012).

Des thermogrammes (Figure 77) ont aussi été acquis sur ces pâtes de ciment. Ils confirment la forte consommation de gypse entre 35 et 40 heures d'hydratation (déshydratation à 130°C). A partir de 40 heures d'hydratation, les échantillons présentent une perte de masse à 110°C qui correspond à celle de la phase AFt. De plus, à partir de cette échéance, un autre hydrate commence à précipiter : l'hydroxyde d'aluminium qui se déshydrate entre 250 et 300°C.

Il peut être aussi noté que pour des temps d'hydratation inférieurs à 35 heures, une perte d'eau est remarquée vers 80°C. Elle pourrait correspondre à la déshydratation d'une phase amorphe ou mal cristallisée, formée dans les premiers stades de l'hydratation, et non détectée par diffraction des rayons X.

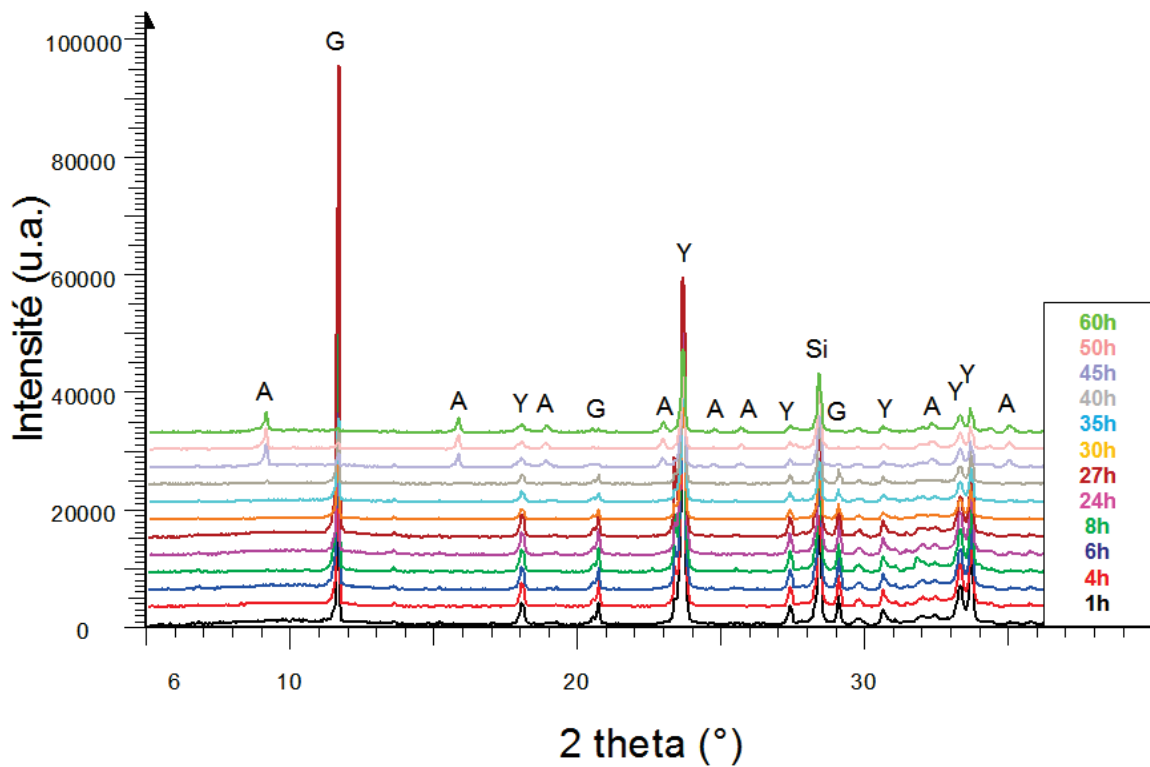


Figure 75 : Diffractogrammes obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Y = ye’elimite, G = gypse, A = (B,S)-Aft, Si = silicium – étalon interne)

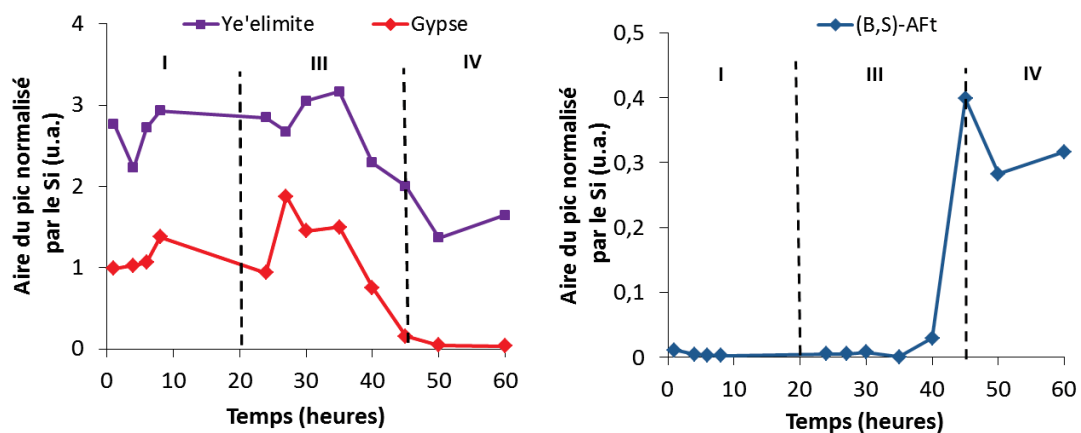


Figure 76 : Etude de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Evolution au cours du temps de l’aire d’une des réflexions de la ye’elimite {100}, du gypse {020} et de la (B,S)-Aft {100} normalisée par l’aire du pic {111} du silicium

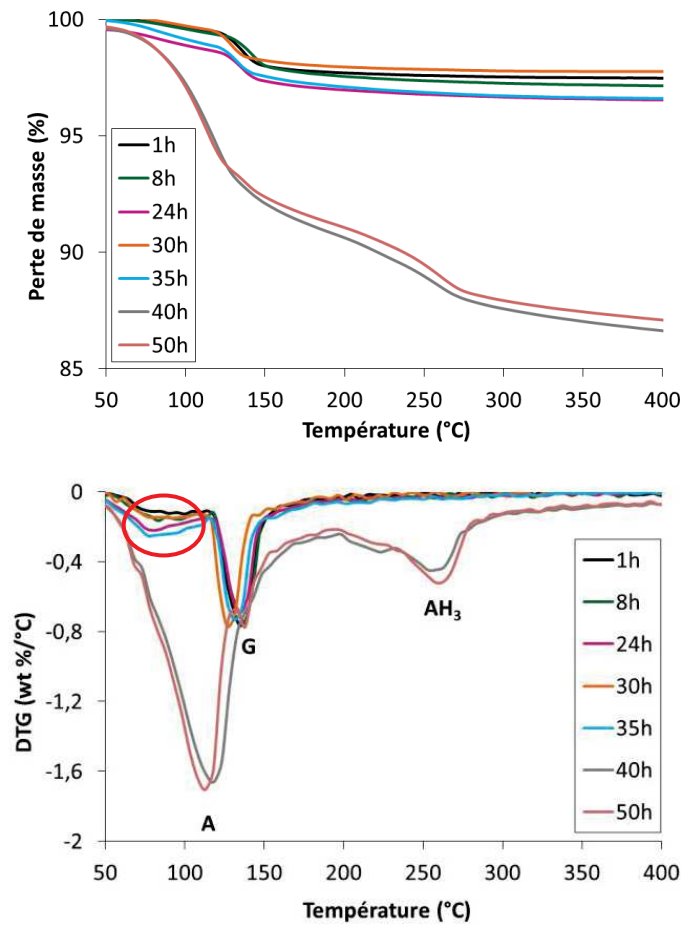


Figure 77 : Thermogrammes obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (G = gypse, A = (B,S)-Aft, AH_3 = hydroxyde d’aluminium)

3.2.2.2. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle au cours de l’hydratation

L’analyse des solutions extraites des pâtes de ciment de 0 à 60 heures indique que (Figure 78) :

- le pH diminue de 11,7 à 11,2 jusqu’à la fin de l’étape III, puis augmente brutalement d’une unité au début de l’étape IV ;
- la concentration en bore chute de 60 % dans la première heure, puis diminue progressivement pour atteindre 70 mmol/L à 60 heures ;
- la concentration en lithium diminue dans les premières minutes de l’hydratation et reste stable pendant toute l’étape I à 30 mmol/L, puis diminue à nouveau

progressivement pendant l’étape III pour devenir inférieure à la limite de détection à la fin de cette étape ;

- la concentration en sulfates reste très élevée (≈ 350 mmol/L) sur toute la période : les ions sulfate en solution n’ont donc pas été épuisés au début de l’étape III, même si le gypse n’est plus présent qu’à l’état de trace dans la phase solide. La forte concentration en sulfates pourrait résulter du fait que ces anions participent au maintien de l’électroneutralité et compensent pour une part importante les charges positives amenées par les ions sodium en concentration élevée (≈ 800 mmol/L).

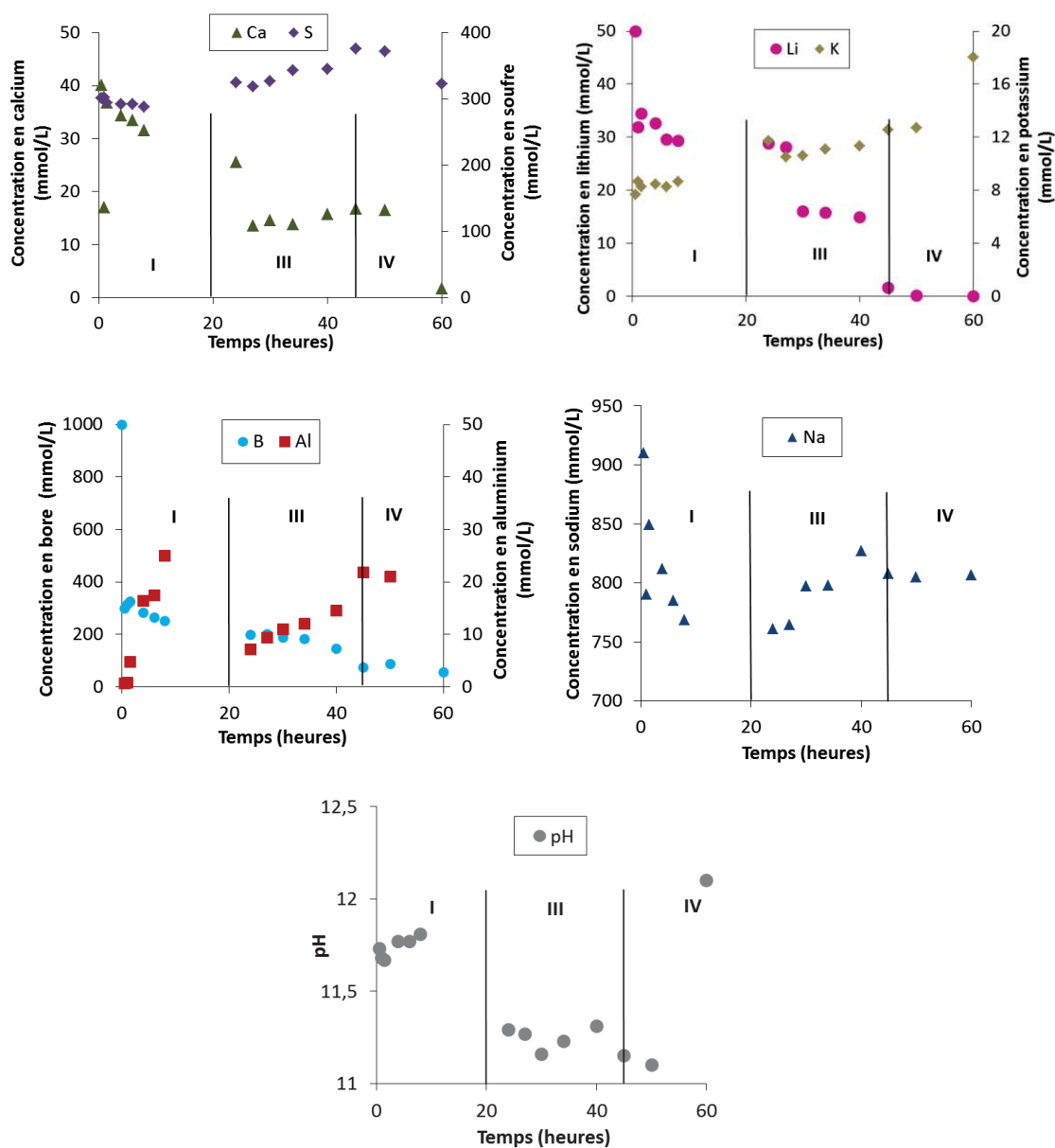


Figure 78 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

3.2.2.3. Discussion sur la spéciation du bore dans la pâte de ciment

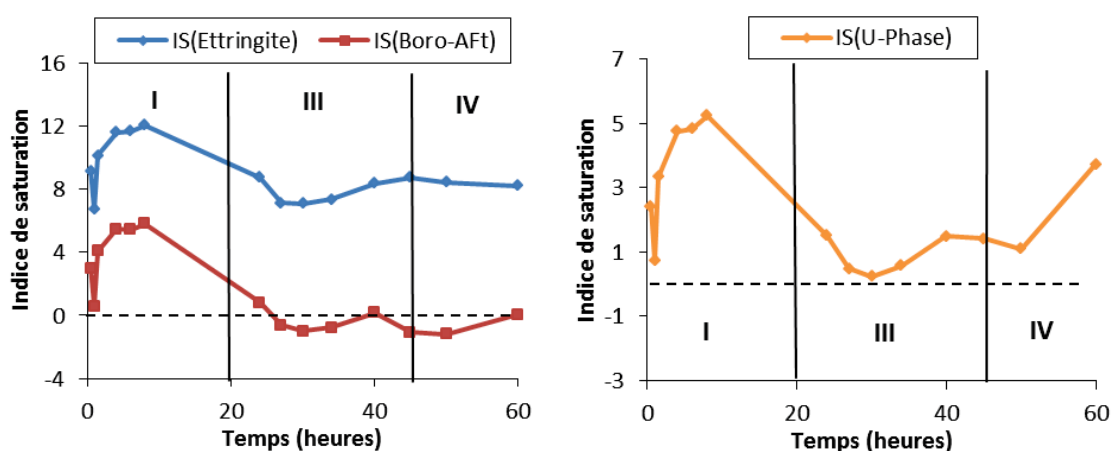
L’analyse de la solution interstitielle (Figure 78) a montré une chute de la concentration en bore de 60 % dans la première heure. Du sodium est consommé dans le même temps. Ces résultats pourraient indiquer la précipitation d’un composé comportant du sodium et du bore. Par ailleurs, nous pouvons noter que si la concentration en sulfates dans la solution interstitielle est rapidement très élevée (environ 350 mmol/L) suite à un début de dissolution du gypse et de la ye’elimite, la concentration en calcium reste faible (environ 15 mmol/L). La présence de calcium dans le précipité est donc également possible.

Sa formation au jeune âge pourrait expliquer, au moins en partie, l’augmentation du module élastique de la pâte de ciment, observée dès les premières minutes qui suivent la fin du malaxage, alors que les hydrates du ciment (phase Aft, AH₃) ne sont détectés par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X qu’à partir de l’échéance de 40 heures.

Quelle est la nature du composé boraté précipitant au jeune âge ?

Il s’agit d’un composé hydraté amorphe, nanocristallisé ou présent en faible quantité, non détecté par diffraction des rayons X. Les thermogrammes réalisés sur le solide révèlent en effet, dès les premières échéances, une perte d’eau pour une température comprise entre 80 et 100°C (Figure 77).

Le calcul des indices de saturation (Figure 79), à partir de la composition ionique de la solution interstitielle, montre que celle-ci est sursaturée dans l’étape I vis-à-vis des phases boratées suivantes, classées par indice de saturation décroissant : boro-Aft, boro-AFm, ulexite, inyoite, hexahydroborite. Seule l’ulexite incorpore du sodium dans sa structure.



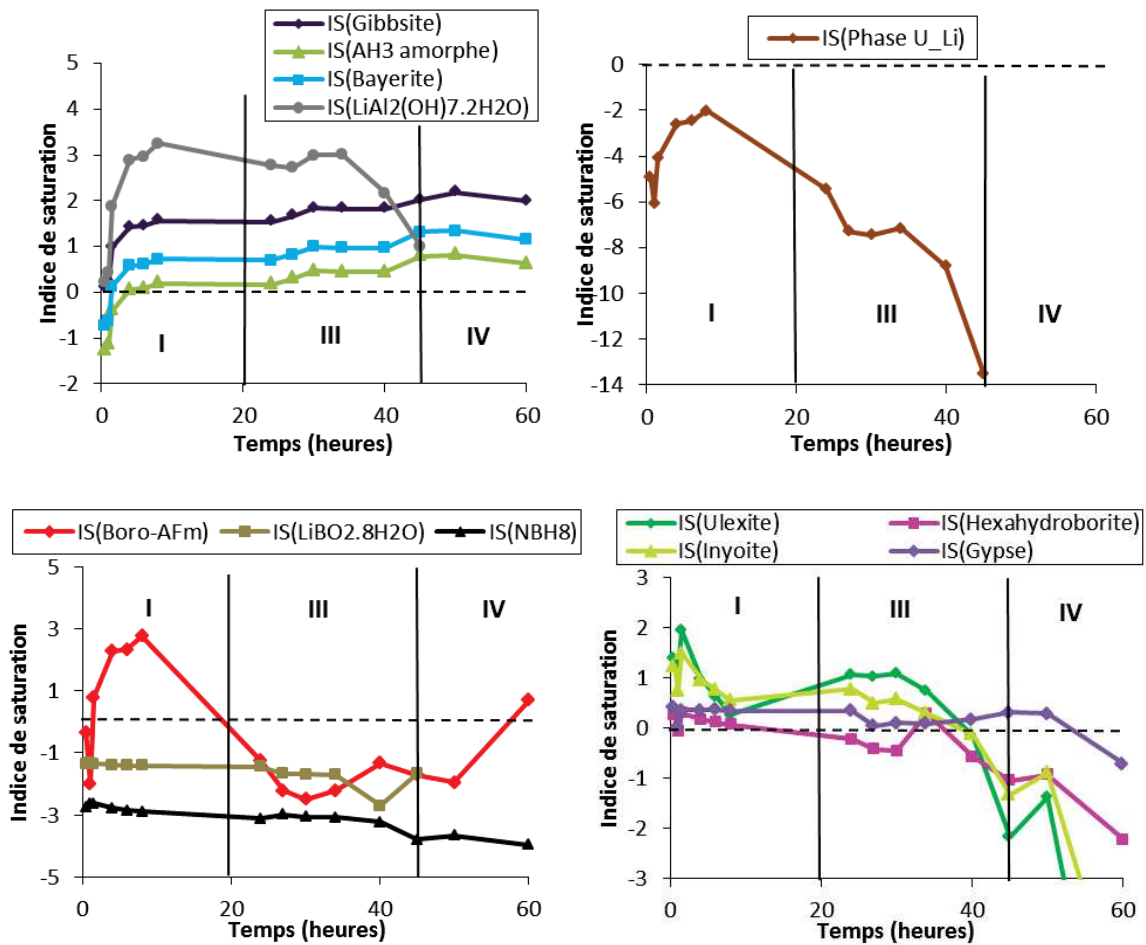


Figure 79 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) comportant 10 % de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude – Calcul à partir du code Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees

Pour identifier la nature de la phase formée, nous avons analysé par RMN du bore 11 la fraction solide des pâtes de ciment âgées de 30 minutes, 1h30, 6 h, 24 h et 60 h. Les spectres obtenus, normalisés par rapport au pic de bore en coordinence 4, sont comparés sur la Figure 80. Deux coordinences du bore sont clairement mises en évidence :

- un pic large est observé entre 12 et 20 ppm, il est caractéristique d'un atome de bore en coordinence 3 au sein d'un groupement BO_3 ;
- un pic mieux résolu, s'affinant au cours du temps, caractéristique d'un atome de bore en coordinence 4 au sein d'un groupement BO_4 .

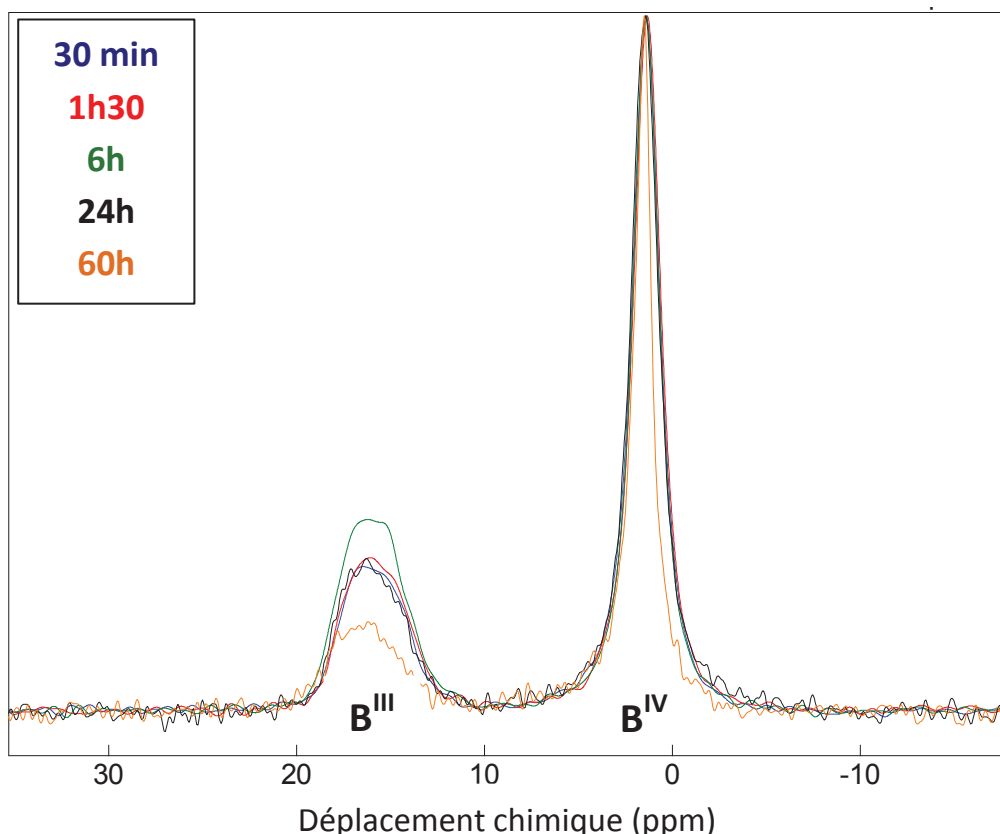


Figure 80 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

La largeur du pic situé entre 12 et 20 ppm provient du fait que le bore 11 possède un spin nucléaire non entier ($I = 3/2$), ce qui implique l’existence d’interactions quadripolaires. L’intensité de ces interactions dépend de la symétrie du site. En symétrie cubique, c’est-à-dire pour un atome de bore en coordinence tétraédrique, une rotation à l’angle magique à une vitesse suffisante (20 kHz) permet de moyenner les interactions quadripolaires, ce qui donne lieu à un signal bien défini constitué d’un singulet. En revanche, lorsque l’atome de bore est en symétrie trigonale, la simple rotation à l’angle magique, même à des vitesses élevées, ne permet plus de moyenner les interactions quadripolaires. Ceci donne alors lieu à un signal étalé.

Les spectres obtenus sur pâte de ciment ont été comparés à ceux des phases de référence (Figure 81), présentant les indices de saturation les plus élevés, préalablement synthétisés et caractérisés (Champenois 2012) : la boro-AFt, la boro-AFm et l’ulexite (sous forme cristallisée).

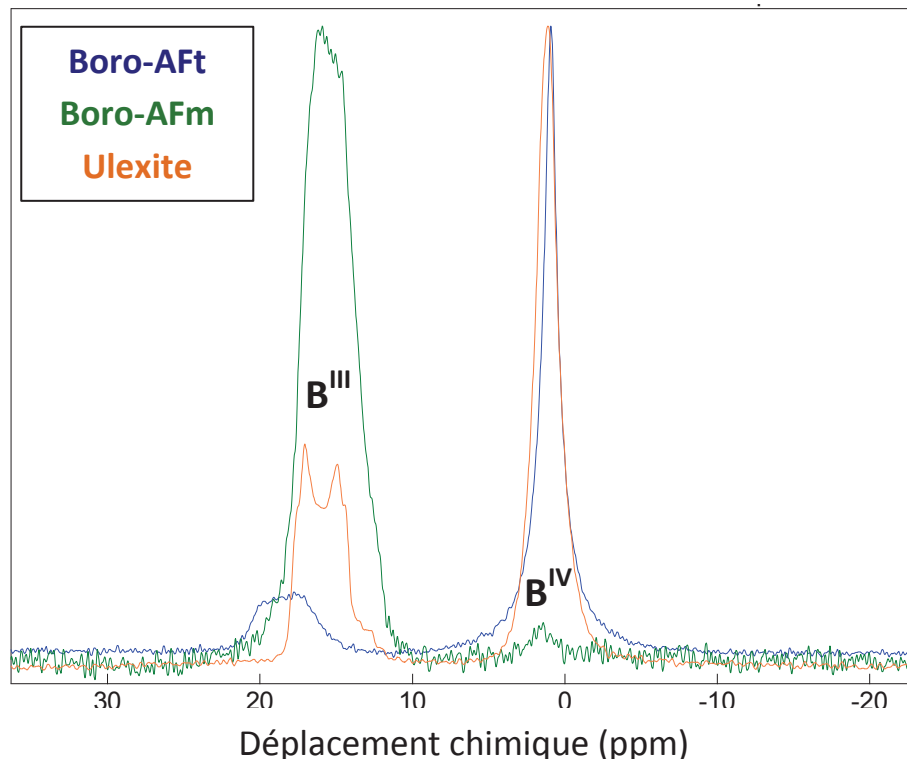


Figure 81 : Spectres RMN ^{11}B obtenus pour la boro-Aft (bleu), la boro-AFm (vert) et l'ulexite (orange) (Champenois 2012)

Rappelons que le bore est en coordinence 4 dans la boro-Aft, en coordinence 3 dans la boro-AFm et en coordinence 3 et 4 dans l'ulexite avec un rapport $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ de 1,5. Il apparaît (Figure 82) que jusqu'à l'échéance de 24 heures, le rapport des aires des pics de $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ est égal ou légèrement inférieur à celui de l'ulexite. En revanche, il diminue fortement à l'échéance de 60 heures. Dans le même temps, un affinement du pic du bore IV est observé.

Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse suivante :

- dans les premiers stades de l'hydratation, précipitation d'ulexite mal cristallisée. La formation d'une faible quantité de phase Aft incorporant du bore est également possible, ce qui expliquerait que le rapport $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ puisse être un peu supérieur à celui de l'ulexite ;
- à 45 heures, déstabilisation de l'ulexite (à cette échéance la solution interstitielle est sous-saturée par rapport à cette phase) et précipitation de phase Aft boratée, tel d'indiqué par la diffraction des rayons X. Le rapport $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ augmente donc et, le site de symétrie tétragonale étant mieux défini dans la phase Aft bien cristallisée que dans l'ulexite, le pic s'affine.

En conclusion, le bore précipite d'abord sous forme d'ulexite mal cristallisée. Cette phase est ensuite déstabilisée lors de la phase d'accélération de l'hydratation et le bore est incorporé dans la structure de la phase Aft.

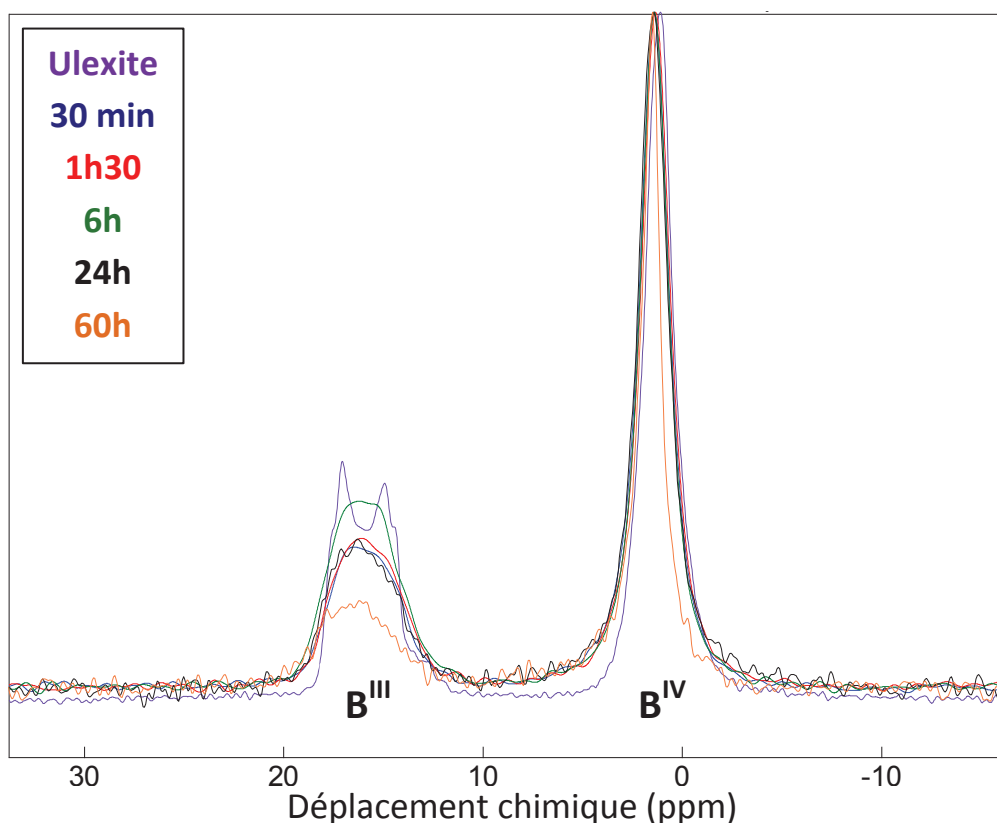


Figure 82 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude – Comparaison avec le spectre de l'ulexite

3.2.2.4. Discussion sur la spéciation du lithium dans la pâte de ciment

La concentration en lithium diminue lentement au cours de l'étape I, puis fortement au cours de l'étape III. Le lithium est totalement consommé dans l'étape IV.

La possibilité de précipiter un borate de lithium a été étudiée. Néanmoins, cette hypothèse est infirmée par les deux éléments suivants :

- la solution interstitielle est toujours sous-saturée par rapport à cette phase (Figure 79) ;
- le borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé (Encadré 4) puis caractérisé par RMN du bore 11. Ce composé ne comporte que du bore en coordination 4, caractérisé par un pic très fin à 2,4 ppm (Figure 83).

Encadré 4 : Méthode de synthèse du borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{B}(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Préparer une solution d’acide borique à 1 mol/L dans de l’eau déminéralisée ;
- Mettre sous agitation puis ajouter de l’hydroxyde de lithium sous forme solide jusqu’à pH = 11 ;
- Attendre quelques instants, un précipité blanc doit apparaître ;
- Filtrer sous Büchner et laver le solide à l’isopropanol ;
- Sécher le composé obtenu sous enceinte à température ambiante et humidité relative de 20 % (contrôlée par une solution saline saturée d’acétate de potassium).

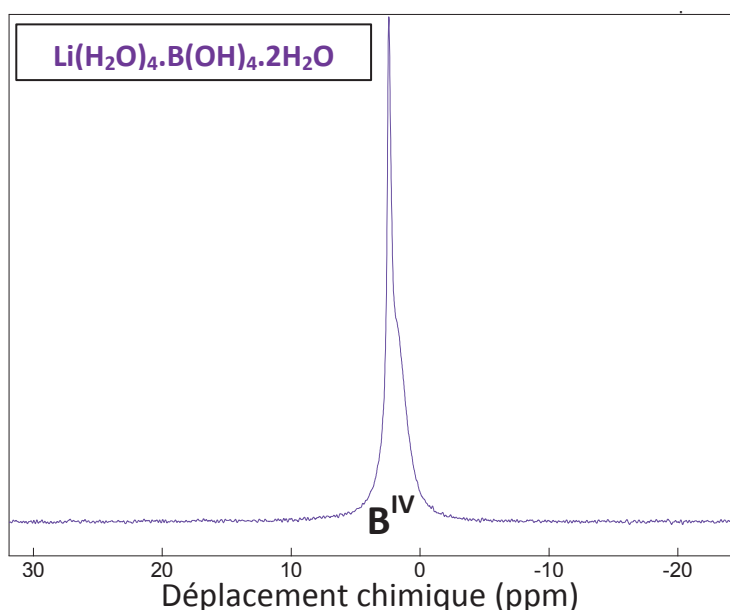


Figure 83 : Spectre RMN ^{11}B obtenu pour le borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{B}(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La signature spectroscopique du borate de lithium hydraté n’a été observée sur aucun des spectres des pâtes de ciment (Figure 84).

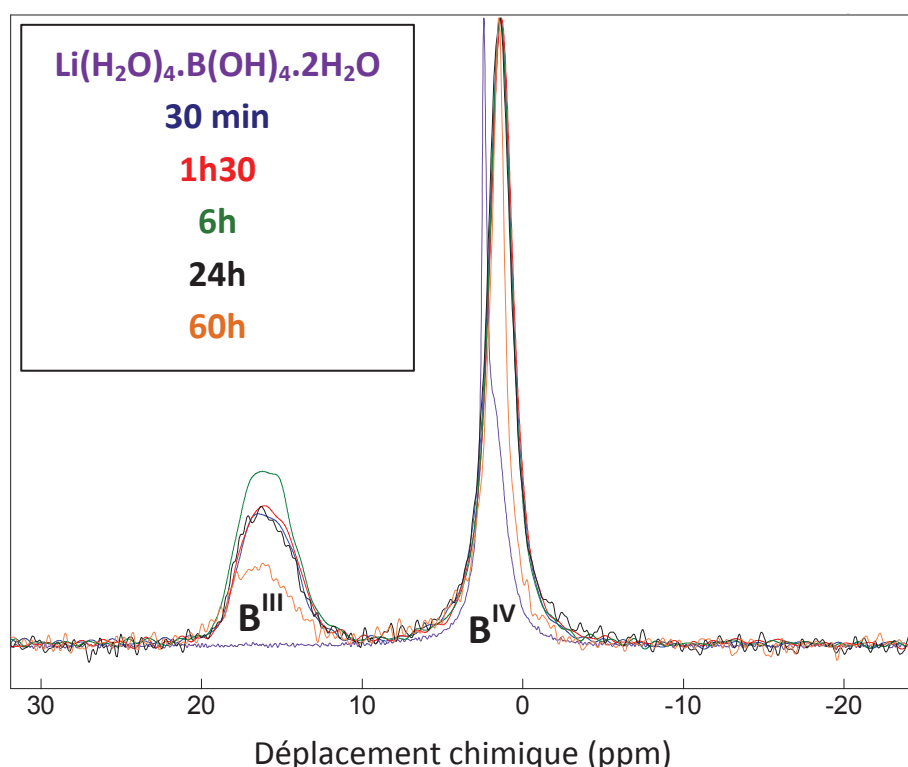


Figure 84 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Comparaison avec le spectre du borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4.\text{B}(\text{OH})_4.2\text{H}_2\text{O}$

De même, l’hypothèse de la précipitation de la phase U au lithium est écartée, la solution interstitielle étant toujours très sous-saturée par rapport à cette phase (Figure 79). En revanche, le dialuminate de lithium hydraté présente un indice de saturation positif. Cette phase n’a pu être détectée par diffraction des rayons X ni par analyse thermogravimétrique sur les pâtes de ciment. Néanmoins, cela n’exclut pas sa formation éventuelle car la quantité précipitée serait très faible. Un calcul estimatif montre qu’il suffit de dissoudre 0,39 % de la ye’elinite pour libérer la quantité d’aluminium permettant de précipiter $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7.2\text{H}_2\text{O}$ et de faire diminuer la concentration en lithium dans la solution interstitielle de 50 à 30 mmol/L. La masse de $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7.2\text{H}_2\text{O}$ formée représenterait 0,27 % de la masse de la fraction solide de la pâte de ciment à l’échéance de 8 heures, et serait donc difficilement détectable par diffraction des rayons X. De même, la perte de masse résultant de la déshydratation totale de cette phase représenterait 0,12 g pour 100 g de solide initial et serait donc difficile à mettre en évidence par analyse thermogravimétrique.

Un calcul analogue montre que si l’on suppose que la diminution de la concentration en lithium de 50 à 30 mmol/L (Figure 78) dans la solution interstitielle au cours de l’étape I est due à la coprécipitation d’un hydroxyde d’aluminium et de lithium ($\text{Al}_{0,95}\text{Li}_{0,15}(\text{OH})_3$), la quantité de phase formée est également trop faible pour être détectée par analyse

thermogravimétrique (perte de masse résultant d'une déshydratation totale = 0,1 g pour 100 g de solide) ou diffraction des rayons X (masse de la phase = 0,3 % de la masse du solide à l'échéance de 8 heures).

En conclusion, il semble possible que la consommation de lithium dans l'étape I résulte de sa précipitation sous la forme d'un aluminat (dialuminat de lithium hydraté ou hydroxyde d'aluminium et de lithium) produit suite à un début d'hydratation du ciment (ye'elimite, mayenite). L'accélération de l'hydratation au cours de l'étape III conduit à un épuisement du lithium en solution. Le lithium pourrait être incorporé dans l'hydroxyde d'aluminium qui précipite alors en grande quantité.

3.2.2.5. Discussion sur les modes d'action du lithium et des ions borate sur la cinétique d'hydratation du ciment sulfo-alumineux

Selon la bibliographie, le borate de sodium, lorsqu'il est introduit seul dans l'eau de gâchage, retarde la cinétique d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux comportant 10 % de gypse par suite de la formation d'ulexite mal cristallisée. Tant que l'ulexite est présente, la dissolution de la ye'elimite reste lente. L'augmentation du pH qui accompagne cette dissolution conduit finalement à une déstabilisation de l'ulexite et à une accélération de l'hydratation.

Dans le cas de l'hydroxyde de lithium, introduit seul dans la solution de gâchage, nous avons montré au chapitre II que l'accélération de l'hydratation pourrait résulter de la formation d'un coprécipité d'hydroxyde d'aluminium et de lithium, qui serait plus rapide que celle de l'hydroxyde d'aluminium se formant en l'absence de lithium, ou qui développerait une surface spécifique plus importante, facilitant alors la nucléation hétérogène des autres hydrates. En conséquence, c'est l'ensemble du processus d'hydratation qui serait accéléré.

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les deux processus coexistent de façon distincte lorsque le borate de sodium et l'hydroxyde de lithium sont ajoutés simultanément à la solution de gâchage. Le lithium, par la formation d'un aluminat, amène à consommer de la ye'elimite et du gypse plus rapidement, ce qui déstabilise alors plus vite l'ulexite.

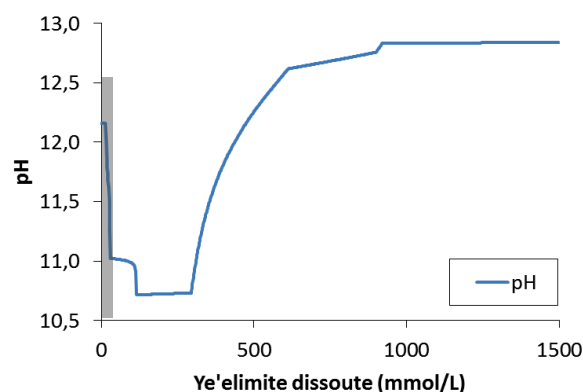
3.2.2.6. Simulation de l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse hydraté par une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium

Une simulation de l’hydratation a été effectuée avec Chess et la base de données chess_especes_boratees_lithiees, en dissolvant de la ye’elimite et 10 % de gypse dans une solution contenant 1 mol/L d’acide borique, 910 mmol/L d’hydroxyde de sodium et 50 mmol/L d’hydroxyde de lithium. Un hydroxyde d’aluminium comportant un peu de lithium de stoechiométrie $\text{Al}_{0,95}\text{Li}_{0,15}(\text{OH})_3$ a été introduit dans la base de données. Sa constante de formation est gardée identique à celle de la gibbsite.

La simulation décrit relativement bien l’évolution minéralogique observée expérimentalement (Figure 85) :

- le lithium est précipité en début d’hydratation sous forme d’hydroxyde mixte d’aluminium et de lithium ;
- la gibbsite se forme ensuite, une fois que le lithium est presque épuisé de la solution ;
- l’ettringite précipite dès le début de l’hydratation ;
- le bore est initialement précipité sous forme d’ulexite ;
- l’épuisement du gypse conduit à une augmentation du pH et à une déstabilisation de l’ulexite ;
- le bore libéré par la dissolution de l’ulexite est reprécipité sous forme de boro-AFt ;
- la phase U, de type AFm, se forme après épuisement de l’ulexite.

Il peut être remarqué que l’assemblage minéralogique en début de simulation (quantité de ye’elimite < à 30 mmol/L) est non réaliste : le système initial est la solution de gâchage avec le gypse. Dans la réalité, le gypse se dissout progressivement en début d’hydratation. De plus, en raison de l’absence de solution solide dans le modèle, deux phases AFt précipitent simultanément : l’ettringite et la boro-AFt.



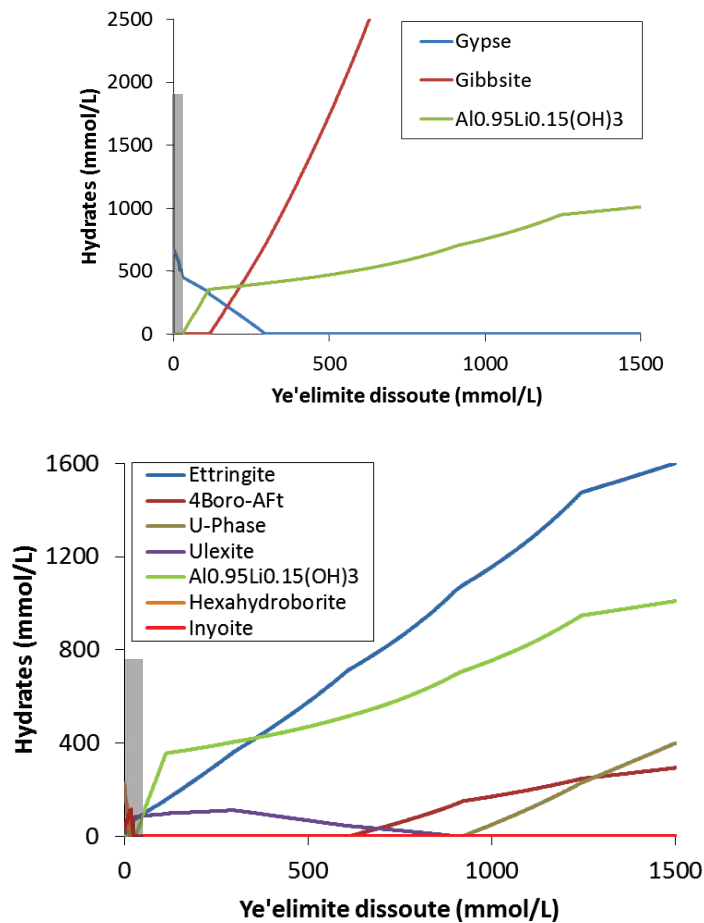


Figure 85 : Simulation de l’hydratation de ye’elimite avec 10 % de gypse par une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium par utilisation du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees

3.3. Hydratation au jeune âge d’un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse

3.3.1. Hydratation par une solution de borate de sodium en l’absence de lithium

Champenois (Champenois 2012) a montré que l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse par une solution de borate de sodium à $\text{pH} = 11,0$ comporte quatre étapes principales, comme dans le cas d’un liant avec 10 % de gypse (Figure 86).

En revanche, une activité thermique non nulle est observée dans l’étape II. Elle témoigne d’une faible dissolution des anhydres. Une étude par RMN du bore 11 effectuée sur cette pâte de ciment à 24 heures d’hydratation n’a pas permis de mettre clairement en évidence la présence d’un composé boraté amorphe à cette échéance, le signal du bore en site trigonal étant de très faible intensité.

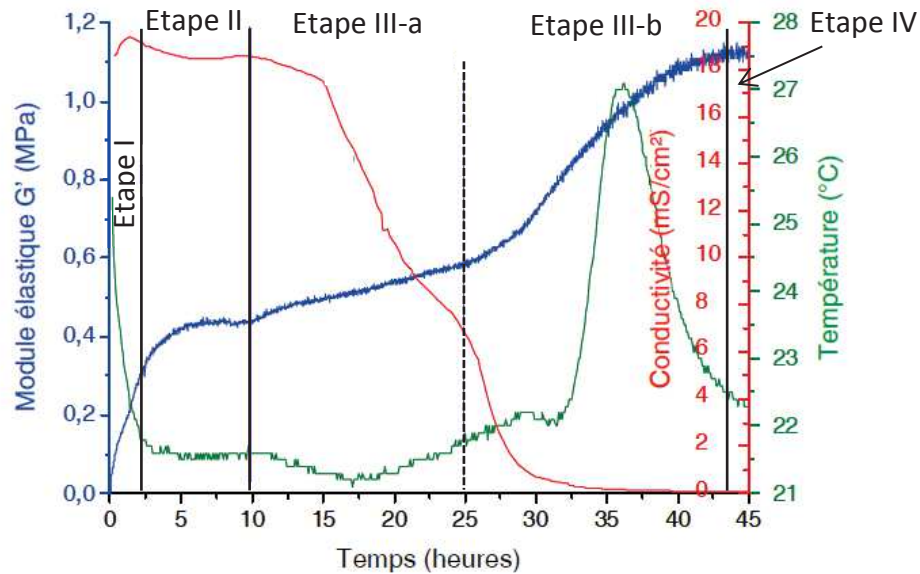


Figure 86 : Evolution du module élastique, de la conductivité et de la température lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)

Les extractions de solutions interstitielles effectuées sur ce système indiquent que leur composition évolue brutalement après 25 heures d'hydratation, soit dès le début de l'étape III (période d'accélération de l'hydratation) (Figure 87):

- le pH de la solution interstitielle augmente rapidement de 12,4 à 12,6 puis se stabilise pendant les 25 premières heures après le début de l'hydratation (Etape II). Un saut de pH est ensuite observé, puis sa valeur se stabilise à 12,9. Un dernier saut de pH est observé vers 50 heures et le pH atteint alors une valeur proche de 13,2 ;
- la concentration en aluminium atteint rapidement des valeurs élevées, elle se stabilise autour de 300 mmol/L pendant les 25 premières heures qui suivent le début de l'hydratation, puis augmente brutalement pour atteindre environ 450 mmol/L. A 45 heures, un dernier saut de concentration, de 450 mmol/L à 600 mmol/L est observé ;
- la concentration en bore décroît rapidement de 50 % dans les premières heures de l'hydratation et se stabilise vers 400 mmol/L. Une deuxième diminution de la concentration jusqu'à une valeur de 100 mmol/L est observée quand l'hydratation s'accélère ;
- la concentration en sodium se stabilise autour de 825 mmol/L pendant toute la durée de l'étape II, puis chute au cours de l'étape III-a, avant d'augmenter brutalement au cours de l'étape III-b ;
- un saut est aussi observable au début de l'étape III-a sur la courbe présentant l'évolution de la concentration en calcium au cours de l'hydratation.

- la concentration en sulfates est très faible pendant toute la durée de la période de faible activité thermique, puis augmente au cours de l’étape III-b suite à la dissolution massive de ye’elinite.

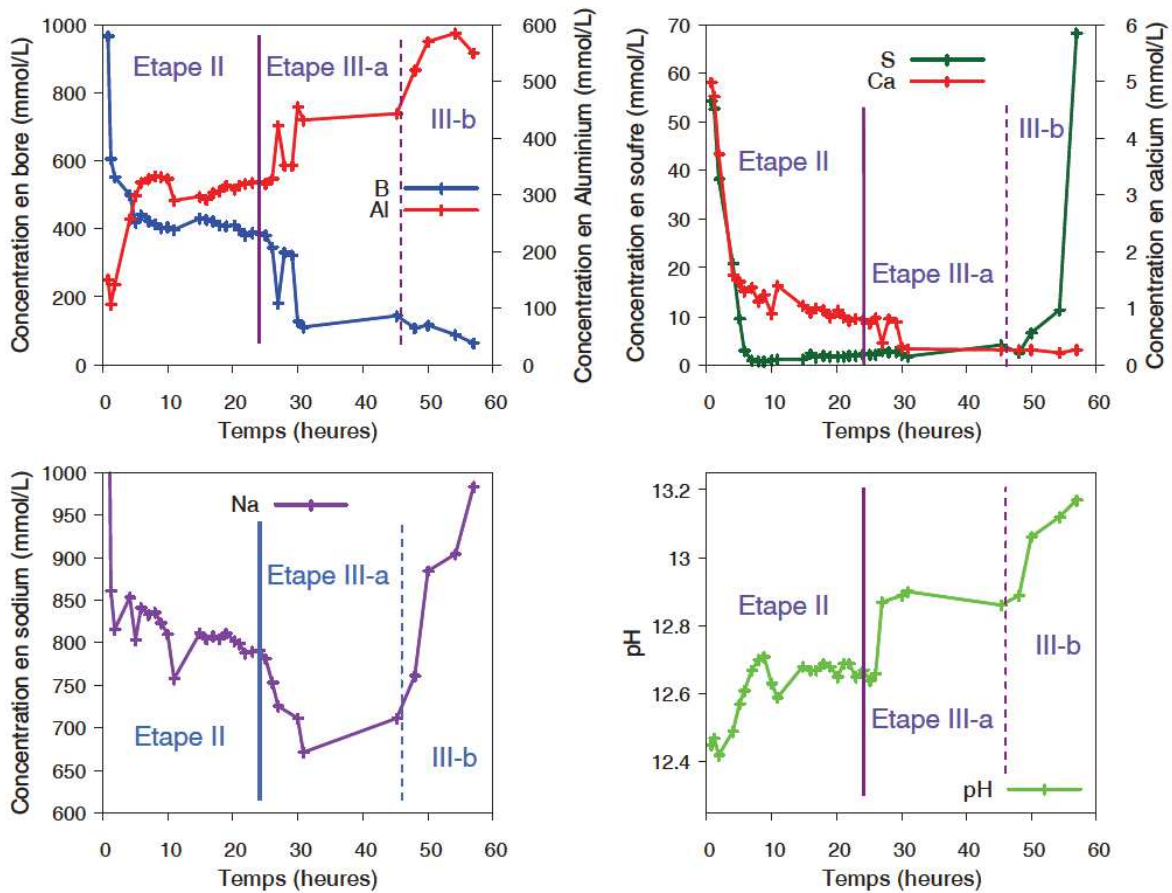


Figure 87 : Evolution au cours du temps du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d’une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)

A partir des concentrations ioniques, les indices de saturation de différents minéraux calculés montrent que la solution est (Figure 88) :

- sursaturée vis-à-vis de l’ulexite au début de l’étape II ;
- sursaturée vis-à-vis des phases Aft et de l’hydroxyde d’aluminium (gibbsite) dès le début de l’hydratation ;
- l’indice de saturation de la phase U augmente fortement pendant la période d’hydratation accélérée.

L’ensemble de ces éléments permet de préciser le déroulement de l’hydratation d’un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse par une solution de borate de sodium :

- Etape I et II : faible consommation de ye'elinite, faible précipitation d'hydroxyde d'aluminium ainsi que de phases AFt, précipitation possible de borates minéraux amorphes ;
- Etape III : dissolution massive des anhydres, précipitation des hydrates (phases AFt, phase U, CAH_{10} et hydroxyde d'aluminium).

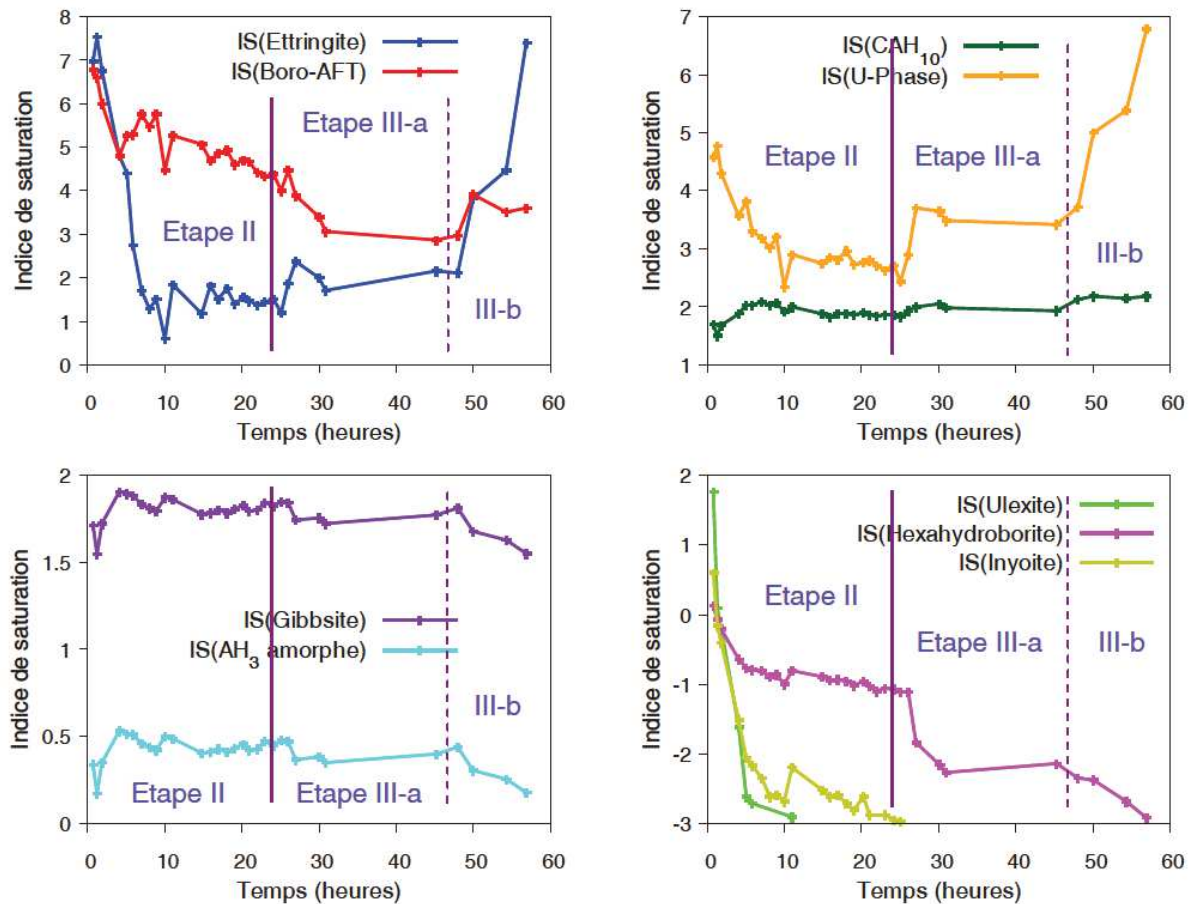


Figure 88 : Evolution au cours du temps des indices de saturation calculés à partir de l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Champenois 2012)

3.3.2. Hydratation par une solution de borate de sodium en présence d’hydroxyde de lithium

Le module élastique augmente rapidement et régulièrement dès le début de l’hydratation. Il atteint ensuite un plateau. Deux principaux pics de flux de chaleur sont enregistrés, le premier de faible amplitude au début de l’étape III (2 heures), et le second plus important au milieu de cette étape (8 heures). Les deux pics sont associés à des chutes de conductivité (Figure 89).

Comme précédemment, des arrêts d’hydratation avec extraction de la solution interstitielle ont été réalisés dans les premières heures de l’hydratation pour mieux comprendre les processus mis en jeu. Les extractions de solution interstitielle n’ont pu être effectuées que jusqu’à l’échéance de 8 heures avec le dispositif utilisé, la pâte de ciment étant trop consolidée au-delà.

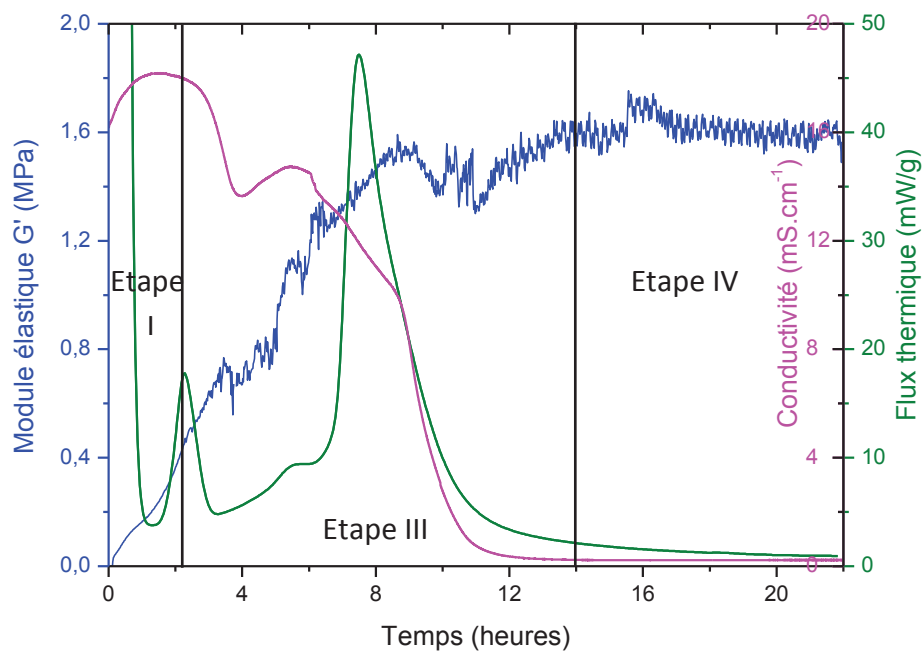


Figure 89 : Evolution du module élastique, de la température et de la conductivité lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

3.3.2.1. Evolution de la minéralogie au cours de l’hydratation

Les diffractogrammes obtenus (Figure 90), ainsi que les évolutions des aires de pics caractéristiques rapportées à celles du silicium (Figure 91), montrent qu’à partir de l’échéance de 4 heures, de la ye’elimite est massivement consommée et les hydrates commencent à précipiter (CAH₁₀, phase U et phase Aft mixte sulfates/borates caractérisée par un décalage de ses raies de diffraction vers les grands angles par rapport à celles de l’ettringite), ce qui correspond au début de la période d’accélération de l’hydratation (Etape III). De plus, les thermogrammes obtenus (Figure 92) sur ces mêmes échantillons entre 30 minutes et 4 heures d’hydratation révèlent que de l’hydroxyde d’aluminium a déjà précipité dès 30 minutes d’hydratation. Le CAH₁₀, phase métastable, n’est présent qu’à l’état de trace après 24 heures d’hydratation, du fait de l’élévation de la température de la pâte de ciment (à partir de 12 heures d’hydratation) et/ou de l’avancement de l’hydratation.

Comme pour le système comportant 10 % de gypse, les thermogrammes de 15 minutes à 1 heure d’hydratation présentent une perte de masse non identifiée vers 80°C.

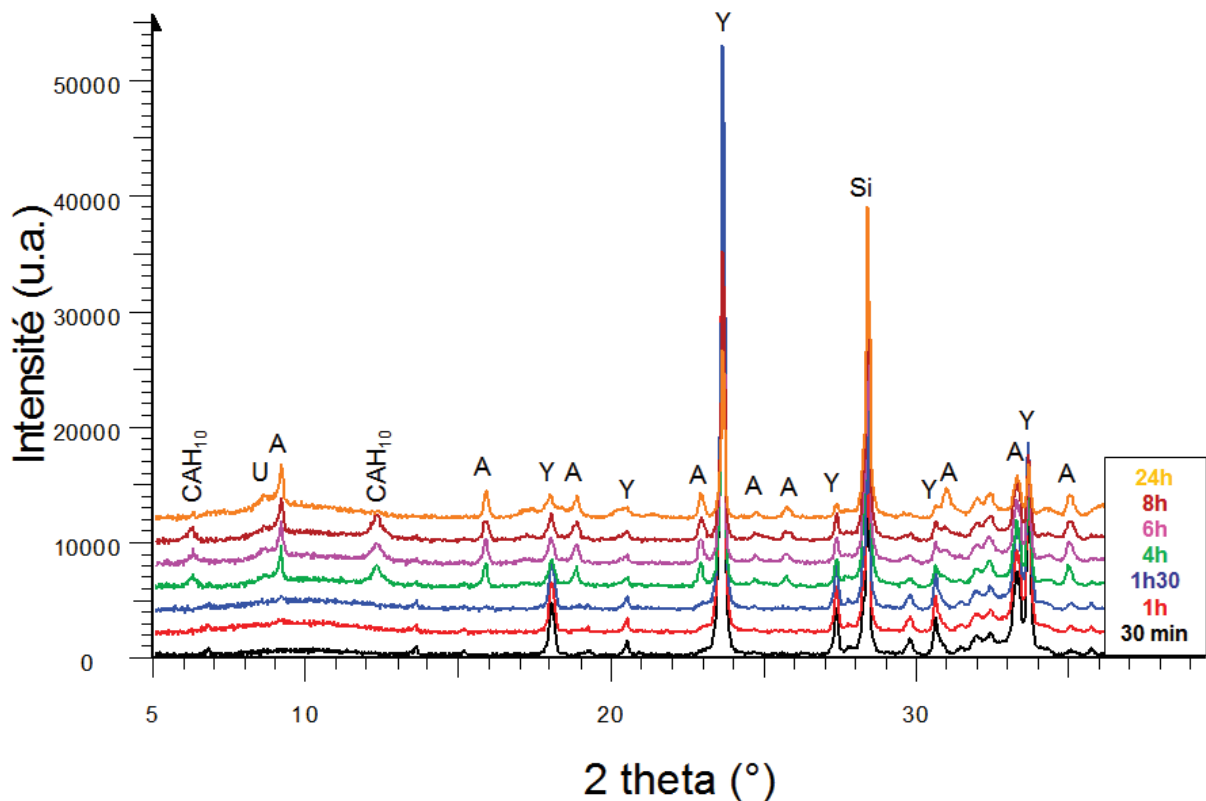


Figure 90 : Diffractogrammes obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (CAH₁₀ = aluminat de calcium hydraté, U = phase U, Y = ye’elimite, A = phase Aft, Si = silicium – étalon interne)

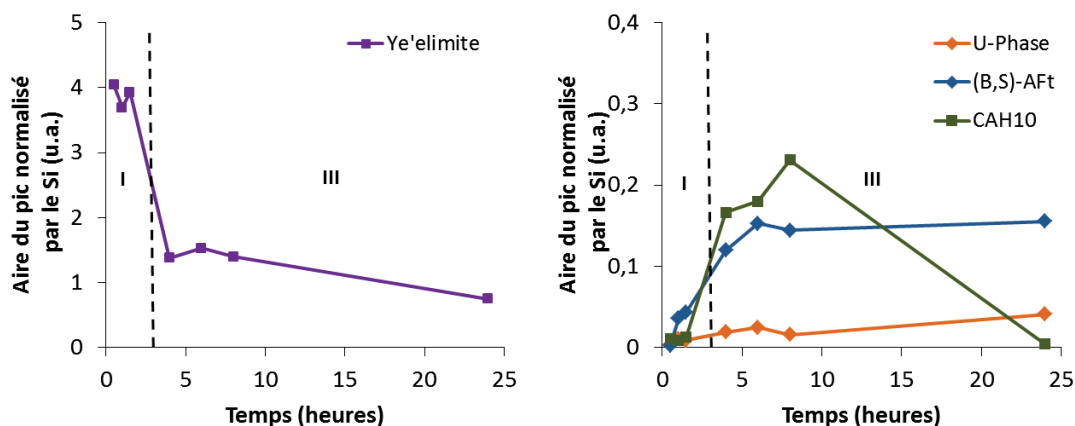


Figure 91 : Etude de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Evolution au cours du temps de l’aire d’une des réflexions de la $ye'elimite$ {100}, de la $(B,S)-AFt$ {100}, de la phase U {003} et du CAH_{10} {100} normalisée par rapport à celle du pic de la réflexion {111} du silicium

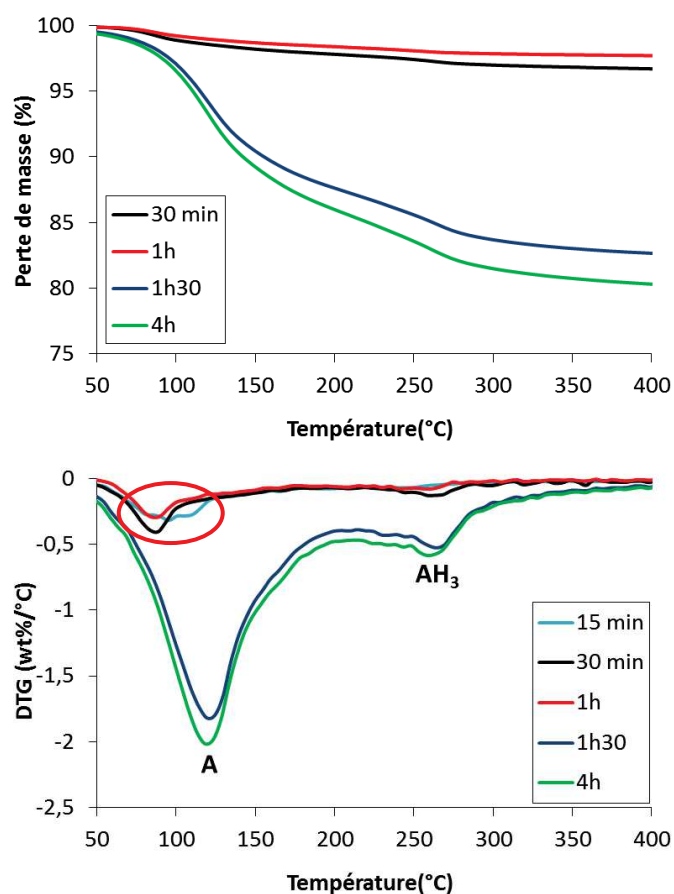
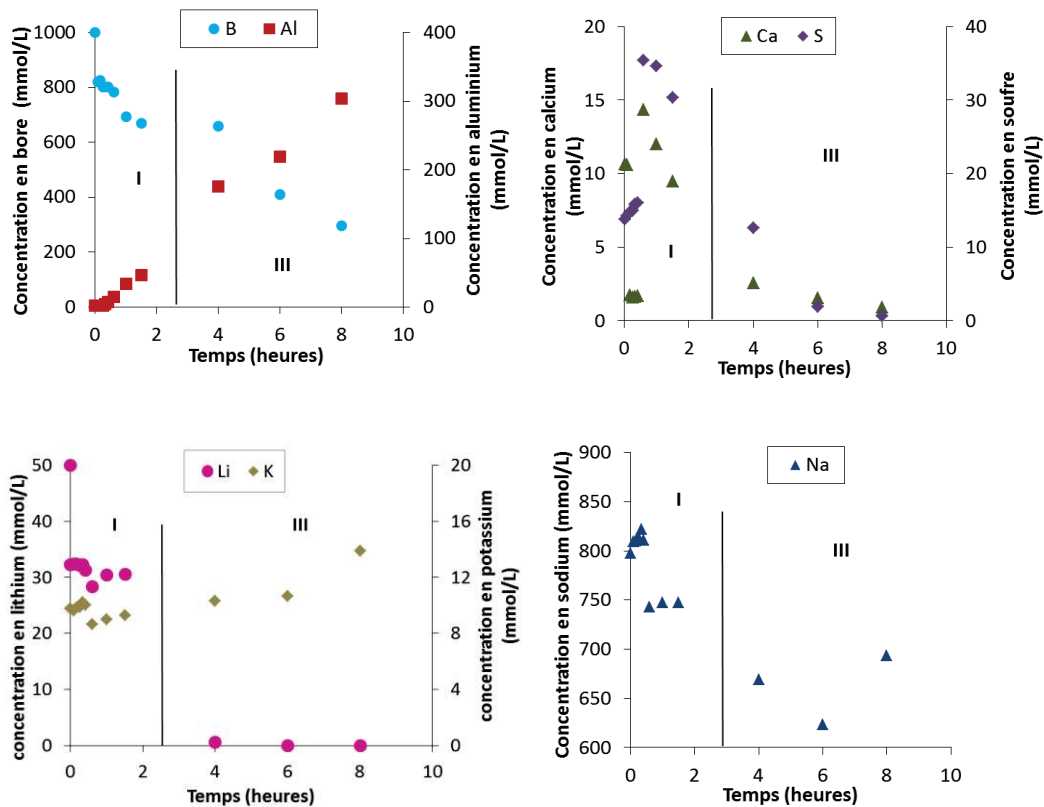


Figure 92 : Thermogrammes obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (A = phase AFt, AH_3 = hydroxyde d’aluminium)

3.3.2.2. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle

L'analyse des solutions interstitielles extraites montre que (Figure 93) :

- la concentration en bore chute de 20 % entre 0 et 15 minutes. Elle diminue ensuite régulièrement pour atteindre environ 250 mmol/L à 8 heures ;
- la concentration en sodium décroît de 20 % entre 0 et 15 minutes, puis diminue à nouveau entre l'étape I et III ;
- la concentration en lithium décroît de 40 % entre 0 et 15 minutes. Une deuxième chute de concentration est ensuite observée entre l'étape I et III. Après 4 heures, la concentration en lithium est inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse ;
- les ions sulfate sont épuisés après 6 heures d'hydratation ;
- la concentration en aluminium et le pH augmentent de 0 à 8 heures.



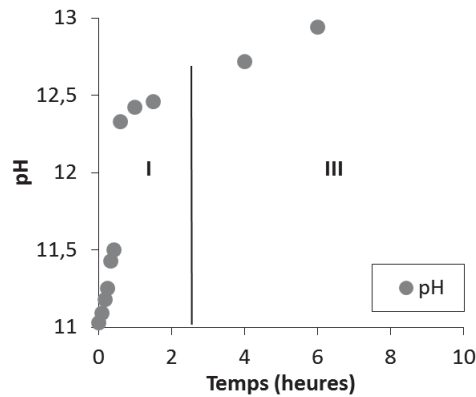


Figure 93 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d’une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

3.3.2.3. Spéciation du bore en milieu cimentaire

Comme précédemment, plusieurs résultats expérimentaux suggèrent la précipitation d’un composé boraté dès le début de l’hydratation :

- la consommation de bore et de sodium (Figure 93) de la solution interstitielle ;
- l’augmentation du module élastique pendant toute l’étape I, alors que les hydrates du ciment restent peu abondants (Figure 86) ;
- la mise en évidence sur les thermogrammes d’une phase se déshydratant à basse température (entre 80 et 100°C) dès la première échéance de caractérisation (Figure 92).

Ces observations sont compatibles avec la formation d’ulexite mal cristallisée. Les analyses de la solution interstitielle confirment qu’elle est sursaturée par rapport à cette phase pendant toute l’étape I.

De façon à mettre en évidence cette précipitation d’ulexite, des pâtes de ciment âgées de 10 minutes, 30 minutes, 1 h, 1h30 et 4 h ont été caractérisées par RMN du bore ¹¹. Les spectres obtenus (Figure 94) confirment la présence de bore en site trigonal ainsi qu’en site tétragonal comme dans l’ulexite. En revanche, le rapport des aires de pics B^{IV}/B^{III} est beaucoup plus faible que celui de l’ulexite pour les échéances comprises entre 10 minutes et 1h30, c’est-à-dire pendant l’étape I.

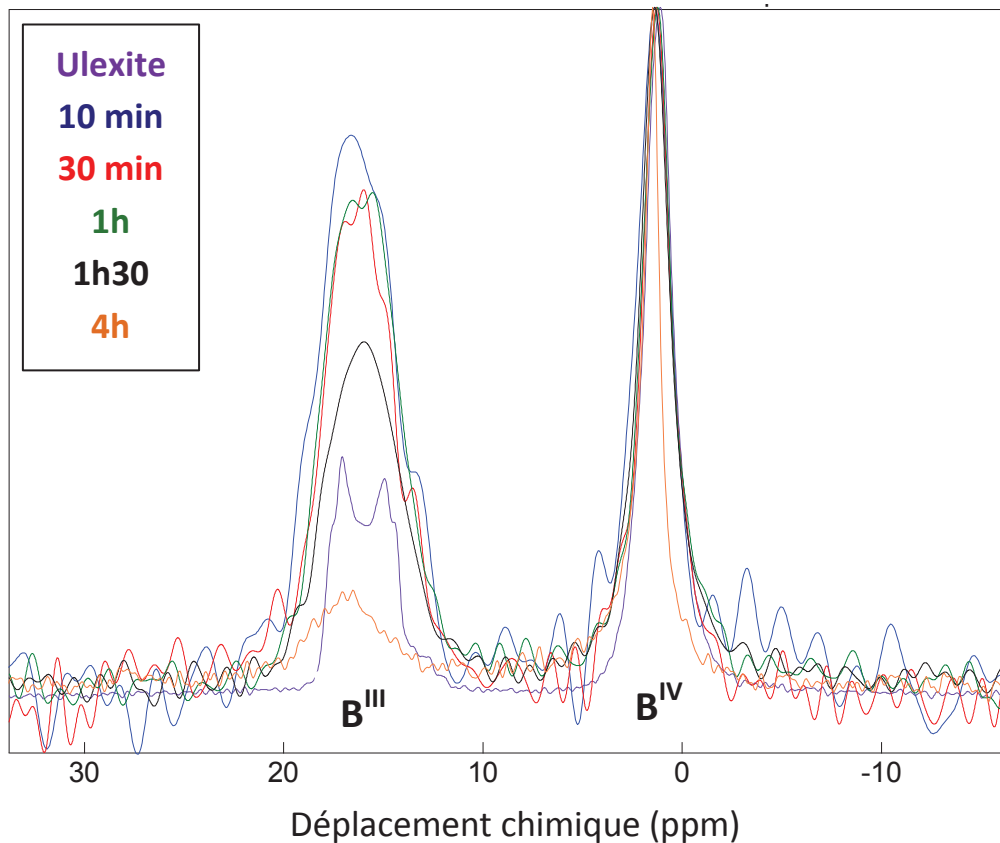


Figure 94 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Comparaison avec le spectre de l'ulexite

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat :

- la précipitation d'un autre borate hydraté que l'ulexite, ayant un rapport $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ moins élevé. Le recensement des borates minéraux susceptibles de se former en milieu cimentaire (Tableau 26) montre plusieurs candidats possibles : la sborgite NB_5H_{10} ($\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}} = 0,25$), le borax NB_2H_{10} ($\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}} = 1$) et le C_2BH ($\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}} = 1$). Cependant, la solution interstitielle est largement sous-saturée vis-à-vis de l'ensemble de ces phases ;
- l'adsorption de $\text{B}(\text{OH})_3$ sur une phase solide. Cette hypothèse est également peu probable en raison de la présence très minoritaire de la forme $\text{B}(\text{OH})_3$ lorsque le pH est supérieur à 11 ;
- la précipitation de la boro-AFm, qui ne comporte que du bore en site trigonal, en plus de l'ulexite.

Chapitre III – Influence conjointe de l’hydroxyde de lithium et du borate de sodium sur l’hydratation des ciments sulfo-alumineux

Tableau 26 : Classification selon l’organisation des groupements borate des borates minéraux susceptibles de se former en milieu cimentaire (Casabonne Masonnave 1987, Roux 1989, Csetenyi et Glasser 1995)
(*) : rapport molaire du bore en coordination 4 au bore en coordination 3 (Champenois 2012)

	Formule chimique	Notation cimentaire	Organisation des borates	$B^{IV}/B^{III}_{(*)}$	Stabilité en pH	logK (25°C)
<u>Borates de calcium hydratés</u>						
frolovite	$Ca[B(OH)_4]_2$	CBH ₄	1 : □	∞		-
hexahydroborite	$Ca[B(OH)_4]_2 \cdot (H_2O)_2$	CBH ₆	1 : □	∞	9,6 – 13,5	-13,65
	$Ca_2(OH)[B_2O_4(OH)]$	C ₂ BH	2 : 2△	1		-
inyoite	$Ca[B_3O_3(OH)_5](H_2O)_4$	C ₂ B ₃ H ₁₃	3 : <1△2□>	2	7,4 – 9,6	-19,72
borate amorphe	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$	C ₂ B ₃ H ₈	?	?	9 – 11	?
nobleite	$Ca[B_6O_9(OH)_2](H_2O)_3$	CB ₃ H ₄	6 : (<1△2□> <1△2□> <1△2□>) _{or2}	2	5,5 – 7,4	-7,75
<u>Borates de sodium hydratés</u>						
-	$Na[B(OH)_4](H_2O)_2$	NBH ₈	1 : □	∞		-18,55
borax	$Na_2[B_4O_5(OH)_4](H_2O)_8$	NB ₂ H ₁₀	4 : <1△2□>=<1△2□>	1		-24,65
sborgite	$Na[B_5O_6(OH)_4](H_2O)_3$	NB ₅ H ₁₀	5 : <2△1□>-<2△1□>	0,25		-8,99
<u>Borates mixtes hydratés</u>						
Ulexite	$NaCa[B_5O_6(OH)_6](H_2O)_5$	NC ₂ B ₅ H ₁₆	5 : <1△2□>-<1△2□>	1,5	8,5 -10,0	-28,50

Deux éléments supportent cette dernière hypothèse :

- la solution interstitielle est effectivement sur-saturée vis-à-vis de la boro-AFm à partir de l’échéance de 30 minutes (Figure 95) ;
- l’observation au microscope électronique à balayage des grains de ciment après une heure d’hydratation révèle la présence (Figure 96) :
 - de longs filaments (environ 10 μm), qui pourraient correspondre à de l’ulexite dont la structure fibrillaire a été décrite par plusieurs auteurs (Papezik et Fong 1975, Champenois 2012) ;
 - une phase d’aspect granuleux, constituée de nodules de très petite dimension (< 1 μm), qui pourrait correspondre à l’hydroxyde d’aluminium détecté par thermogravimétrie ;
 - quelques cristaux aciculaires à base hexagonale, présentant la morphologie typique d’une phase AFt ;
 - des plaquettes micrométriques à base hexagonale, pouvant correspondre à la boro-AFm.

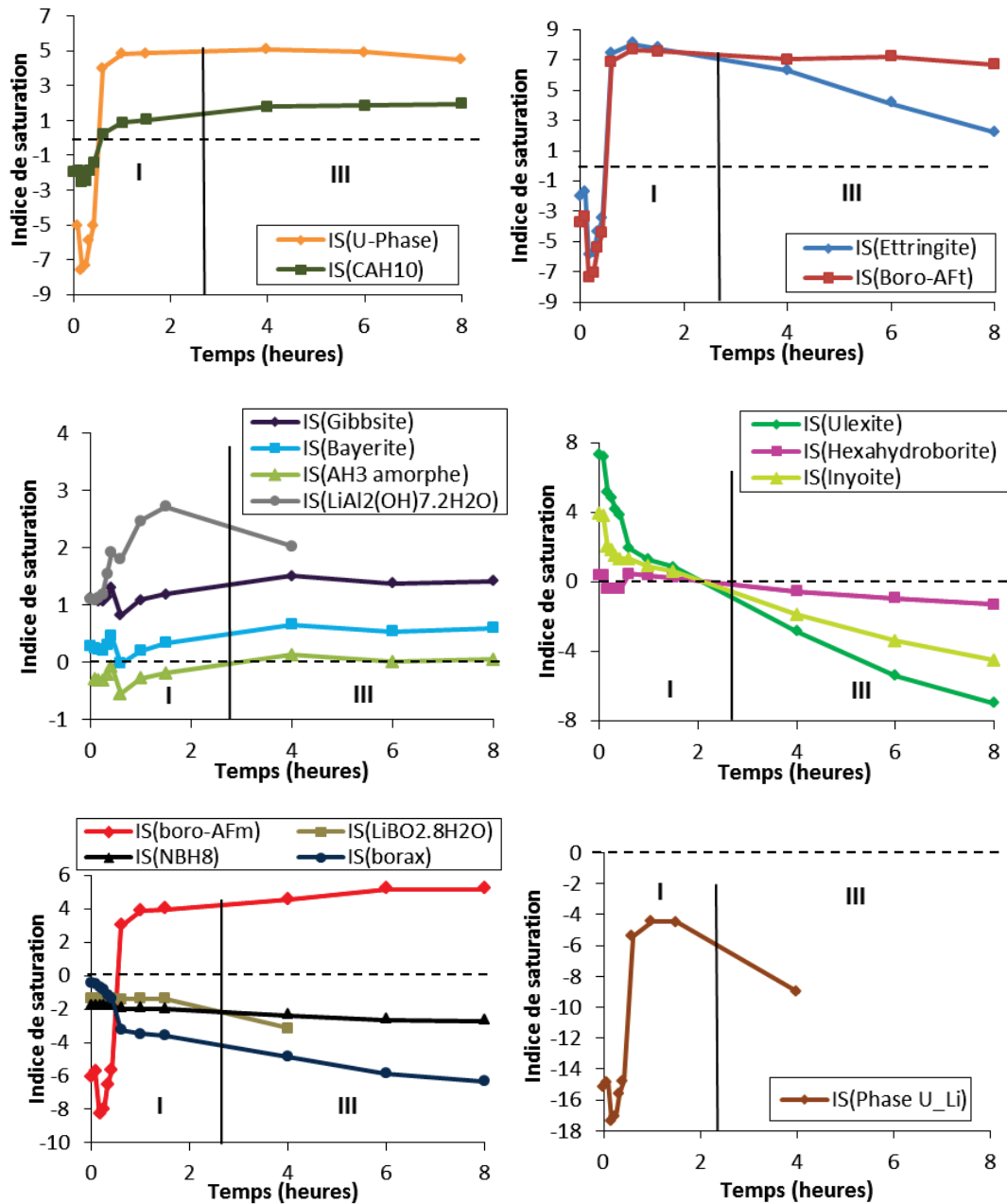


Figure 95 : Evolution des indices de saturation calculés à partir de l'évolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse hydratée par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

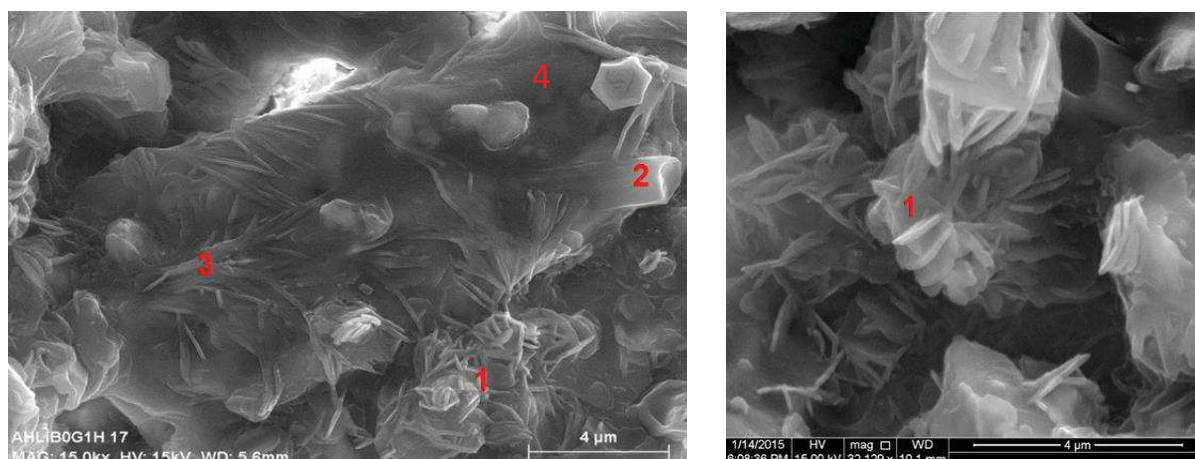


Figure 96 : Observation par microscopie électronique à balayage d’une pâte de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse hydratée par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude, après 1 heure d’hydratation (1 : plaquettes micrométriques – 2 : cristaux aciculaires à base hexagonale – 3 : longs filaments – 4 : structure granuleuse)

Il est à noter qu’aucune information n’a pu être tirée d’une analyse élémentaire par spectroscopie EDX compte-tenu de la faible dimension des plaquettes. En outre, le bore est un élément léger non détecté par cette technique.

Par ailleurs, nous avons déjà observé dans le chapitre II que l’hydroxyde de lithium, lorsqu’il est ajouté à la solution de gâchage, favorise la précipitation de la phase AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) au détriment de l’ettringite dès le début de l’hydratation.

Nous retiendrons donc l’hypothèse de la précipitation d’ulexite et de boro-AFm, ainsi que des traces de phase AFt dans l’étape I.

Au début de l’étape III, la solution interstitielle devient sous-saturée par rapport à l’ulexite. Le spectre RMN enregistré sur la pâte âgée de 4 heures montre une forte diminution du pic correspondant au bore en coordinence 3, et un affinement du pic du bore en coordinence 4. Par ailleurs, la diffraction des rayons X met clairement en évidence la précipitation d’une phase AFt incorporant des sulfates et des borates. Le début de l’étape III, correspondant à l’accélération de l’hydratation, est donc marqué par la déstabilisation de l’ulexite et de la boro-AFm. Le bore est alors principalement précipité au sein d’une phase AFt incorporant sulfates et borates. Cette phase est bien cristallisée, ce qui explique l’affinement du pic du bore IV sur le spectre RMN.

3.3.2.4. Spéciation du lithium en milieu cimentaire

La concentration en lithium dans la solution interstitielle (Figure 93) présente une évolution similaire à celle observée avec un ciment comportant 10 % de gypse :

- diminution de 50 à 30 mmol/L dans l'étape I ;
- épuisement rapide dans l'étape III lorsque l'hydratation s'accélère.

Comme précédemment, l'hypothèse de la précipitation d'un borate de lithium dans l'étape I peut être exclue.

D'une part, les spectres RMN ne présentent aucun pic à un déplacement chimique caractéristique du borate de lithium (pic fin et intense à 2,4 ppm) (Figure 97).

D'autre part, des synthèses d'ulexite ont été réalisées en présence de lithium à différents rapports Na/Li (Encadré 5).

Encadré 5 : Protocole de synthèse de l'ulexite

- Dissoudre dans de l'eau déminéralisée 1 g de chaux préalablement décarbonatée et 7,5 g d'acide borique (rapport molaire B/Ca = 9), compléter à 100 mL par l'ajout d'eau déminéralisée ;
- Ajuster le pH de la solution à 10,5 par ajout d'une solution à 1 mol/L de soude et/ou de lithine (suivant les rapports Na/Li souhaités) ;
- Filtrer sous Büchner et laver le solide à l'isopropanol ;
- Sécher le composé obtenu sous enceinte à température ambiante et humidité relative de 20 % (contrôlée par une solution saturée d'acétate de potassium).

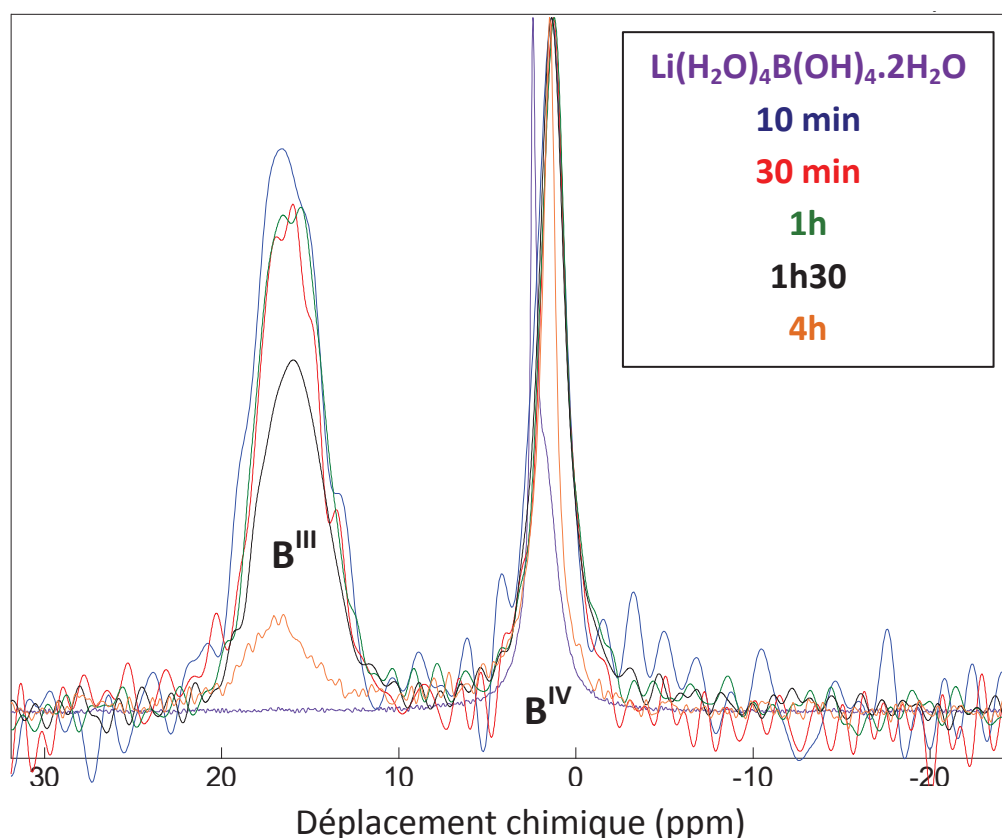


Figure 97 : Spectres RMN ^{11}B obtenus lors de l’hydratation d’une pâte de ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,6$) exempt de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude - Comparaison avec le spectre du borate de lithium $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les diffractogrammes obtenus (Figure 98) sur la fraction solide lorsque les expériences sont réalisées à $\text{pH} = 10,5$ montrent qu’en présence de sodium, la seule phase précipitée est l’ulexite, le lithium restant dissous en solution (Tableau 27). À noter qu’en présence de lithium seul, de la portlandite est formée (Figure 99), le lithium restant toujours en solution.

Ces synthèses montrent donc que la précipitation d’ulexite n’est pas affectée par la présence de lithium en solution.

L’hypothèse la plus probable pour expliquer la consommation du lithium de la solution reste sa coprécipitation au sein d’un aluminat hydraté. La présence d’hydroxyde d’aluminium est d’ailleurs mise en évidence par thermogravimétrie dès l’échéance de 30 minutes. La disparition du lithium a lieu lorsque l’hydratation s’accélère et conduit à la formation massive d’hydroxyde d’aluminium.

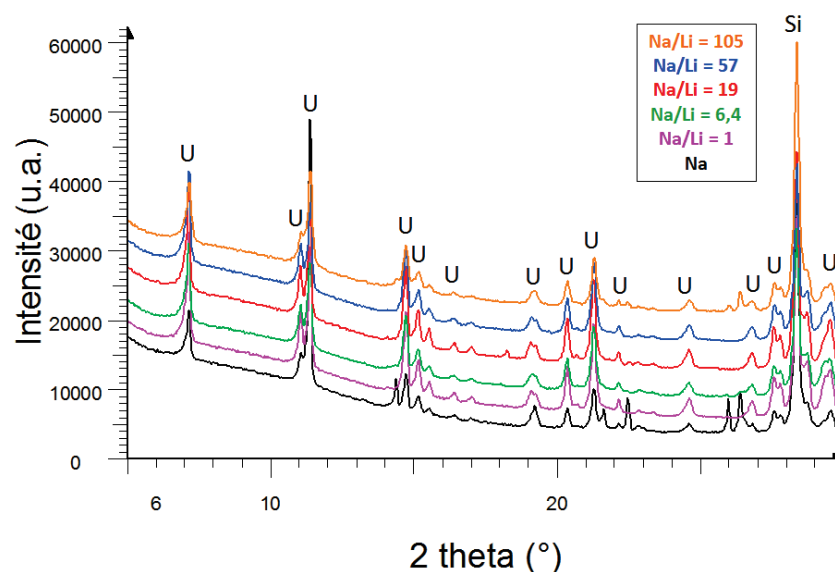


Figure 98 : Diffractogrammes obtenus lors des synthèses d’ulexite à pH = 10,5 suivant différents rapports molaires sodium/lithium (U = ulexite, Si = silicium – étalon interne)

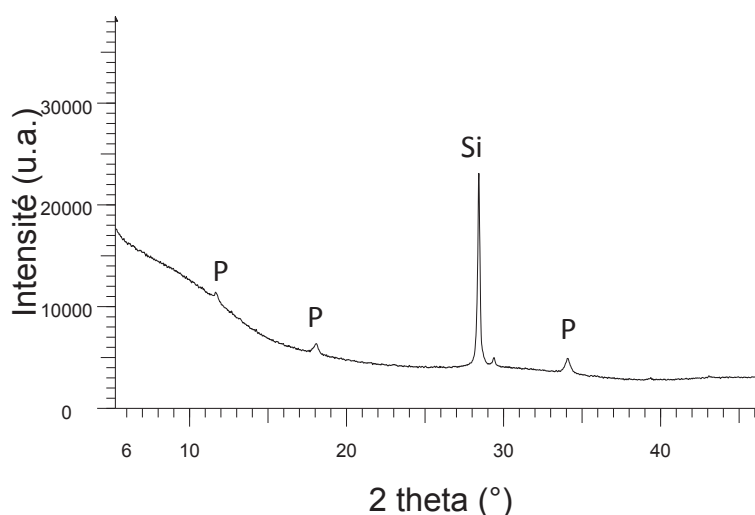


Figure 99 : Diffractogrammes obtenus lors de l’essai de synthèse d’ulexite à pH = 10,5 avec de l’hydroxyde de lithium (P = portlandite, Si = silicium – étalon interne)

Tableau 27 : Conditions expérimentales, précipités détectés et concentration du lithium dans le filtrat pour des synthèses d’ulexite suivant différents rapports molaires sodium/lithium

Na/Li (molaire)	pH	Concentration initiale (mmol/L)		Précipités	[Li] _{sol, final} (mmol/L)
		NaOH	LiOH		
∞	10,5	640	-	ulexite	-
0	10,5	-	640	portlandite	554 ± 55
1	10,5	320	320	ulexite	374 ± 37
6,4	10,5	553	87	ulexite	91 ± 9
19	10,5	608	32	ulexite	29 ± 3
57	10,5	629	11	ulexite	12 ± 1
105	10,5	634	6	ulexite	7 ± 1

3.3.2.5. Mode d'action de l'hydroxyde de lithium et du borate de sodium sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse

Dans le cas du ciment comportant 10 % de gypse, nous avons montré que les processus par lesquels le bore retarde l'hydratation du liant et le lithium l'accélère se superposent sans interaction lorsque les deux éléments sont ajoutés simultanément à l'eau de gâchage :

- l'effet retard des ions borate résulte de la précipitation d'ulexite mal cristallisée qui ralentit la dissolution du ciment ;
- l'effet accélérateur du lithium résulte de la formation d'un hydroxyde d'aluminium et de lithium.

Ces deux processus restent observés lorsque le ciment est exempt de gypse. S'y ajoute une interaction : la présence de lithium favorise la précipitation de boro-AFm en plus de l'ulexite dans la première étape de l'hydratation. Ces deux phases sont ensuite déstabilisées lorsque l'hydratation s'accélère.

3.3.2.6. Simulation de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse hydraté par une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium

De la même façon que pour un système avec 10 % de gypse, une simulation de l'hydratation a été effectuée avec Chess et la base de données chess_especes_boratees_lithiees, en dissolvant de la ye'elimite dans une solution contenant 1 mol/L d'acide borique, 910 mmol/L d'hydroxyde de sodium et 50 mmol/L d'hydroxyde de lithium (Figure 100). Un hydroxyde d'aluminium comportant un peu de lithium de stoechiométrie $\text{Al}_{0,95}\text{Li}_{0,15}(\text{OH})_3$ a été introduit dans la base de données avec la même constante de formation que celle de la gibbsite.

Les évolutions minéralogiques simulées sont cohérentes avec l'expérience :

- le pH de la solution interstitielle augmente à 12,5 dès le début de l'hydratation ; une deuxième augmentation jusqu'à 12,8 est observée avec l'épuisement de l'ulexite ;
- le lithium est précipité au sein de l'hydroxyde d'aluminium dès le début de l'hydratation ; de la gibbsite se forme ensuite, une fois que le lithium est pratiquement épuisé de la solution ;
- le bore est initialement précipité sous forme d'ulexite. L'augmentation du pH conduit à la déstabilisation de cette phase pour un faible degré d'hydratation et le bore libéré est reprécipité sous forme de boro-AFt ;
- de la phase U précipite ultérieurement.

Il est à noter que même si la solution interstitielle est expérimentalement sursaturée vis-à-vis de la boro-AFm en début d'hydratation, cette phase ne précipite pas dans la simulation car elle n'est pas thermodynamiquement la plus stable. Dans la réalité, des considérations cinétiques peuvent expliquer sa formation transitoire.

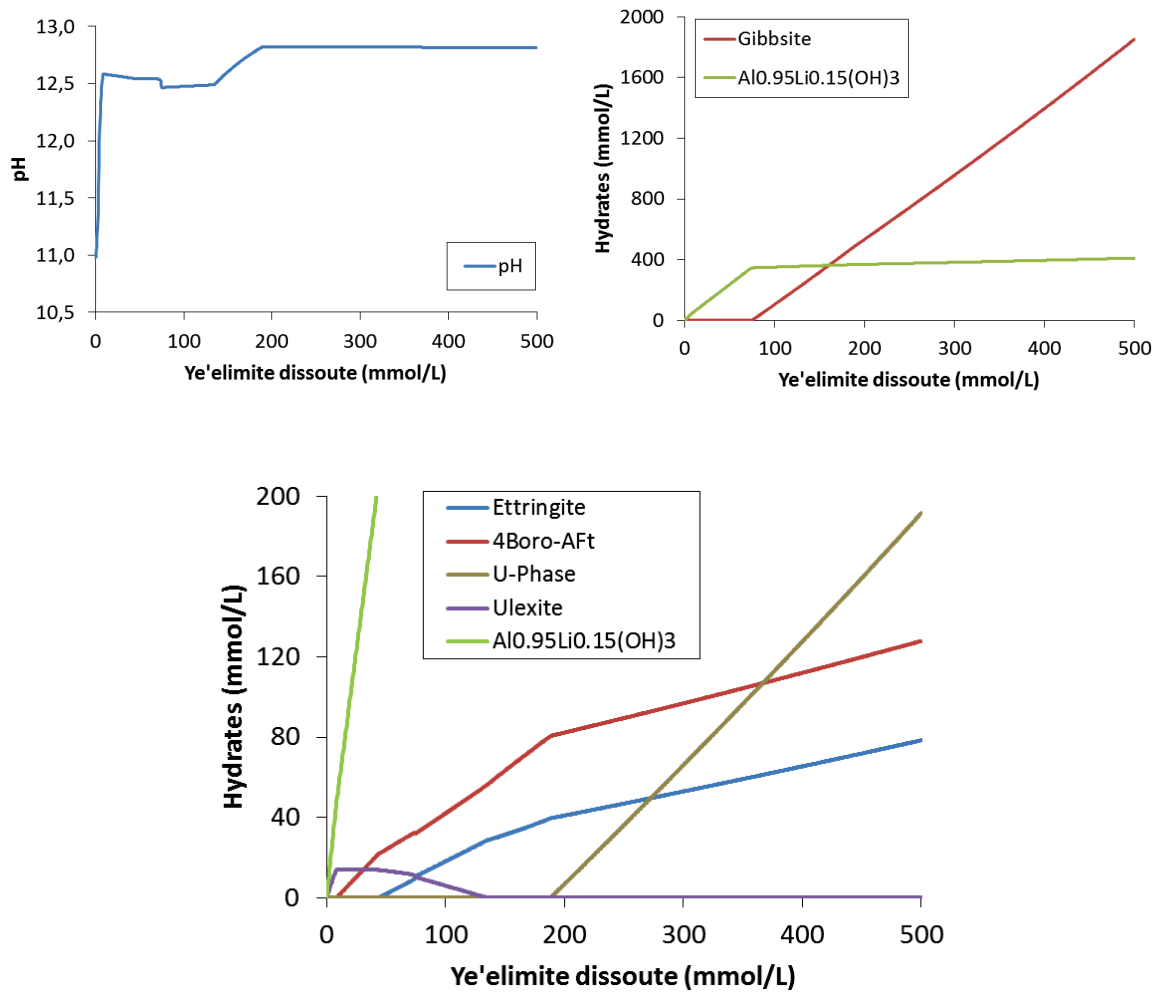


Figure 100 : Simulation de l'hydratation de ye'elimite par une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees

4. EVOLUTION DE PATES DE CIMENT SULFO-ALUMINEUX HYDRATEES PAR UNE SOLUTION DE BORATE DE SODIUM ET D’HYDROXYDE DE LITHIUM

Après l’étude de l’hydratation au jeune âge d’un ciment sulfo-alumineux par une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium, il convient de s’intéresser aux évolutions minéralogiques des matériaux à plus long terme, à leur stabilité dimensionnelle et pondérale ainsi qu’à leurs propriétés mécaniques.

4.1. Evolution minéralogique

L’étude de l’évolution de l’assemblage minéralogique au cours du temps a été effectuée sur des pâtes de ciment ($L/C = 0,6$ - $Li/C = 0,03$ mmol/g de clinker), comportant 0 ou 10 % de gypse. Ces pâtes ont été conservées pendant 700 jours dans des flacons en polypropylène fermés de 8 cm^3 à température ambiante. Le faible volume de pâte a permis de limiter fortement l’auto-échauffement des matériaux pendant la dissolution massive des anhydres. Ces échantillons ont alors subi des arrêts d’hydratation et ont été analysés par diffraction des rayons X à 1, 7, 28, 90, 180, 360 et 700 jours.

4.1.1. Liant comportant 10 % de gypse

Lorsqu’elle est hydratée en présence de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium, une pâte de ciment sulfo-alumineux gypsé à 10 % présente l’assemblage minéralogique suivant (Figure 101) :

- phase AFt incorporant des ions borate et sulfate ;
- phase U au sodium ;
- hydroxyde d’aluminium ;
- ye’elinite résiduelle et bélite.

Entre 7 et 90 jours (Figure 102) :

- la quantité de ye’elinite diminue ;
- la quantité de phase AFt augmente jusqu’à 28 jours puis diminue ultérieurement ;
- la quantité de phase U augmente notablement.

Après 90 jours, les évolutions minéralogiques restent mineures. Malgré la présence de lithium, c’est la phase U au sodium qui est détectée. Ce résultat est cohérent avec les synthèses de phases U réalisées dans le chapitre II. Nous avons montré en effet que la

phase U au lithium ne se forme que si le lithium est très excédentaire par rapport au sodium, ce qui n’est pas le cas ici. Par ailleurs, la teneur en borate dans la phase AFt ne varie pas notablement au cours du temps : la position angulaire de la raie de diffraction {100} reste constante (Figure 103).

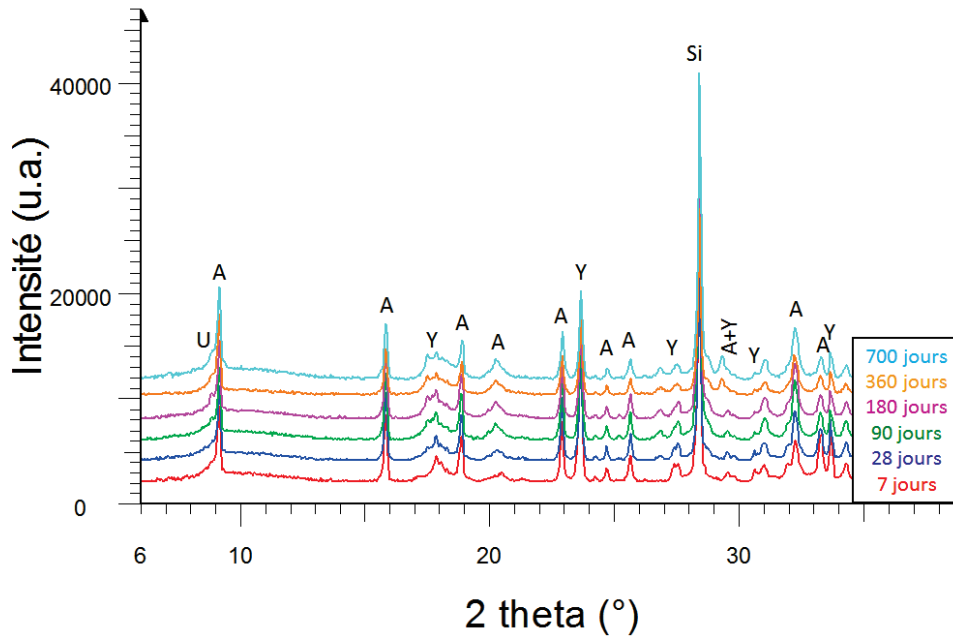


Figure 101 : Diffractogrammes des pâtes de ciment (L/C = 0,6) âgées de 7, 28, 90, 180, 360 et 700 jours obtenues par hydratation d’un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Y = ye’elimite, A = (B,S)-AFt, U = phase U, Si = silicium – étalon interne)

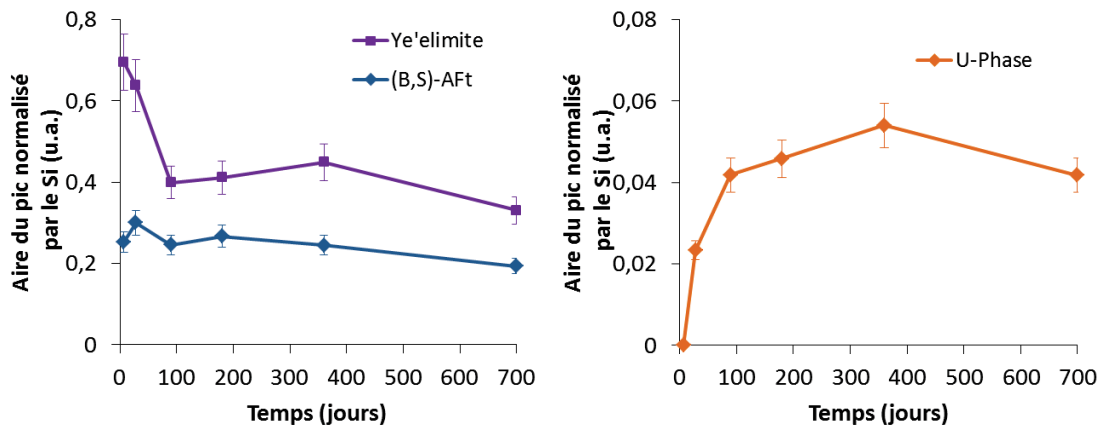


Figure 102 : Evolution en fonction du temps de l’aire de pics caractéristiques mesurée sur les diffractogrammes des pâtes obtenues par hydratation d’un ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

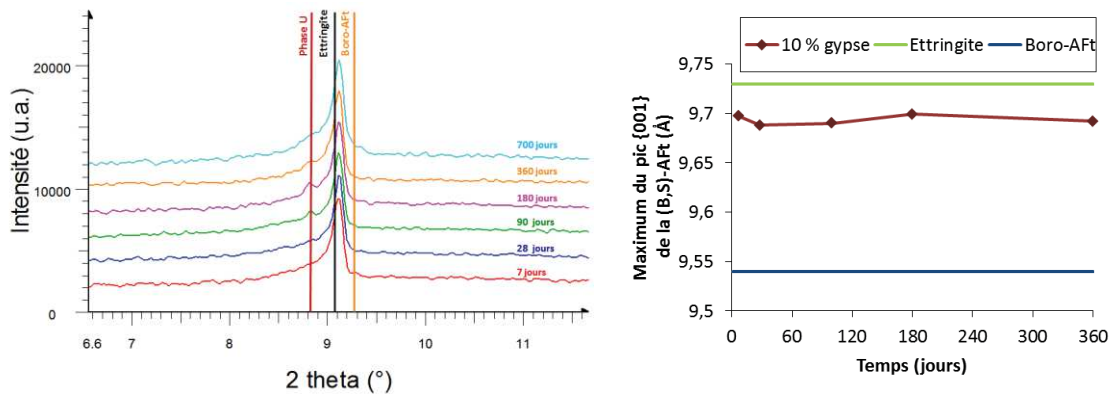


Figure 103 : Evolution au cours du temps des pics de diffraction de la phase U et de la phase AFt, et de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type AFt lors de l’hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) contenant 10 % de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

Ces résultats sont très proches de ceux obtenus en l’absence de lithium (Champenois 2012). La seule différence concerne la strätlingite, produit d’hydratation de la bélite, qui n’est pas détectée dans notre étude. Plusieurs hypothèses peuvent être considérées pour expliquer ce résultat :

- la bélite n’a pas réagi ;
- la bélite a formé des produits mal cristallisés (strätlingite, hydrogrenat silicaté) non détectés par diffraction des rayons X.

4.1.2. Liant exempt de gypse

L’assemblage minéralogique d’un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse hydraté par une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium est constitué à 7 jours (Figure 104) :

- d’une phase AFt incorporant des ions sulfate et borate ;
- d’aluminat de calcium décahydraté, CAH_{10} , à l’état de trace ;
- d’hydroxyde d’aluminium ;
- d’une faible quantité de strätlingite ;
- de ye’elimite résiduelle et probablement de bélite.

Entre 7 et 700 jours, l’assemblage minéralogique évolue considérablement (Figure 105) :

- la quantité de ye’elimite diminue notablement jusqu’à 180 jours puis très lentement au-delà ;
- le CAH_{10} n’est plus présent à partir de 360 jours ;
- la quantité de strätlingite augmente jusqu’à 700 jours ;

- la quantité de phase AFt est relativement stable entre 28 et 180 jours, puis diminue ;
- la quantité de phase U augmente jusqu'à 360 jours.

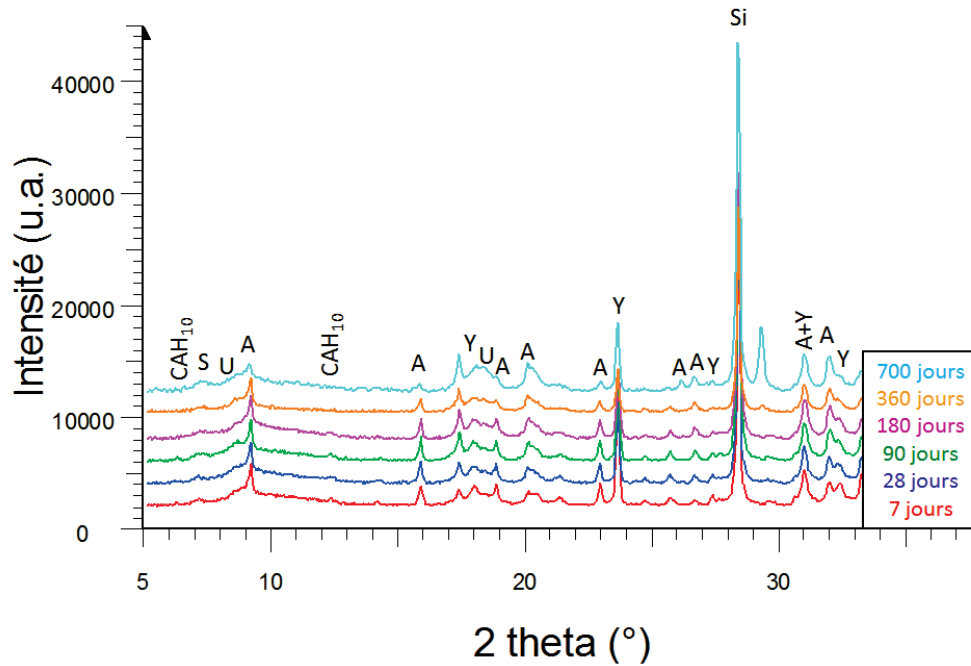


Figure 104 : Diffractogrammes des pâtes de ciment (L/C = 0,6) âgées de 7, 28, 90, 180, 360 et 700 jours obtenues par hydratation d'un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude (Y = ye'elimite, A = (B,S)-AFt, U = phase U, S = strätlingite, CAH₁₀ = aluminat de calcium hydraté, Si = silicium – étalon interne)

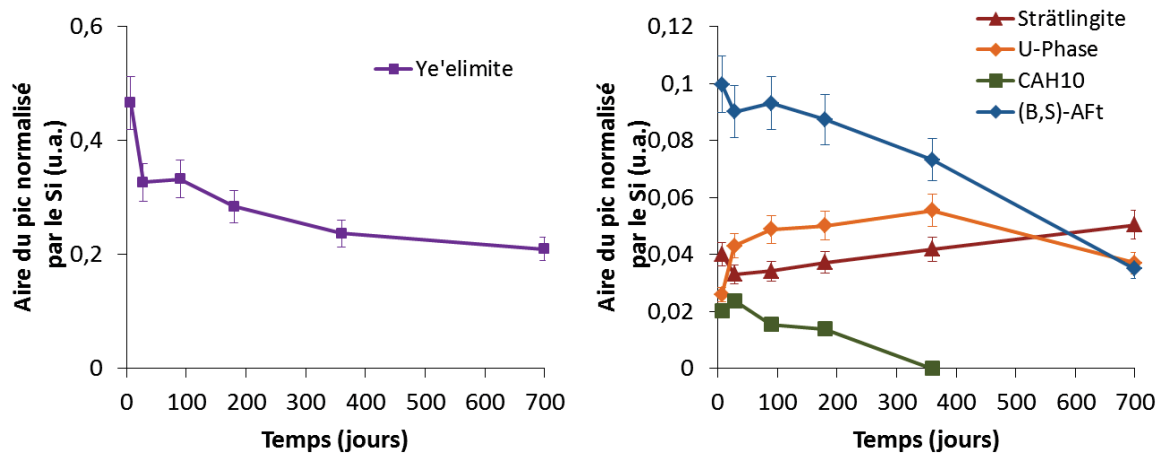


Figure 105 : Evolution en fonction du temps de l'aire de pics caractéristiques mesurée sur les diffractogrammes des pâtes obtenues par hydratation d'un ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse par une solution d'acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

Nous pouvons noter que les évolutions minéralogiques se poursuivent sur une période plus longue qu’en présence de gypse. Par ailleurs, les raies de diffraction de la phase AFt sont plus proches de celles de la boro-AFt (Figure 106), ce qui indique que la phase formée dans le système sans gypse est, de façon logique, plus riche en borates que celle obtenue dans le système avec gypse.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par Champenois (Champenois 2012) en l’absence de lithium montre que le lithium accélère :

- la précipitation de strätlingite (observée dès l’échéance de 7 jours contre 90 jours sans lithium) ;
- la consommation du CAH_{10} formé transitoirement en début d’hydratation.

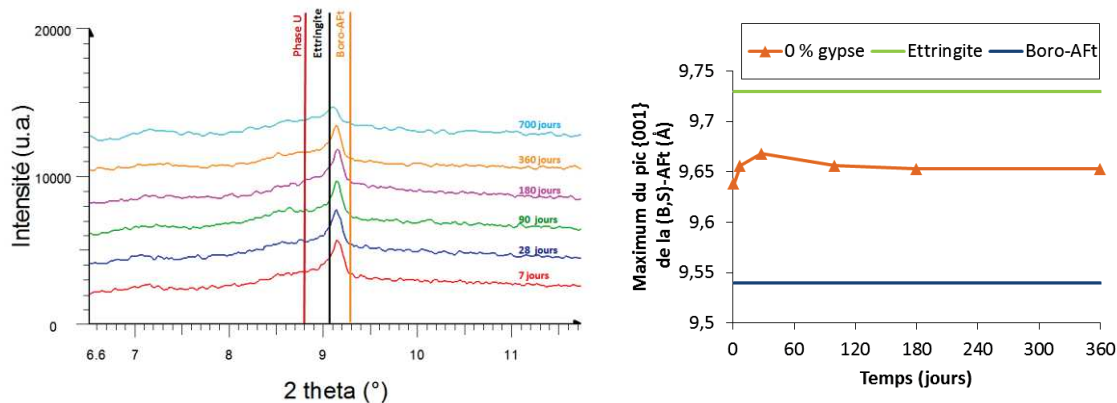


Figure 106 : Evolution au cours du temps des pics de diffraction de la phase U et de la phase AFt, et de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type AFt lors de l’hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux (L/C = 0,6) exempt de gypse par une solution d’acide borique à 1 mol/L, de lithine à 50 mmol/L et dont le pH a été ajusté à 11,0 par ajout de soude

4.2. Variations dimensionnelles et pondérales des mortiers

Les Figures 107 et 108 comparent les variations dimensionnelles et pondérales d’éprouvettes 4x4x16 cm préparées à partir de ciment sulfo-alumineux comportant 0 ou 10 % de gypse. Deux solutions de gâchage ont été étudiées : l’eau pure, et la solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium.

4.2.1. Conservation en sac

Les éprouvettes préparées à partir du liant gypsé et de la solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium présentent une phase d’expansion pendant les

28 premiers jours puis subissent ensuite un retrait dont l’amplitude à 300 jours est comparable à celle des éprouvettes de référence gâchées à l’eau pure (Figure 107). Le retrait a deux origines : l’auto-dessiccation du matériau, mais aussi sa dessiccation. Une perte de masse est en effet enregistrée, ce qui témoigne d’une étanchéité imparfaite des sacs de conservation.

En l’absence de gypse (Figure 108), la phase transitoire d’expansion n’est plus observée. En revanche, le retrait observé à 300 jours est beaucoup plus important ($-1000 \mu\text{m/m}$ contre $-2200 \mu\text{m/m}$ pour le système gypsé). A titre de comparaison, les éprouvettes de référence gâchées à l’eau pure sont très légèrement expansives, ce qui a déjà été signalé par Berger (Berger 2009).

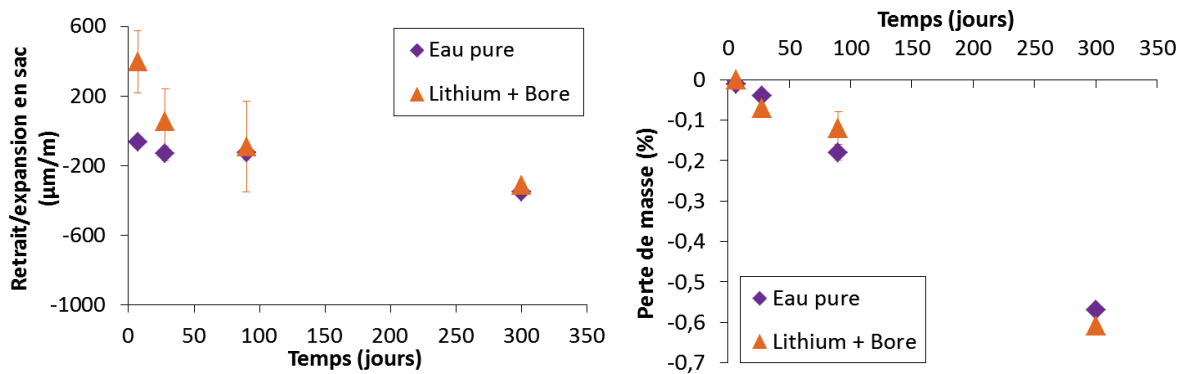


Figure 107 : Variations longitudinales et pondérales d’éprouvettes de mortier (L/C = 0,6 – S/C = 3) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse et d’une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium (orange) ou d’eau pure (violet) – Conservation en sac 25°C

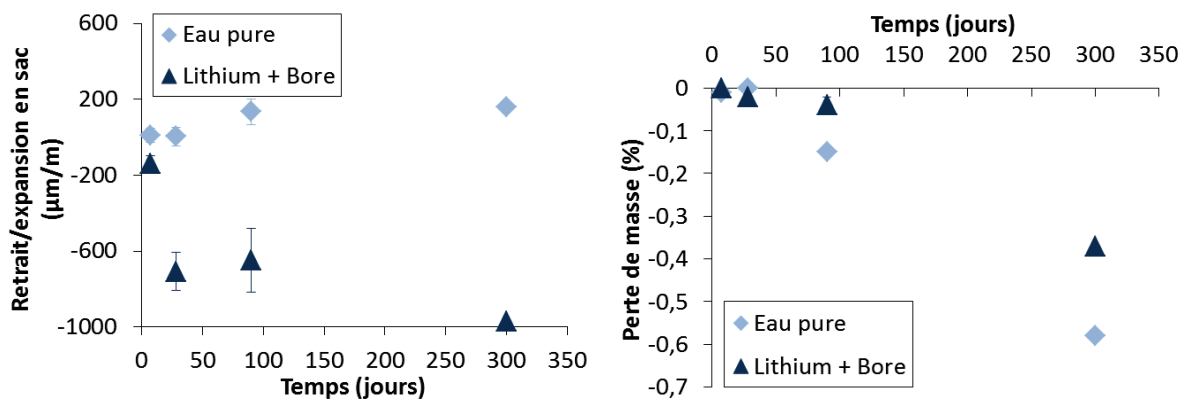


Figure 108 : Variations longitudinales et pondérales d’éprouvettes de mortier (L/C = 0,6 – S/C = 3) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux exempt de gypse et d’une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium (bleu foncé) ou d’eau pure (bleu clair) – Conservation en sac 25°C

4.2.2. Conservation sous eau

Toutes les éprouvettes conservées sous eau présentent un gain de masse de l’ordre de 3 % à un an (Figure 109 et Figure 110). Celui-ci peut s’expliquer par la pénétration d’eau au sein du matériau sous l’effet d’un gradient de pression osmotique. La solution interstitielle est en effet beaucoup plus concentrée que la solution de cure (eau pure). Les ions tendent donc à diffuser de la solution interstitielle vers la solution de cure tandis que de l’eau pénètre dans les éprouvettes pour équilibrer les potentiels chimiques des deux solutions.

En présence de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium, l’ajout de gypse au ciment se révèle très bénéfique car il permet de réduire par un facteur supérieur à 2 l’expansion des éprouvettes. Celle-ci devient même inférieure à celle des éprouvettes de référence gâchées à l’eau pure.

Nous retiendrons que l’ajout de gypse est bénéfique car il permet de limiter l’instabilité dimensionnelle des éprouvettes gâchées avec la solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium. Il est à noter qu’aucune des éprouvettes élaborées dans cette étude ne présente de fissuration au terme des 300 jours de suivi.

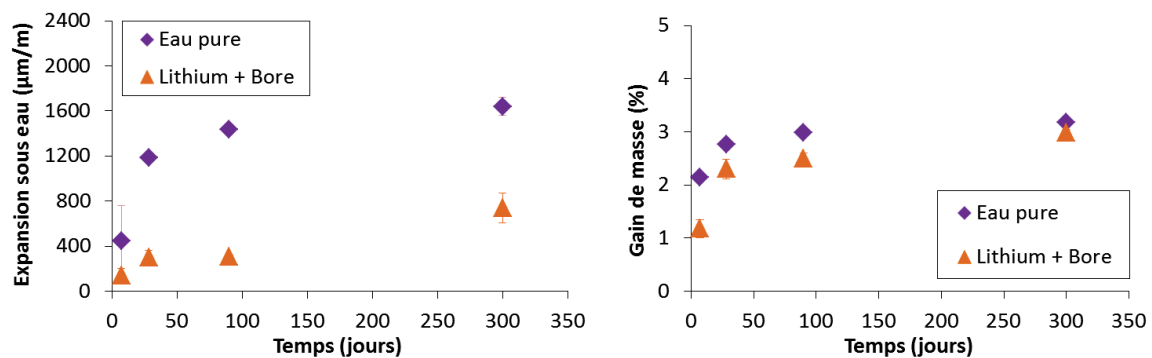


Figure 109 : Variations longitudinales et pondérales d’éprouvettes de mortier ($L/C = 0,6 - S/C = 3$) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse et d’une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium (orange) ou d’eau pure (violet) – Conservation sous eau 25°C

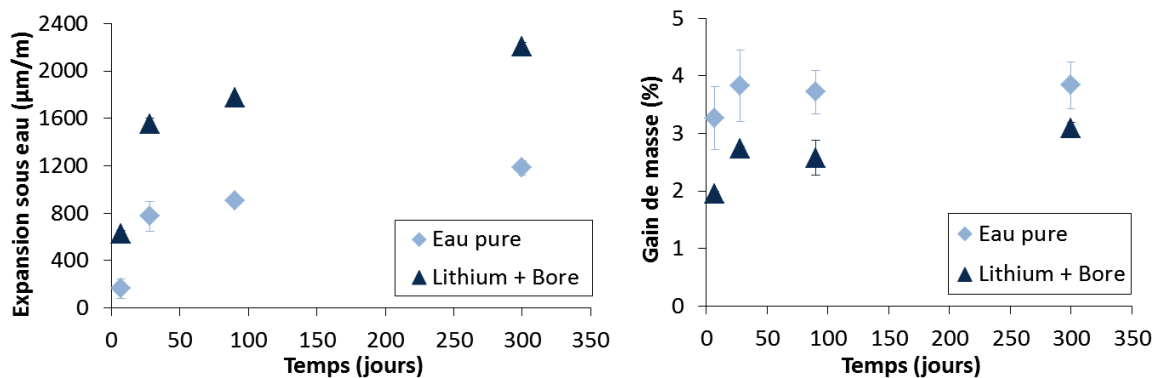


Figure 110 : Variations longitudinales et pondérales d’éprouvettes de mortier ($L/C = 0,6 - S/C = 3$) élaborées à partir de ciment sulfo-alumineux exempt de gypse et d’une solution de borate de sodium et d’hydroxyde de lithium (bleu foncé) ou d’eau pure (bleu clair) – Conservation sous eau 25°C

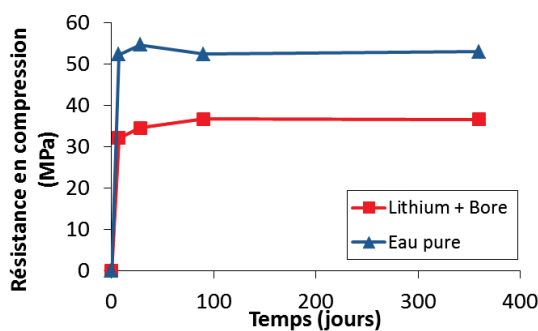
4.3. Résistance à la compression des mortiers

La Figure 111 compare les résistances à la compression d'éprouvettes de mortier en fonction :

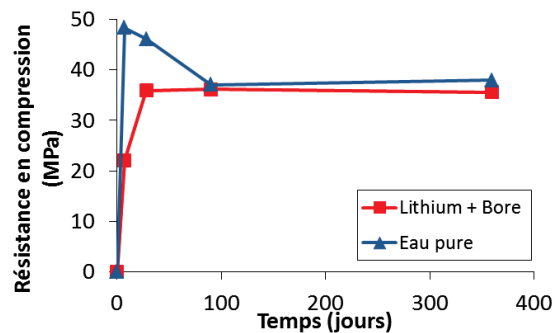
- de la composition du ciment (0 ou 10 % de gypse) ;
- de la composition de la solution de gâchage (eau ou solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium) ;
- du mode de conservation (eau ou sac scellé).

Il apparaît que la résistance des éprouvettes préparées à partir de la solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium est peu dépendante :

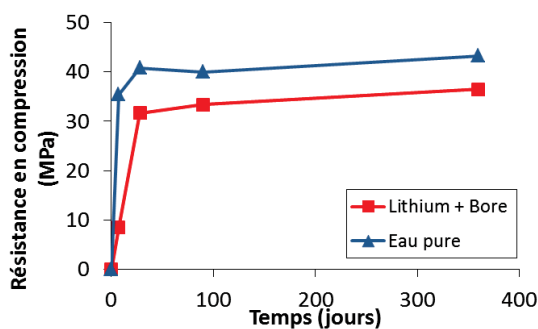
- du mode de conservation, au contraire des éprouvettes gâchées à l'eau pure qui présentent systématiquement une résistance inférieure si elles sont conservées sous eau plutôt qu'en sac ;
- de la teneur en gypse du ciment, au contraire des éprouvettes gâchées à l'eau pure qui sont plus résistantes si le ciment est exempt de gypse.



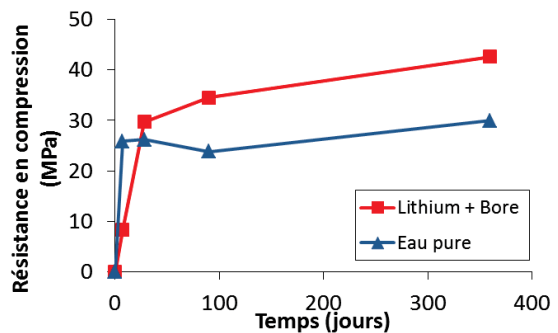
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 111 : Evolution au cours du temps de la résistance en compression d'un mortier à base de ciment sulfo-alumineux par une d'une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (rouge) ou d'eau pure (bleu)
(a) 0 % gypse, en sac – (b) 0 % gypse, sous eau – (c) 10 % gypse, en sac – (d) 10 % gypse, sous eau

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'ajout de lithium permet de modérer le retard induit par la présence des ions borate. De la même façon qu'en l'absence d'ions borate, l'accélération induite par le lithium ne croît pas de façon linéaire avec sa concentration dans la solution de gâchage. L'effet accélérateur est très marqué pour de faibles ajouts de lithium ($\text{Li/C} = 0,015 \text{ mmol/g}$ de clinker), puis diminue ensuite jusqu'à l'atteinte d'un plateau (environ $\text{Li/C} = 0,25 \text{ mmol/g}$ de clinker).

Aucune interaction ne semble avoir lieu entre les ions lithium et borate lorsqu'ils sont ajoutés simultanément à la solution de gâchage d'un ciment comportant 10 % de gypse. Les deux processus décrits précédemment pour chacun des ions considérés séparément sont superposés :

- le bore retarde l'hydratation par la précipitation transitoire d'ulexite, mise en évidence par ^{11}B -RMN et confirmée par des calculs thermodynamiques ;
- le lithium s'insère dans la structure de l'hydroxyde d'aluminium ; ce composé permet une nucléation plus rapide des autres hydrates et l'hydratation du ciment est accélérée.

Ces processus restent observés lorsque le ciment est exempt de gypse, mais le lithium induit également la précipitation d'une phase AFm boratée qui a été mise en évidence par RMN du bore et microscopie électronique à balayage. Cette phase se forme dès le début de l'hydratation et disparaît au profit d'une phase AFt lorsque l'hydratation s'accélère. Ceci rejoint une des conclusions du chapitre précédent : le lithium tend à précipiter préférentiellement une phase AFm (i.e. monosulfoaluminate de calcium hydraté dans le chapitre II) au détriment de la phase AFt dans les premiers temps de l'hydratation d'un liant exempt de gypse.

Des synthèses d'ulexite ont aussi été menées afin de confirmer la possibilité de former de l'ulexite en présence de lithium. Il en découle que seule l'ulexite se forme, et que tout le lithium est retrouvé dans le filtrat des synthèses.

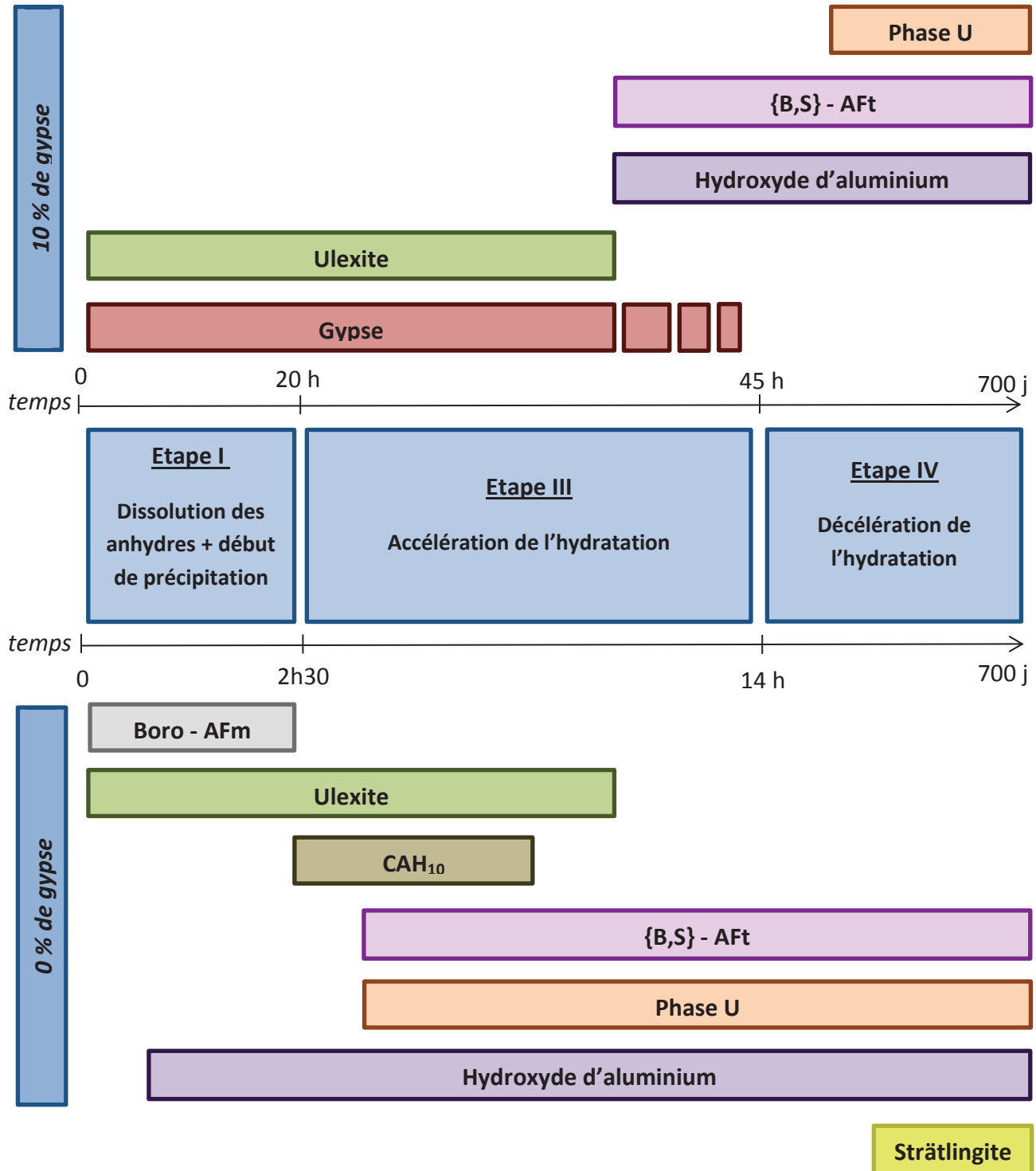
Les évolutions minéralogiques se poursuivent dans la pâte de ciment gypsée sur une période de six mois. Après 700 jours, l'assemblage minéralogique comprend une phase AFt mixte incorporant des ions borate et sulfate, de l'hydroxyde d'aluminium incorporant vraisemblablement du lithium et de la phase U. De la ye'elite est toujours présente, signe que l'hydratation est incomplète. Par ailleurs, aucune phase silicatée n'est observée, ce qui pourrait suggérer que la bélite n'a toujours pas réagi à cette échéance.

Lorsque le ciment est initialement non gypsé, des changements de minéralogie sont observés sur une période encore plus longue, jusqu'à l'échéance de 700 jours. Du fait de la plus faible teneur en sulfates du système, la formation de phase U est favorisée au détriment de la phase Aft et cette dernière contient plus d'ions borate que celle formée en présence de gypse. Enfin, de la strätlingite, produit d'hydratation de la bélite, est détectée dès l'échéance de 7 jours.

Les variations dimensionnelles et pondérales d'éprouvettes de mortiers élaborées avec une solution de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium ont été caractérisées sur une période d'un an. L'ajout de gypse au ciment se révèle bénéfique car il limite l'instabilité dimensionnelle des mortiers, qu'ils soient conservés sous eau ou en sac. Enfin, il apparaît que leur résistance à la compression est peu dépendante du mode de conservation des éprouvettes (eau/sac) et du gypsage du liant (0 – 10 %).

Les systèmes cimentaires étudiés dans ce chapitre sont simplifiés par rapport à un enrobé de déchets dans la mesure où les ions borate et lithium sont introduits dans la solution de gâchage et se trouvent directement disponibles pour participer aux réactions d'hydratation. Dans la réalité, ces ions sont initialement fixés sur des résines échangeuses d'ions et peuvent s'échanger avec ceux libérés lors de la dissolution des phases anhydres du ciment. Il convient donc d'étudier dans la suite comment des résines boratées perturbent l'hydratation des ciments sulfo-alumineux, le lithium restant dissous dans la solution de gâchage.

6. RECAPITULATIF



CHAPITRE IV

Etude de l'enrobage de résines échangeuses d'ions boratées par un ciment sulfo-alumineux en présence d'hydroxyde de lithium

Ce quatrième et dernier chapitre aborde l'étude de l'enrobage de résines échangeuses d'ions sous forme boratée par un ciment sulfo-alumineux en présence d'hydroxyde de lithium.

Avant de s'intéresser aux interactions qui existent entre les résines échangeuses d'ions et la matrice cimentaire au cours de l'hydratation, les résines échangeuses d'ions seront d'abord étudiées seules. Après un rappel de la nature des résines utilisées dans ce travail et une description de leur protocole de saturation sous forme boratée, les variations volumiques qu'elles subissent lors d'un échange ionique seront présentées et les constantes d'équilibre associées aux réactions d'échange déterminées. Ces dernières permettront d'enrichir la base de données chess_especes_boratees_lithiees.

La seconde partie sera consacrée à l'influence des résines échangeuses d'ions sous forme boratée sur l'hydratation de ciments sulfo-alumineux différant par leur teneur en gypse. Pour cela, plusieurs paramètres de formulation seront ajustés afin d'obtenir un matériau présentant des propriétés au jeune âge compatibles avec celles recherchées pour une matrice de conditionnement. Ensuite, l'assemblage minéralogique et la composition ionique de la solution interstitielle seront déterminés au cours du temps, en fonction de la composition du ciment. Des calculs thermodynamiques visant à simuler l'hydratation de ye'elinite dans une suspension de résines boratées seront alors menés et les résultats obtenus seront confrontés à l'expérience. Enfin, l'évolution des enrobés sera présentée sur une période de 90 jours.

Objectifs :

- Présenter les résines échangeuses d'ions utilisées dans cette étude et leur protocole de saturation sous forme boratée, déterminer les variations volumiques induites par un échange d'ions et les constantes d'équilibre associées aux réactions d'échange.
- Ajuster les paramètres de formulation pour obtenir des enrobés de résines non expansifs au jeune âge et faisant prise en un temps raisonnable.
- Etudier l'influence de résines échangeuses d'ions sous forme boratée sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en présence d'hydroxyde de lithium, le liant comportant 0 ou 10 % de gypse.
- Comparer les résultats expérimentaux à ceux obtenus par simulation thermodynamique à l'aide du code de calcul Chess et de la base chess_especes_boratees_lithiees.
- Préciser l'évolution minéralogique, les variations dimensionnelles et pondérales ainsi que les propriétés mécaniques d'enrobés de résines boratées sur une durée de 90 jours.

1. CARACTERISTIQUES DES RESINES ETUDIEES

1.1. Nature des résines

Les résines échangeuses d'ions étudiées dans ce travail sont représentatives de la composante anionique des résines utilisées dans l'industrie nucléaire pour décontaminer l'eau du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée, celle-ci contenant des ions borate et lithium en concentration significative. Les résines, fournies par The Dow Chemical Company sous la référence Amberlite IRN9766, sont initialement sous forme hydroxyde.

Elles sont constituées d'un squelette polystyrénique réticulé avec du divinylbenzène, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels de type ammonium quaternaire. Les résines sont utilisées sous forme de billes (de 0,5 à 0,8 mm de diamètre).

1.2. Protocole de saturation

Afin de simuler le déchet à conditionner, c'est-à-dire d'obtenir des résines anioniques sous forme boratée, un protocole de saturation a été mis au point à partir des résines échangeuses d'ions commerciales initialement sous forme hydroxyde.

Ce protocole est divisé en trois étapes (Figure 112) :

1) Le lavage des résines

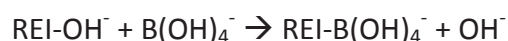
Avant leur utilisation, les résines sont lavées afin de les débarrasser d'éventuels produits de dégradation qui se forment lors du stockage, ainsi que des produits issus du relargage des composants préalablement retenus par les résines. Pour ce faire, une grande quantité d'eau (environ 5 L pour 1000 g de résines humides) est percolée à travers le lit de résines placé dans un entonnoir Büchner.

2) La saturation des résines

Une fois lavées, les résines doivent être saturées sous forme boratée.

Pour cela, 1000 g de résines sont introduits dans 2000 mL d'une solution de borate de sodium à pH 11 sous agitation mécanique, contenant 2 mol/L de bore, majoritairement sous forme $B(OH)_4^-$.

La réaction mise en jeu est alors :



Cette suspension est laissée sous agitation pendant une heure, durée suffisante pour l'atteinte d'un équilibre.

Dans une centrale nucléaire, les résines épurent une solution à pH 8, ce qui affecte la spéciation du bore : en plus des ions monoborate, les résines peuvent fixer des ions polyborate. Une seconde étape a donc lieu afin d'obtenir un déchet simulé représentatif du déchet réel. Trois litres de solutions de bore à 1 mol/L, dont le pH est ajusté à 8 par ajout d'hydroxyde de sodium, sont alors percolés petit à petit (en 4 fractions de 750 mL) au travers du lit de résines, placé de nouveau dans un entonnoir Büchner. Les résines sont à l'équilibre avec cette solution lorsque le pH de la solution ayant percolé au travers des résines est égal à 8, pH de la solution de départ.

3) Le rinçage des résines

Une fois saturées, les résines sont rincées par percolation d'au moins 3 litres d'eau déminéralisée afin d'éliminer l'excès de base, puis essorées par filtration Büchner afin de ne pas contenir d'eau en excès.

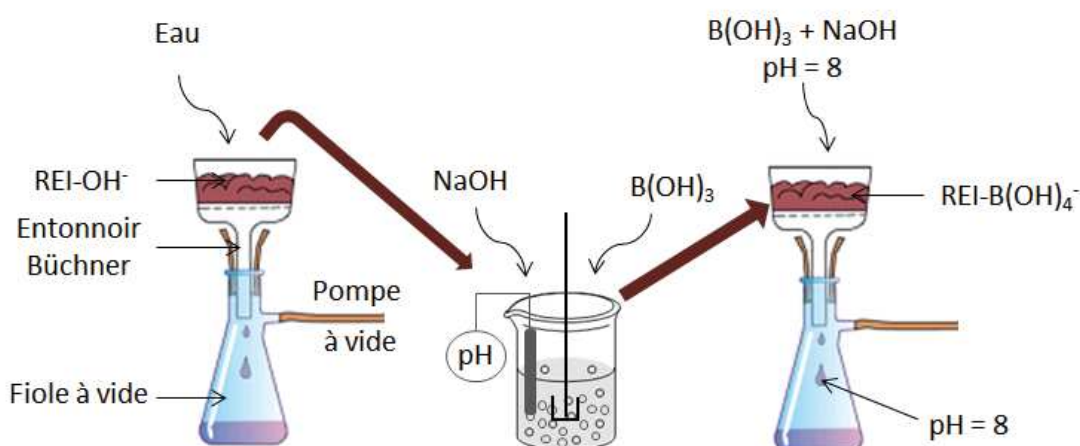


Figure 112 : Schématisation du protocole de saturation de résines par les ions borate

La quantité de bore fixée par les résines a été déterminée en régénérant les résines sous forme hydroxyde par percolation d'une solution de soude concentrée et dosage des ions borate relâchés par ICP-AES. La valeur obtenue, de 7,5 mmol/g de résine sèche, est supérieure à la capacité d'échange des résines utilisées (fixation de 3,2 mmol d'anions monovalents par gramme de résine sèche). Ce résultat confirme qu'en plus des ions monovalents, les résines fixent bien à pH 8 des polyborates ($\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ selon la spéciation du bore présentée dans le chapitre III).

1.3. Extrait sec

Une fois les résines filtrées et bien essorées sur filtre Büchner, leur extrait sec (ES), soit le pourcentage massique de résines sèches pour une quantité donnée de résines humides, est mesuré à l'aide d'une thermobalance.

La mesure s'effectue en séchant à 60°C environ 2,50 grammes de résines humides sous forme boratée pendant 2 heures. Des essais préliminaires ont montré qu'à partir de 2 heures de séchage, le poids des résines n'évolue plus et que la température choisie ne dégrade pas les résines.

L'extrait sec mesuré est de 43 ± 1 %. L'eau contenue dans les résines sera prise en compte pour l'établissement de la formulation cimentaire d'enrobage.

1.4. Mesure des variations volumiques associées à un échange ionique

Les résines échangeuses d'ions présentent un volume qui varie selon la nature des ions qu'elles fixent. Dans la suite, nous déterminons les variations de volume induites par un échange des ions borate avec les ions hydroxyde et sulfate, principaux anions rencontrés dans la solution interstitielle d'un ciment sulfo-alumineux. L'étude de l'échange avec les ions aluminate n'a pas pu être réalisé : il est en effet impossible d'obtenir des ions aluminate indépendamment des ions hydroxyde et leur concentration est limitée par la précipitation d'hydroxyde d'aluminium.

Deux méthodes de mesure sont comparées : la mesure du volume d'un lit de résines billes à l'aide d'une éprouvette graduée et la mesure du diamètre d'une bille de résine par microscopie optique.

1.4.1. Mesure du volume occupé par un lit de résines échangeuses d'ions

Une masse connue de résines sous une forme ionique donnée (environ 40 grammes) est rincée à l'eau déminéralisée puis placée dans une éprouvette graduée de 100 mL. De l'eau déminéralisée est ajoutée jusqu'à ce que le volume total soit de 100 mL. Le volume occupé par les résines est alors déterminé par lecture sur l'éprouvette. La manipulation des résines doit se faire délicatement, afin d'obtenir le meilleur empilement possible de celles-ci. Toutes les billes de résines sont ensuite récupérées et filtrées sous Büchner, puis mises en contact avec une solution contenant les ions à échanger pendant environ 30 minutes. Des essais préliminaires ont permis de montrer que ce temps est suffisant pour que tous les

échanges soient effectués. Les résines sont alors rincées à l'eau, filtrées sur Büchner puis transférées dans l'éprouvette graduée de départ. Un ajout d'eau déminéralisée est effectué pour obtenir le volume total de 100 mL. Le nouveau volume occupé par les résines décantées est alors mesuré, et ainsi la variation volumique associée à l'échange ionique effectué est obtenue. Le protocole est schématisé sur la Figure 113.

Cette technique présente plusieurs inconvénients. La manipulation des résines est difficile car aucune bille ne doit être perdue au cours des différentes étapes. Sinon, l'expérimentation doit être refaite depuis le début. De plus, l'empilement des résines peut être différent d'une étape à l'autre, et donc influencer le volume qu'elles occupent. C'est pour cette raison que l'éprouvette est préalablement remplie d'eau et que les résines y sont versées doucement tout en frappant délicatement l'éprouvette. Enfin, l'expérience est longue à mettre en œuvre.

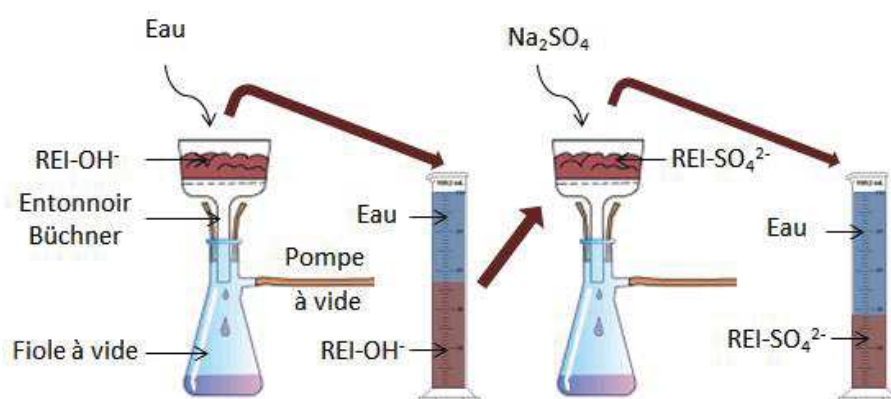


Figure 113 : Schématisation de la méthode de mesure de la variation de volume d'un lit de résines induite par un changement de forme ionique (ici eau puis Na_2SO_4)

1.4.2. Mesure d'un diamètre d'une bille au microscope optique

Une bille de résine sous une forme ionique donnée est rincée à l'eau déminéralisée puis placée sur une lame de verre dans une goutte d'eau pour éviter sa dessiccation. Le diamètre de la bille est alors mesuré à l'aide d'un microscope optique (Nikon Eclipse LV 100), en effectuant la mise au point sur le contour de la bille (Figure 114). Puis, à l'aide du logiciel Olympus Analysis, trois points sont placés manuellement sur le contour de la bille afin de dessiner un cercle et d'obtenir alors le diamètre de la bille. Pour chaque bille, le diamètre est mesuré trois fois et trois billes sont comparées pour chaque échange ionique.

Une fois la mesure effectuée, la bille est récupérée délicatement à l'aide d'une spatule puis placée dans une solution contenant les ions à échanger pendant environ 30 minutes. Celle-ci est ensuite rincée à l'eau, puis son diamètre est mesuré de la même façon que précédemment.

La mise au point sur le diamètre externe de la bille peut être entachée d'erreur du fait de la faible profondeur de champ du microscope. Par ailleurs, la manipulation de la bille de résine doit être effectuée très délicatement à la spatule et non à la pince car du fait de sa fragilité, elle peut être facilement endommagée.

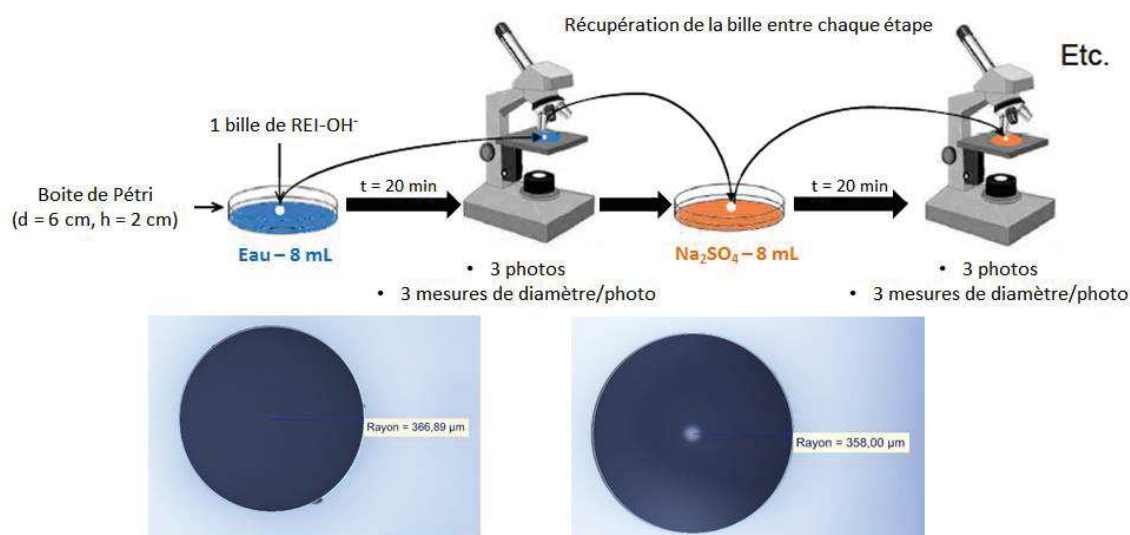


Figure 114 : Schématisation de la méthode de mesure du volume d'une bille de résine dans différentes solutions par microscopie optique (ici eau puis Na₂SO₄)

1.4.3. Comparaison des deux méthodes de mesure

La Figure 115 présente les déformations volumiques des résines engendrées par les trois échanges ioniques étudiés. Les deux méthodes conduisent à des résultats comparables si l'on tient compte des incertitudes de mesure. Les résines se contractent légèrement lorsqu'elles passent de la forme borate à sulfate (-4,3 %) et plus fortement lors du passage de la forme hydroxyde à sulfate (-14,3 %). En revanche, elles subissent une expansion lorsqu'elles passent de la forme borate à hydroxyde (+12,5 %). Un essai complémentaire a été mené en mesurant les variations volumiques induites par des résines boratées à pH 11 (soit avec le bore essentiellement sous forme monoborate) mises au contact d'une solution sulfatée. Une légère contraction (≈ 5 %) a été mise en évidence.

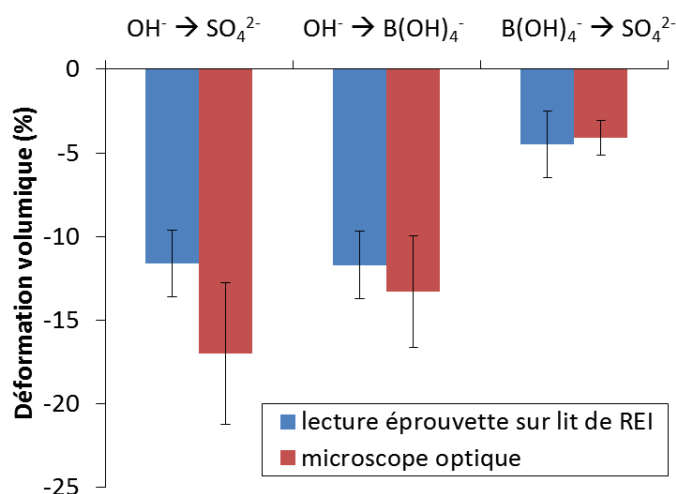


Figure 115 : Variations volumiques de résines anioniques lors d'un échange ionique – Comparaison des deux méthodes de mesure (sur lit de résines billes et par microscopie optique sur une bille de résine)

1.5. Constantes d'échange ionique

1.5.1. Définition d'une constante d'échange

Lorsqu'une résine, sous une forme ionique donnée (X^-) est mise en contact avec une solution contenant un autre ion de même signe (Y^-), une réaction d'échange réversible peut être écrite :



La loi d'action de masse à l'équilibre peut alors être appliquée :

$$K_{X/Y} = \left(\frac{(Y^-)_{\text{REI}}(X^-)_{\text{sol}}}{(Y^-)_{\text{sol}}(X^-)_{\text{REI}}} \right) eq$$

avec $K_{X/Y}$ la constante d'échange à l'équilibre pour une température donnée, (Y^-) et (X^-) les activités de X^- et Y^- dans la résine (REI) et en solution (sol).

A partir de cette formule, il est possible d'obtenir la constante d'échange de deux ions (nommés A et B) à partir des constantes d'échange de ces ions avec un troisième ion (nommé C) :

$$K_{A/B} = K_{A/C} \cdot K_{C/B}$$

De plus, il n'est pas nécessaire d'étudier les échanges ioniques inverses. D'après les formules données ci-dessus, les constantes d'échange associées sont les inverses de celles mesurées, ou opposées si l'on raisonne en logarithme décimal.

1.5.2. Estimation des constantes d'échange des résines

Les constantes d'échange des ions B(OH)_4^- par les ions OH^- , SO_4^{2-} et AlO_2^- ont été déterminées à partir d'essais en batch. Il faudrait en théorie également prendre en compte les échanges des ions $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^-$ par les ions OH^- et SO_4^{2-} . Lorsque les résines boratées sont dans leur état initial à un pH de 8, certains de leurs sites sont en effet occupés par des ions polyborate. Néanmoins, nous verrons dans la suite que le protocole d'enrobage des résines inclut dans une première étape une basification des résines de façon à amener leur pH à une valeur proche de 11. Ultérieurement, lorsque les résines sont dispersées dans la matrice cimentaire, le pH de la solution interstitielle augmente jusqu'à 13. Or il a été montré dans le chapitre III que pour un pH supérieur à 11, les formes polyboratées deviennent négligeables. En conséquence, la détermination des constantes d'échange a été réalisée dans des solutions de pH élevé selon la séquence suivante :

1/ mise en contact des résines boratées avec des solutions d'hydroxyde de sodium de concentration 0,25 mol/L ou 0,5 mol/L \Rightarrow calcul de la constante $K_{\text{B(OH)}_4^-/\text{OH}^-}$ à partir des concentrations à l'équilibre ;

2/ mise en contact des résines boratées avec des solutions d'hydroxyde de sodium (0,1 mol/L, 0,25 mol/L ou 0,5 mol/L) et de sulfate de sodium (0,1 mol/L) \Rightarrow calcul de la constante $K_{\text{B(OH)}_4^-/\text{SO}_4^{2-}}$ à partir des concentrations à l'équilibre et de la constante $K_{\text{B(OH)}_4^-/\text{OH}^-}$;

3/ mise en contact des résines boratées avec une solution d'hydroxyde et d'aluminate de calcium de pH supérieur à 11 \Rightarrow calcul de la constante $K_{\text{B(OH)}_4^-/\text{AlO}_2^-}$ à partir des concentrations à l'équilibre et de la constante $K_{\text{B(OH)}_4^-/\text{OH}^-}$.

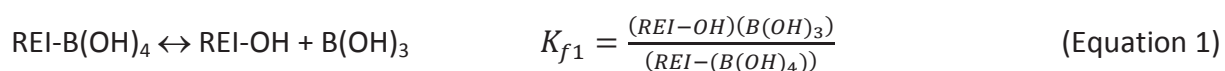
1.5.2.1. Calcul de la constante $K_{\text{B(OH)}_4^-/\text{OH}^-}$

Une masse de 2 grammes de résines humides sous forme boratée est placée dans 50 mL de solution contenant de l'hydroxyde de sodium à des concentrations de 0,25 mol/L ou 0,5 mol/L. Le pot est fermé et placé sous agitation pendant 24 heures dans une pièce à 25°C. La totalité de la solution et des grains de résines est ensuite prélevée dans une seringue de 50 mL et filtrée à 0,45 μm à travers un filtre seringue afin de séparer les résines

de la solution. Le pH de la solution est mesuré et ses concentrations en bore et sodium sont déterminées par ICP-AES (Tableau 28). Le système est ensuite modélisé à l'aide du logiciel Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees enrichie des résines échangeuses d'ions boratées et de leurs constantes d'échange avec les principaux anions du système (Tableau 29).

Il est à noter que le formalisme de la base permet de définir une densité surfacique de sites (en mmol/m²), mais pas une densité massique (en mmol/g de résine sèche). Cette difficulté est contournée en attribuant arbitrairement aux résines sèches une surface spécifique de 1 m²/g.

Dans la définition du système initial, il est considéré qu'un gramme de résines sèches fixe 3,2 mmol d'ions B(OH)₄⁻ (soit, pour 2 grammes de résines humides (extrait sec de 44 %) ou 0,88 gramme de résines sèches, 2,816 mmol d'ions B(OH)₄⁻). Les borates excédentaires apportés par les résines (initialement sous forme polyborate) sont introduits dans la solution sous la forme B(OH)₄⁻ prédominante au pH d'étude (soit, pour 0,88 g de résines sèches, (7,5-3,2) x 0,88 = 3,784 mmol). La constante d'équilibre de la réaction (Equation 1) est ajustée par itérations successives de façon à reproduire l'état d'équilibre observé expérimentalement. La correction de force ionique pour le calcul des activités est réalisée à l'aide du modèle de Davies tronqué.



La valeur de log K_{f1} obtenue (-5,4 ± 0,1) confirme que les résines ont une affinité plus grande pour les ions borate que pour les ions hydroxyde.

Tableau 28 : Estimation de la constante d'échange borates/hydroxydes K_{f1}

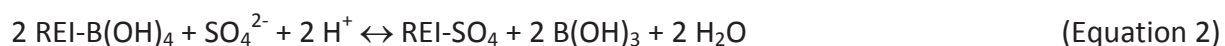
Système	Etat initial du système	Etat final (expérience)	Etat final (calcul)	LogK _{f1}
#1	Résines humides : 2 g Na ⁺ : 12,5 mmol OH ⁻ : 12,5 mmol Volume: 50 mL Température: 25°C	pH = 13,1 [B] _{aq} = 89,8 mmol/L	pH = 13,1 [B] _{aq} = 89,4 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 40,6 mmol/L [REI-OH] = 15,7 mmol/L	-5,5
#2	Résines humides : 2 g Na ⁺ : 25 mmol OH ⁻ : 25 mmol Volume: 50 mL Température: 25°C	pH = 13,5 [B] _{aq} = 106,7 mmol/L	pH = 13,4 [B] _{aq} = 106,9 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 22,1 mmol/L [REI-OH] = 32,9 mmol/L	-5,3

Tableau 29 : Extrait de la base de données thermodynamiques chess_especes_boratees_lithiees avec introduction des résines boratées et de leurs réactions d'échange avec les sulfates, hydroxydes et aluminates

<p>1/ Espèces organiques</p> <pre> organic-matter { REI { composition = unknown site >REI-B(OH)4 { exch.cap. = 3.2 mmol/m2 # capacité d'échange = 3.2 mmol/g de resines sèches } } </pre> <p>2/ Sites d'échange</p> <pre> surface-sites { >REI-(OH) { composition = 1 >REI-B(OH)4, -1 B(OH)3(aq) logK = -5.4(25) } >REI-(SO4) { composition = 2 >REI-B(OH)4, 1 SO4[2-], 2 H[+], -2 B(OH)3(aq), -2 H2O logK = 20.5(25) } >REI-(AlO2) { composition = 1 >REI-B(OH)4, 1 Al[3+], 1 H2O, -3 H[+], -1 B(OH)3(aq) logK = -14.5(25) } </pre>

1.5.2.2. Calcul de la constante $K_{B(OH)_4-/SO_4^{2-}}$

De façon similaire, une masse de 2 grammes de résines humides est placée dans 50 mL de solution de sulfate de sodium (0,1 mol/L) et d'hydroxyde de sodium (0,1 mol/L, 0,25 mol/L ou 0,5 mol/L). Le pH et la composition de la solution sont déterminés après 24 heures d'agitation, durée suffisante pour atteindre l'équilibre. Les cinq systèmes étudiés sont ensuite simulés à l'aide du logiciel Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees. La constante d'équilibre de la réaction (Equation 2) est ajustée par itérations successives de façon à reproduire l'état d'équilibre observé expérimentalement (Tableau 30).



$$K_{f2} = \frac{(\text{REI} - \text{SO}_4)(\text{B(OH)}_3)^2}{(\text{REI} - \text{B(OH)}_4)^2(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}^+)^2}$$

La valeur de $\log K_{f2}$ retenue est : $\log K_{f2} = 20,5 \pm 0,2$ à 25°C. Elle témoigne d'une forte affinité des résines pour les sulfates, ce qui résulte du caractère divalent de cet ion.

Tableau 30 : Estimation de la constante d'échange borates/sulfates K_{f2}

Système	Etat initial du système	Etat final (expérience)	Etat final (calcul)	Log K_{f1}
#3	Résines humides : 2 g SO_4^{2-} : 5 mmol Na^+ : 15 mmol OH^- : 5 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 12,1 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 74,4$ mmol/L $[B]_{aq} = 123,2$ mmol/L	pH = 12,2 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 73,9$ mmol/L $[B]_{aq} = 122,0$ mmol/L $[REI-SO_4] = 23,9$ mmol/L $[REI-B(OH)_4] = 6,9$ mmol/L $[REI-OH] = 0,4$ mmol/L	20,7
#4	Résines humides : 2 g SO_4^{2-} : 5 mmol Na^+ : 22,5 mmol OH^- : 12,5 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 13,0 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 77,7$ mmol/L $[B]_{aq} = 127,7$ mmol/L	pH = 13,1 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 77,1$ mmol/L $[B]_{aq} = 119,6$ mmol/L $[REI-SO_4] = 20,7$ mmol/L $[REI-B(OH)_4] = 9,5$ mmol/L $[REI-OH] = 4,2$ mmol/L	20,5
#5	Résines humides : 2 g SO_4^{2-} : 5 mmol Na^+ : 35 mmol OH^- : 25 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 13,4 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 78,5$ mmol/L $[B]_{aq} = 125,4$ mmol/L	pH = 13,5 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 75,5$ mmol/L $[B]_{aq} = 120,7$ mmol/L $[REI-SO_4] = 18,6$ mmol/L $[REI-B(OH)_4] = 8,6$ mmol/L $[REI-OH] = 10,2$ mmol/L	20,3

Un second jeu de données, impliquant des échanges d'ions entre les ions borate, sulfate et hydroxyde, a été utilisé pour valider le modèle thermodynamique développé. Le Tableau 31 compare les résultats de la simulation à ceux de l'expérience. Les valeurs prédites par le modèle sont assez proches de celles obtenues expérimentalement (écart de pH inférieur à 0,5 unité, écart relatif sur la concentration en sulfates inférieur à 5 %). Les concentrations calculées de bore en solution sont toutefois légèrement supérieures à celles mesurées expérimentalement (écart relatif inférieur à 18 %). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans les essais de validation, le pH d'équilibre est compris entre 8,8 et 9,6, domaine dans lequel la fraction du bore sous forme de polyborates n'est plus négligeable. Or le modèle ne prend en compte que la fixation des ions monoborate sur les résines, ce qui conduit à surestimer la concentration de bore résiduelle en solution.

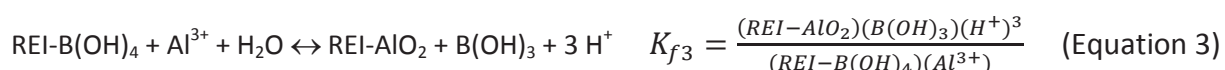
Tableau 31 : Validation du modèle d'échange des ions borate par les ions sulfate et hydroxyde

Système	Etat initial du système	Etat final (expérience)	Etat final (calcul)	Ecart expérience / modélisation ($\Delta C/C$ %)
#6	Résines humides : 2 g SO_4^{2-} : 2,888 mmol Na^+ : 5,846 mmol OH^- : 0,07 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 8,8 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 32,5$ mmol/L $[B]_{aq} = 116,7$ mmol/L	pH = 10,0 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 31,1$ mmol/L $[B]_{aq} = 124,4$ mmol/L $[REI-SO_4] = 25,3$ mmol/L $[REI-B(OH)_4] = 4,4$ mmol/L $[REI-OH] = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mmol/L	$\Delta pH = 0,2$ $\Delta S/S = -4,3\%$ $\Delta B/B = -6,2\%$
#7	Résines humides : 2 g SO_4^{2-} : 3,300 mmol Na^+ : 6,670 mmol	pH = 8,9 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 40,9$ mmol/L $[B]_{aq} = 121,7$ mmol/L	pH = 10,0 $[SO_4^{2-}]_{aq} = 39,0$ mmol/L $[B]_{aq} = 124,8$ mmol/L	$\Delta pH = 0,2$ $\Delta S/S = -4,6\%$

	OH ⁻ : 0,07 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C		[REI-SO ₄] = 25,5 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 4,0 mmol/L [REI-OH] = 2,5.10 ⁻⁴ mmol/L	ΔB/B = -2,5%
#8	Résines humides : 2 g SO ₄ ²⁻ : 3,3 mmol Na ⁺ : 9,9 mmol OH ⁻ : 3,3 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 9,6 [SO ₄ ²⁻] _{aq} = 45,3 mmol/L [B] _{aq} = 103,5 mmol/L	pH = 10,1 [SO ₄ ²⁻] _{aq} = 42,0 mmol/L [B] _{aq} = 119,0 mmol/L [REI-SO ₄] = 22,5 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 10,0 mmol/L [REI-OH] = 5.10 ⁻³ mmol/L	ΔpH = 0,5 ΔS/S = -7,3% ΔB/B = -14,9%
#9	Résines humides : 2 g SO ₄ ²⁻ : 2,888 mmol Na ⁺ : 8,664 mmol OH ⁻ : 2,888 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 9,5 [SO ₄ ²⁻] _{aq} = 34,3 mmol/L [B] _{aq} = 101,4 mmol/L	pH = 9,9 [SO ₄ ²⁻] _{aq} = 34,0 mmol/L [B] _{aq} = 118,9 mmol/L [REI-SO ₄] = 22,5 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 10,1 mmol/L [REI-OH] = 3.10 ⁻³ mmol/L	ΔpH = 0,4 ΔS/S = -0,9% ΔB/B = -17,2%
#10	Résines humides : 2 g SO ₄ ²⁻ : 2,475 mmol Na ⁺ : 7,425 mmol OH ⁻ : 2,475 mmol Volume : 50 mL Température : 25°C	pH = 9,5 [SO ₄ ²⁻] _{aq} = 26,7 mmol/L [B] _{aq} = 108,8 mmol/L	pH = 9,7 [SO ₄ ²⁻] _{aq} = 26,0 mmol/L [B] _{aq} = 118,0 mmol/L [REI-SO ₄] = 22,4 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 10,3 mmol/L [REI-OH] = 2,3.10 ⁻³ mmol/L	ΔpH = 0,2 ΔS/S = -2,6% ΔB/B = -8,4%

1.5.2.3. Calcul de la constante $K_{B(OH)_4-/AlO_2-}$

L'étude des échanges entre les ions borate et aluminate est compliquée par le fait qu'il est difficile d'obtenir une concentration élevée d'ions aluminate dans une solution basique, celle-ci se trouvant sursaturée par rapport à l'hydroxyde d'aluminium qui précipite rapidement. Damidot (Damidot 1996) a cependant montré que la solution d'une suspension de ciment alumineux (rapport L/S de 10) présente dans les premiers stades de l'hydratation une concentration notable en aluminates (de l'ordre de 30 mmol/L). Cette solution a donc été utilisée pour déterminer la constante d'échange $K_{B(OH)_4-/AlO_2-}$.



Une masse de 15 grammes de ciment alumineux Fondu est mélangée avec 150 grammes d'eau déminéralisée. Après 45 minutes d'agitation à 25°C, la suspension est filtrée et séparée en 3 fractions de 50 mL. Dans les 2 premières fractions sont ajoutées respectivement 1 g et 0,5 g de résines boratées humides. Le pH de la troisième fraction est mesuré puis la solution est acidifiée en vue de son analyse par ICP-AES. Les suspensions de résines sont agitées pendant 24 heures à 25°C à l'abri de l'air. Elles sont ensuite filtrées. Le pH du filtrat est mesuré et sa composition déterminée par ICP-AES. Les trois systèmes étudiés sont ensuite simulés à l'aide du logiciel Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees. La constante d'équilibre de la réaction (Equation 3) est ajustée par itérations successives de façon à reproduire l'état d'équilibre observé expérimentalement (Tableau 32).

Tableau 32 : Estimation de la constante d'échange borates/aluminates K_{f3}

Système	Etat initial du système	Etat final (expérience)	Etat final (calcul)	Log K_{f3}
#11	Résines humides : 1 g [AlO ₂ ⁻] = 33,3 mmol/L [Ca ²⁺] = 19,1 mmol/L [K ⁺] = 2,2 mmol/L pH = 11,6 Volume = 50 mL Température = 25°C	pH = 10,0 [Al] _{aq} = 30,3 mmol/L [B] _{aq} = 40,2 mmol/L [Ca ²⁺] = 18,8 mmol/L [K ⁺] = 2,2 mmol/L	pH = 9,1 [Al] _{aq} = 30,8 mmol/L [B] _{aq} = 39,9 mmol/L [Ca ²⁺] = 19,1 mmol/L [K ⁺] = 2,2 mmol/L [REI-AlO ₂] = 2,4 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 25,5 mmol/L [REI-OH] = 7,7.10 ⁻³ mmol/l	-14,8
#12	Résines humides : 1 g [AlO ₂ ⁻] = 33,3 mmol/L [Ca ²⁺] = 19,1 mmol/L [K ⁺] = 2,2 mmol/L pH = 11,6 Volume = 50 mL Température = 25°C	pH = 11,7 [Al] _{aq} = 27,5 mmol/L [B] _{aq} = 25,8 mmol/L [Ca ²⁺] = 18,5 mmol/L [K ⁺] = 2,2 mmol/L	pH = 9,3 [Al] _{aq} = 27,6 mmol/L [B] _{aq} = 24,0 mmol/L [Ca ²⁺] = 19,1 mmol/L [K ⁺] = 2,2 mmol/L [REI-AlO ₂] = 5,7 mmol/L [REI-B(OH) ₄] = 8,1 mmol/L [REI-OH] = 5,4.10 ⁻³ mmol/l	-14,2

Une valeur de log K_{f3} de $-14,5 \pm 0,3$ permet de simuler correctement les concentrations d'aluminium et de bore en solution en fin d'expérience. En revanche, il existe un écart important sur les pH mesuré et calculé ($\Delta pH = 0,9$ pour le système #11, et 1,4 pour le système #12). Ce résultat pourrait s'expliquer en supposant un début de précipitation d'hydroxyde d'aluminium dans les suspensions de résines. Cette hypothèse est confortée par l'aspect laiteux des solutions prélevées en fin d'essai avant filtration. Un calcul réalisé en autorisant la précipitation d'hydroxyde d'aluminium sous forme de gibbsite ou sous forme amorphe montre que le pH du système augmente dans ce cas (pH 11,2 si précipitation de gibbsite, pH 11,0 si précipitation d'hydroxyde d'aluminium amorphe). A l'équilibre, les concentrations d'aluminium en solution seraient en revanche beaucoup plus faibles que celles mesurées expérimentalement (0,17 mmol/L et 1,86 mmol/L respectivement). Il est donc vraisemblable que les systèmes #11 et #12 soient hors équilibre en fin d'essai.

Dans la suite, nous utiliserons la valeur log $K_{f3} = -14,5$, en sachant qu'elle conduit probablement à surestimer la quantité d'ions aluminate fixés par les résines.

2. DEFINITION D'UNE FORMULATION D'ENROBAGE DES RESINES BORATEES

2.1. Cahier des charges

Une matrice cimentaire destinée à l'enrobage de déchets radioactifs de faible ou de moyenne activité à vie courte doit satisfaire à un ensemble de spécifications, fonctions du procédé de mise en œuvre et du stockage ultérieur du colis cimenté sur un site de surface.

Notons en particulier que l'enrobé :

- ne doit présenter ni ségrégation, ni eau exsudée ;
- doit faire prise en un temps raisonnable : un temps de début de prise Vicat inférieur à 4 heures est à éviter de façon à empêcher tout risque de prise dans le malaxeur en cas d'arrêt accidentiel de celui-ci ; en outre un temps de fin de prise inférieur à 48 heures est recherché pour assurer un bon rendement de la chaîne de production ;
- ne doit pas subir de variations dimensionnelles susceptibles d'affecter son intégrité ou celle du conteneur ;
- doit présenter une résistance à la compression supérieure à 8 MPa après 90 jours de cure sous eau.

Par ailleurs, le taux d'incorporation doit être maximisé de façon à limiter le nombre de colis cimentés à stocker.

2.2. Ajustement des paramètres des formulation

Les différents critères définis dans le paragraphe précédent nous ont guidés pour définir une formulation d'enrobage des résines échangeuses d'ions boratées.

2.2.1. Choix des ciments

Deux ciments sulfo-alumineux ont été étudiés :

- un liant comportant 100 % de clinker ;
- un liant comportant 90 % de clinker et 10 % de gypse.

Le premier est le moins retardé lorsqu'il est hydraté par une solution de borate de sodium ; le second présente au contraire l'hydratation la plus rapide en présence d'eau et d'hydroxyde de lithium.

2.2.2. Taux d'incorporation des résines

Le taux d'incorporation massique de résines sèches dans l'enrobé a été fixé à 10 %, valeur typique pour des formulations d'enrobage de résines. Dans la pratique, les résines sont introduites sous forme humide. Leur taux d'incorporation volumique est alors proche des 50 %. Il a été montré dans la littérature que la résistance mécanique d'un enrobé diminue de façon exponentielle lorsque le taux d'incorporation des résines augmente, compte tenu de leur très faible résistance mécanique intrinsèque (Le Bescop 1990). L'obtention d'une résistance à la compression supérieure à 10 MPa nécessite en général de limiter le taux d'incorporation volumique des résines à une valeur inférieure ou égale à 50 %.

2.2.3. Rapport L/C

Le rapport L/C doit faire l'objet d'un compromis. L'enrobé doit être fluide pour permettre sa vidange aisée du malaxeur, tout en conservant une viscosité suffisante pour éviter la ségrégation des résines et l'apparition de ressuage. Par ailleurs, la résistance mécanique de l'enrobé durci est d'autant plus grande que le rapport L/C est faible.

Trois rapports L/C ont été étudiés (en comptabilisant l'eau contenue dans les résines) : 0,80 – 0,75 – 0,70. La viscosité optimale de l'enrobé a été obtenue pour un rapport L/C de 0,75. Si l'on soustrait l'eau intragranulaire des résines, le rapport $(L/C)_{\text{effectif}}$ est égal à 0,50. En supposant que l'ensemble des ions borate initialement fixés sur les résines soit libéré dans l'eau de gâchage, la concentration en bore serait de 1,9 mol/L.

2.2.4. Nature et concentration de la base ajoutée

Champenois (Champenois 2012) a montré que le retard induit par les ions borate sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux peut être limité par basification du système. Pour obtenir un enrobé faisant prise en moins de 48 heures, la suspension obtenue par introduction des résines boratées dans l'eau de gâchage a été basifiée par ajout :

- d'hydroxyde de lithium ;
- d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde de lithium en conservant le rapport {0,03 mmol de lithium par gramme de clinker} étudié dans le chapitre III.

La Figure 116 compare les cinétiques d'hydratation de quatre enrobés préparés à partir d'un ciment contenant 0 ou 10 % de gypse, avec ajout d'hydroxyde de lithium ou d'hydroxyde de lithium et d'hydroxyde de sodium, de telle sorte que le rapport molaire $n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}}$ soit fixé à 0,6.

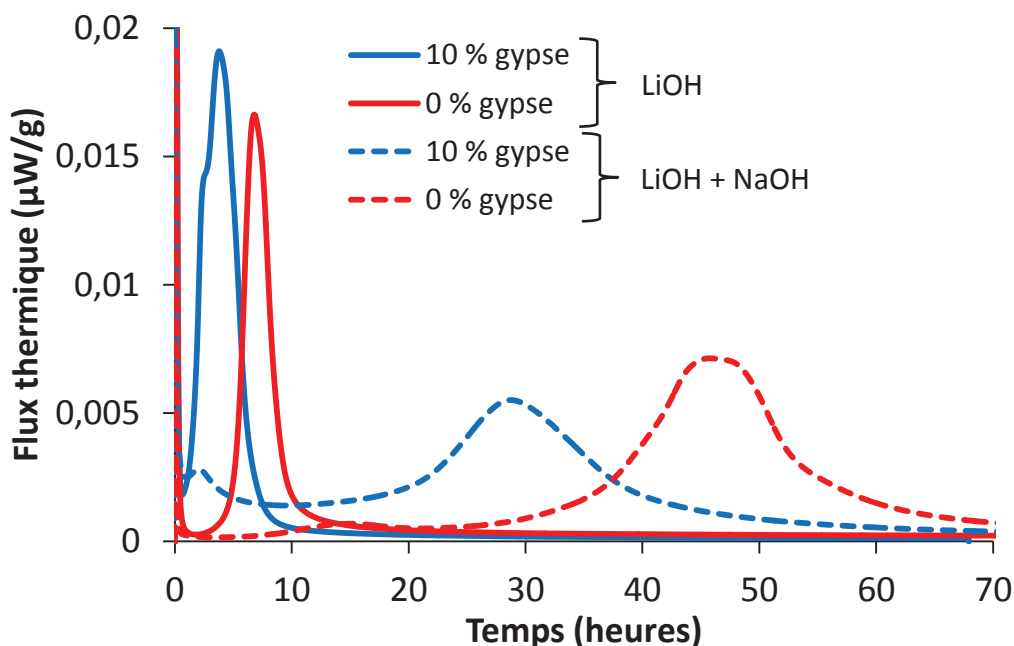


Figure 116 : Influence de la base utilisée (NaOH + LiOH ou seulement LiOH) et du taux de gypse (0 et 10 %) sur le flux thermique lors de l’hydratation d’enrobés de résines boratées par un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75$ - $n_{Base}/n_{Bore} = 0,6$ - $t_{REI} = 10 \%$)

Pour un taux de gypse donné, l’hydratation est plus rapide avec l’hydroxyde de lithium seul qu’avec le mélange hydroxyde de lithium et hydroxyde de sodium. La concentration de bore relâché dans la solution de gâchage doit être élevée car l’ajout de 0,03 mmol Li/g de clinker ne permet pas d’atteindre le plateau, mis en évidence dans le chapitre précédent, pour lequel la concentration de lithium n’a plus d’influence sur la cinétique d’hydratation.

De plus, les liants comportant 10 % de gypse s’hydratent plus rapidement que ceux qui en sont exempts quelle que soit la base utilisée. Un résultat contraire a été obtenu dans le chapitre précédent lorsque le bore est directement introduit en solution. En présence de résines boratées, nous retrouvons donc une influence du gypse analogue à celle observée lorsque le liant est hydraté par de l’eau pure (Berger 2009) ou par une solution contenant de l’hydroxyde de lithium (Chapitre II).

Le temps de prise des différents enrobés a été déterminé à l’aide d’un prisomètre Vicat automatique. Les échantillons ont été placés sous eau en début d’essai pour éviter leur dessiccation. Les deux matériaux élaborés à partir du déchet basifié par ajout d’une solution d’hydroxyde de lithium et d’hydroxyde de sodium présentent une très forte expansion pendant leur prise, qui conduit à leur désintégration totale (Figure 117). Si ces matériaux sont conservés sous air ou en sac étanche, ils ne subissent aucune expansion notable. En

revanche, s'ils sont ensuite placés sous eau 7 jours après le gâchage, ils se désintègrent en quelques minutes.



Figure 117 : Enrobé ayant servi à la mesure du temps de prise Vicat en fin d'essai ($L/C = 0,75$ - $n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,6$ - $t_{\text{REI}} = 10\%$ - liant avec 10 % de gypse) – (a) Base = NaOH + LiOH, (b) Base = LiOH

L'utilisation de la solution d'hydroxyde de lithium et d'hydroxyde de sodium est donc à proscrire pour basifier le déchet car elle conduit à un enrobé fortement expansif sous eau, pour une raison qui reste à préciser. Au contraire, les enrobés préparés à partir du déchet basifié par ajout d'hydroxyde de lithium présentent une bonne stabilité dimensionnelle au jeune âge, quel que soit leur mode de conservation (eau, sac ou air). Leurs temps de début et de fin de prise sont récapitulés dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Temps de début et de fin de prise Vicat d'enrobés de résines boratées ($L/C = 0,75$ - $n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55$ - $t_{\text{REI}} = 10\%$ - Base = LiOH)

$t_{\text{gypse}} (\%)$	Début de prise (h)	Fin de prise (h)
0	14	22
10	36	37

Dans la suite de l'étude, c'est donc la solution d'hydroxyde de lithium qui a été utilisée pour basifier le déchet. La Figure 118 permet de comparer les cinétiques d'hydratation des enrobés élaborés à partir de ciment comportant 0 ou 10 % de gypse et du déchet basifié par ajout d'hydroxyde de lithium en fonction du rapport molaire LiOH/Bore. Plus ce rapport est élevé, plus le pic de flux de chaleur indiquant l'accélération de l'hydratation se produit tôt, et plus le dégagement de chaleur est rapide quelle que soit la teneur en gypse du liant. Le rapport intermédiaire de 0,55 a été sélectionné pour la suite.

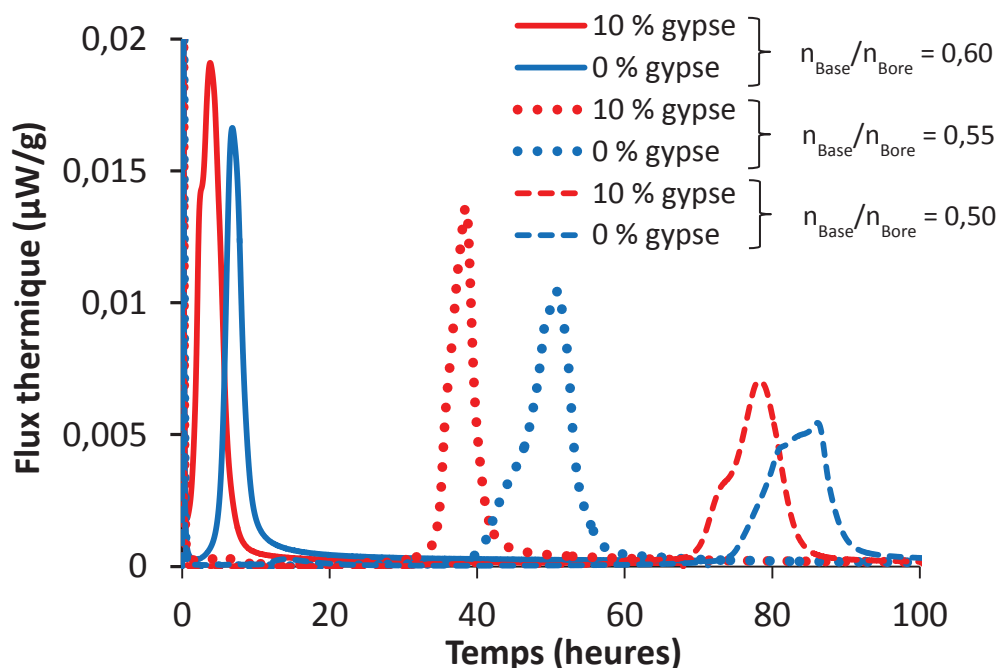


Figure 118 : Influence de la quantité de lithine utilisée ($n_{Base}/n_{Bore} = 0,6 - 0,55 - 0,5$) et du taux de gypse (0 et 10 %) sur le flux thermique lors de l'hydratation d'enrobés de résines boratées par un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - t_{REI} = 10\%$)

2.2.5. Conclusion

Le Tableau 34 récapitule les deux formulations retenues et l'Encadré 5 présente le protocole d'enrobage des résines.

Tableau 34 : Récapitulatif des formulations étudiées d'enrobés de résines boratées par un ciment sulfo-alumineux

L/C	0,75	
L/C_{effectif}	0,50	
t_{gypse} (%)*	0	10
t_{REI sèches} (%)**	10	
n_{Base}/n_{Bore} ***	0,55	
Nature de la base	LiOH	

*par rapport à la masse de ciment

**par rapport à la masse de l'enrobé

***rapport molaire

Encadré 5 : Protocole de gâchée des enrobés

- Mesurer l'extrait sec des résines échangeuses d'ions avant la gâchée pour déterminer la quantité d'eau apportée par les résines ;
- Peser la lithine, l'eau et les mélanger jusqu'à dissolution totale et retour à la température ambiante ;
- Peser le clinker et le gypse, puis les mélanger deux minutes au Turbula ;
- Peser les résines échangeuses d'ions et les ajouter à la solution basifiée. Mélanger le tout 5 minutes à vitesse lente ;
- Ajouter le clinker et le gypse petit à petit en continuant de mélanger. Une fois le tout ajouté, malaxer 3 minutes à vitesse lente et 2 minutes à vitesse rapide.

3. ETUDE DE L'HYDRATATION AU JEUNE AGE DES ENROBES DE RESINES

3.1. Cas du liant comportant 10 % de gypse

3.1.1. Cinétique d'hydratation

L'hydratation de l'enrobé préparé à partir du ciment comportant 10 % de gypse a été suivie grâce à la cellule de mesure couplée de la conductivité, du module élastique et du flux thermique (Figure 119). Trois grandes étapes peuvent être définies :

- Etape I : pendant les 8 premières heures, aucune activité thermique n'est notée. Le module élastique augmente faiblement et la conductivité diminue lentement.
- Etape II : de 8 à 40 heures, un pic de chaleur est observé. Ceci indique une dissolution massive des anhydres. Dans le même temps, le module élastique augmente rapidement. L'enrobé gagne en cohésion suite à la précipitation des hydrates. La conductivité électrique chute, ce qui peut s'expliquer par la diminution de la mobilité des espèces ioniques en solution suite à la structuration de la pâte.
- Etape III : l'hydratation est dans son régime de décélération. Elle devient contrôlée par la diffusion des réactifs au travers des couches d'hydrates formés. Le flux thermique redevient nulle, et la conductivité ne varie plus notablement. La croissance du module élastique devient très lente.

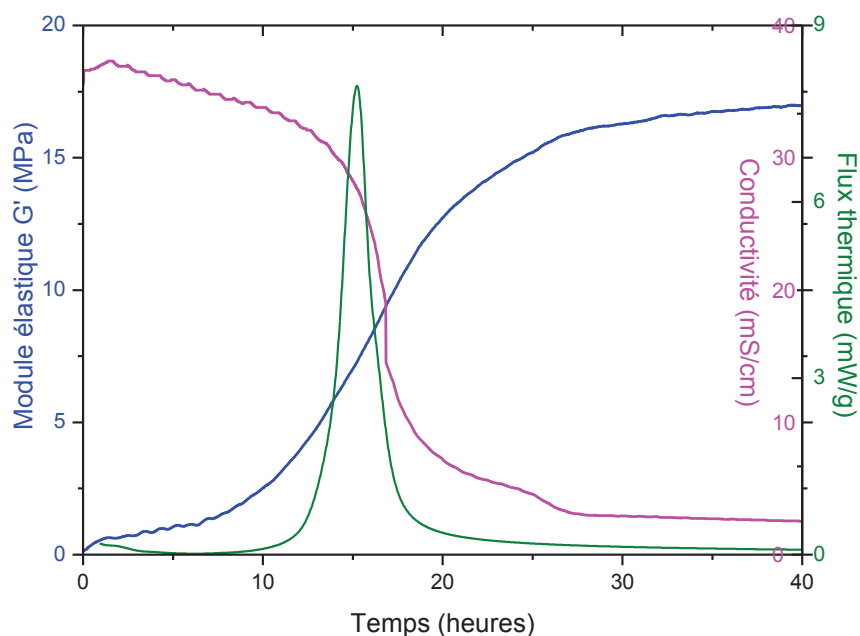


Figure 119 : Evolution du module élastique, du flux thermique et de la conductivité lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

3.1.2. Evolution minéralogique

Les évolutions des aires de pics caractéristiques, normalisées par rapport au silicium, ont été tracées en fonction du temps à partir des diffractogrammes obtenus (Figure 120 et Figure 122). Le gypse se dissout rapidement et est totalement épuisé après seulement 3 heures d'hydratation. Des traces de borate de lithium, $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sont détectés dans les 30 premières minutes de l'hydratation.

La ye'elimite est dissoute de façon importante entre les échéances de 7 et 24 heures, et la phase AFt précipite dès l'échéance de 24 heures. Celle-ci présente des raies de diffraction décalées vers les grands angles par rapport à celle de l'ettringite (Figure 121). Cette phase AFt est donc une phase mixte incorporant des ions sulfate mais aussi des ions borate, comme observé au préalable lors de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux en présence d'une solution de borate de sodium.

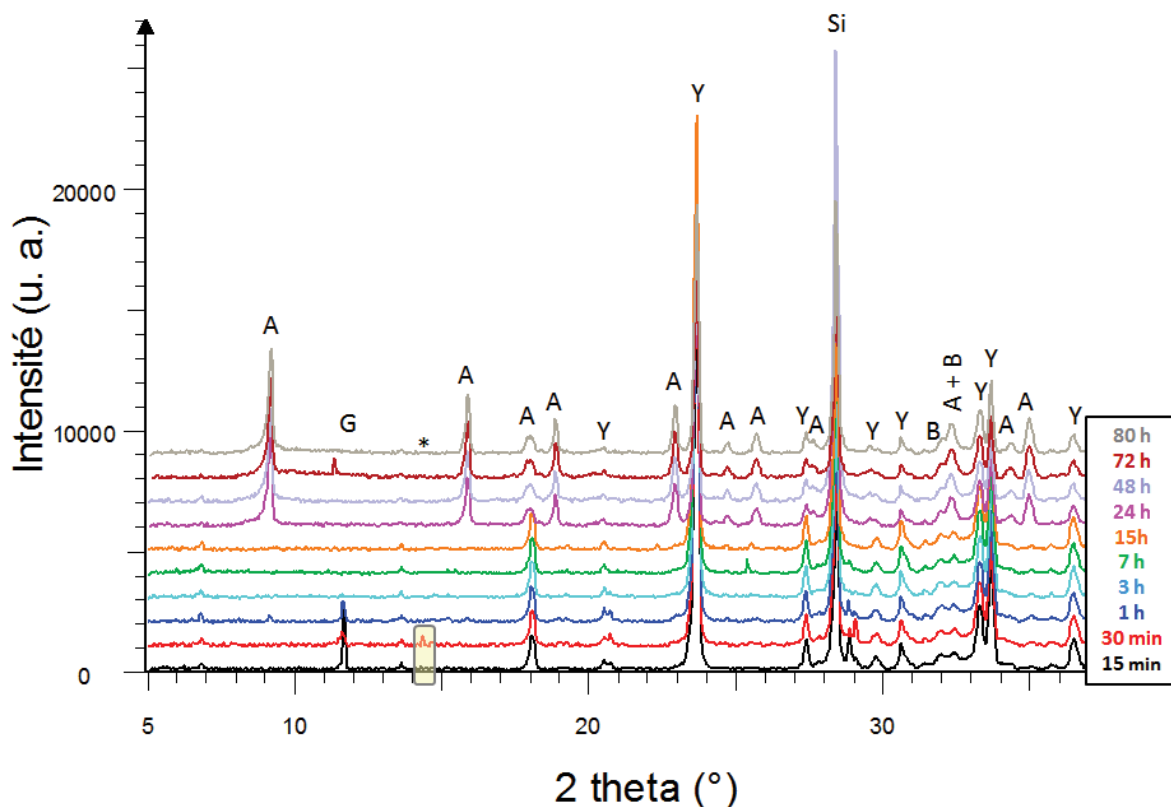


Figure 120 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (A = phase Aft, G = gypse, * = borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Y = ye'elimite – B = bélite, Si = silicium – étalon interne)

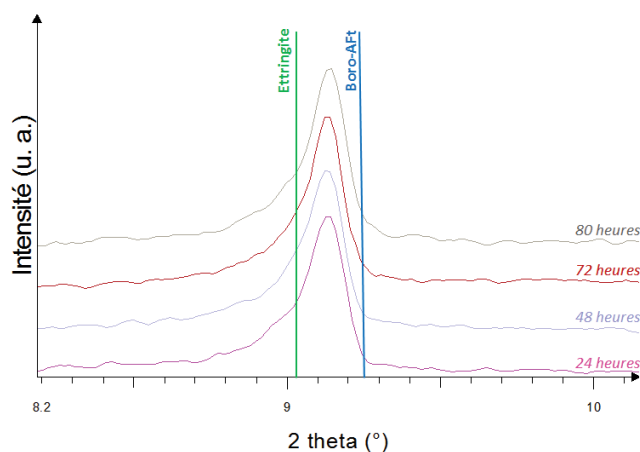


Figure 121 : Position angulaire de la raie {100} de la phase Aft formée dans l'enrobé de résines boratées (ciment avec 10 % de gypse) – Comparaison avec l'ettringite et la boro-Aft

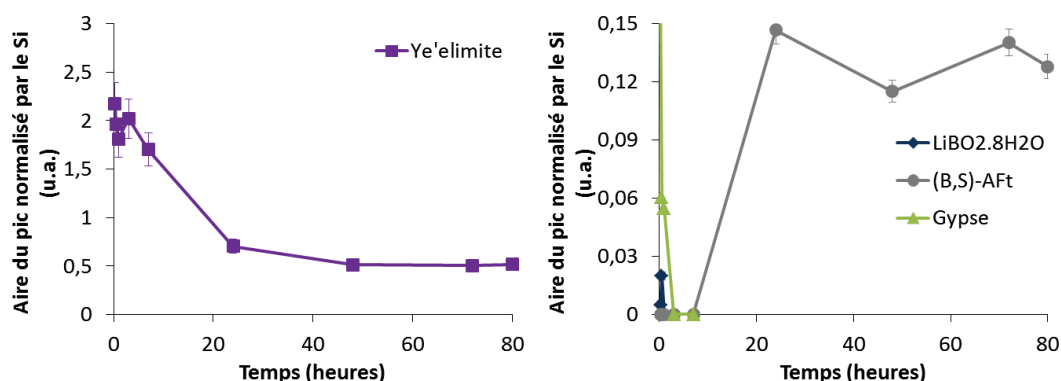


Figure 122 : Evolution au cours de l'hydratation de l'aire normalisée des pics caractéristiques de la ye'elinite {100}, du gypse {002}, de la (B,S)-AFt {100} et du $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ {001} d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

Les thermogrammes, acquis sur ces mêmes matériaux (Figure 123), mettent en évidence que de l'hydroxyde d'aluminium précipite dès la première échéance de 15 minutes. Il est à noter cependant que certaines zones du thermogramme sont inexploitable du fait de la dégradation des résines qui s'accompagne de pertes de masse dans les gammes de température 50 - 130°C, 160 - 250°C et 350 - 450°C.

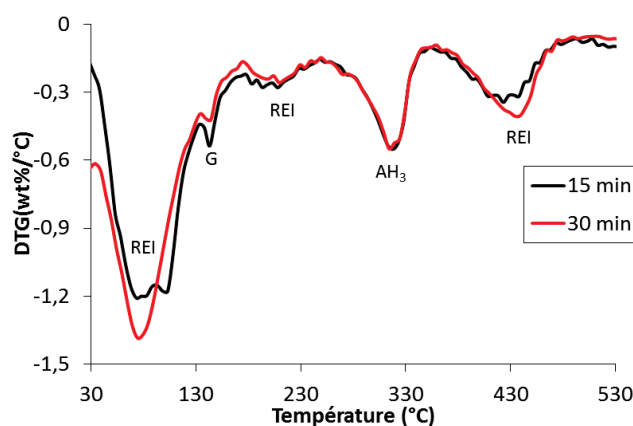


Figure 123 : Analyses thermogravimétriques de l'enrobé de résines boratées (ciment avec 10 % de gypse) après 15 et 30 minutes d'hydratation ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$) (G = gypse, AH_3 = hydroxyde d'aluminium, REI = résines échangeuses d'ions)

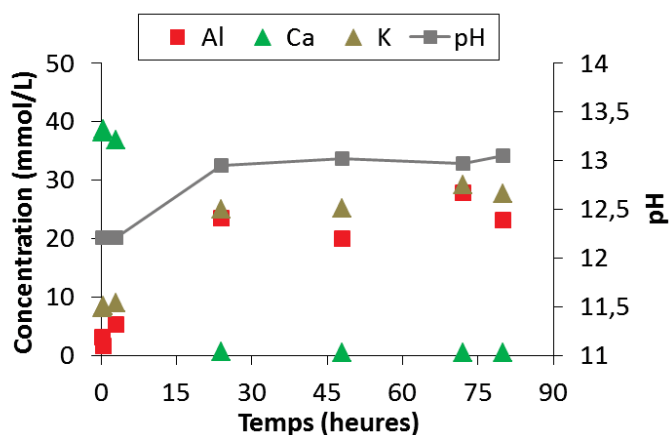
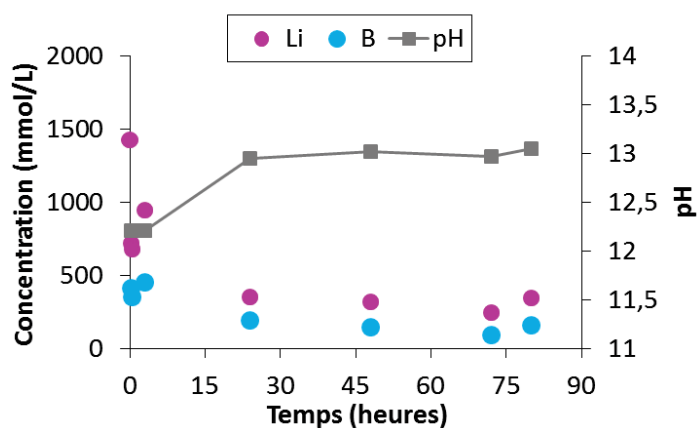
3.1.3. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle

Lors du gâchage, de la solution a été prélevée après les 5 minutes de mélange des résines boratées et de la solution d'hydroxyde de lithium. Son analyse par ICP-AES montre qu'elle contient des ions borate (720 mmol/L) relâchés par les résines suite à un échange avec les ions hydroxyde et un changement de spéciation du bore (passage de la forme

polyborate à la forme monoborate), et du lithium (1400 mmol/L). Son pH est de 11. Ces données serviront de données d'entrée pour les calculs de simulation réalisés dans la suite.

L'analyse des solutions interstitielles extraites des enrobés montre que (Figure 124) :

- le pH augmente d'une unité (de 12 à 13) entre 7 et 24 heures d'hydratation, puis reste relativement stable ;
- la concentration de bore en solution diminue dès le début de l'hydratation jusqu'à une valeur d'environ 200 mmol/L à 24 heures d'hydratation puis reste pratiquement constante ;
- la concentration en lithium chute de façon importante dans les 30 premières minutes (de 1400 à 700 mmol/L), augmente à 950 mmol/L à l'échéance de 3 heures, puis diminue de nouveau entre 3 et 24 heures avant de rester relativement constante ;
- la concentration en sulfates croît de 250 à 400 mmol/L pendant les trois premières heures puis devient très faible (entre 5 et 10 mmol/L) à partir de 24 heures ;
- les concentrations en aluminates et potassium augmentent jusqu'à l'échéance de 24 heures, puis restent stables au-delà ;
- la concentration en calcium diminue fortement entre 3 et 24 heures d'hydratation puis reste très faible (inférieur à 1 mmol/L).



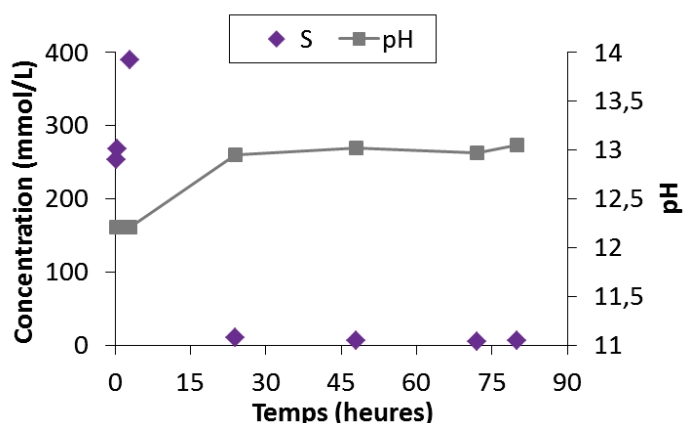


Figure 124 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle de l'enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

3.1.4. Discussion

3.1.4.1. Quelle est la spéciation du lithium dans l'enrobé de résines ?

La concentration en lithium diminue de 1400 à 700 mmol/L durant les 30 premières minutes de l'hydratation, ce qui peut s'expliquer par sa précipitation sous forme de borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, phase détectée par diffraction des rayons X (Figure 120), et son insertion dans l'hydroxyde d'aluminium résultant d'un début d'hydratation de la ye'elinite et de la mayénite. L'hydroxyde d'aluminium est en effet mis en évidence par analyse thermogravimétrique dès l'échéance de 15 minutes (Figure 123). La formation du borate de lithium n'est que transitoire : cette phase n'est plus observée sur les diffractogrammes après 30 minutes. Par ailleurs, la réaugmentation de la concentration en lithium dans la solution entre 30 minutes et 3 heures peut être expliquée par la dissolution du borate de lithium. La concentration en lithium diminue à nouveau entre 3 et 24 heures, période pendant laquelle la phase d'hydratation accélérée a lieu. Cette diminution pourrait être expliquée par l'insertion du lithium dans l'hydroxyde d'aluminium qui se forme massivement.

Le calcul des indices de saturation à partir des concentrations mesurées en solution est cohérent avec ces interprétations (Figure 125) :

- l'indice du borate de lithium est très proche de zéro pendant les trois premières heures de l'hydratation puis diminue ensuite ;
- la solution est sursaturée vis-à-vis de l'hydroxyde d'aluminium et de l'aluminate de lithium pendant les 72 heures d'hydratation.

Nous pouvons noter que la solution est également sursaturée vis-à-vis de la phase U au lithium. Cette espèce n'a toutefois pas pu être mise en évidence par diffraction des rayons X.

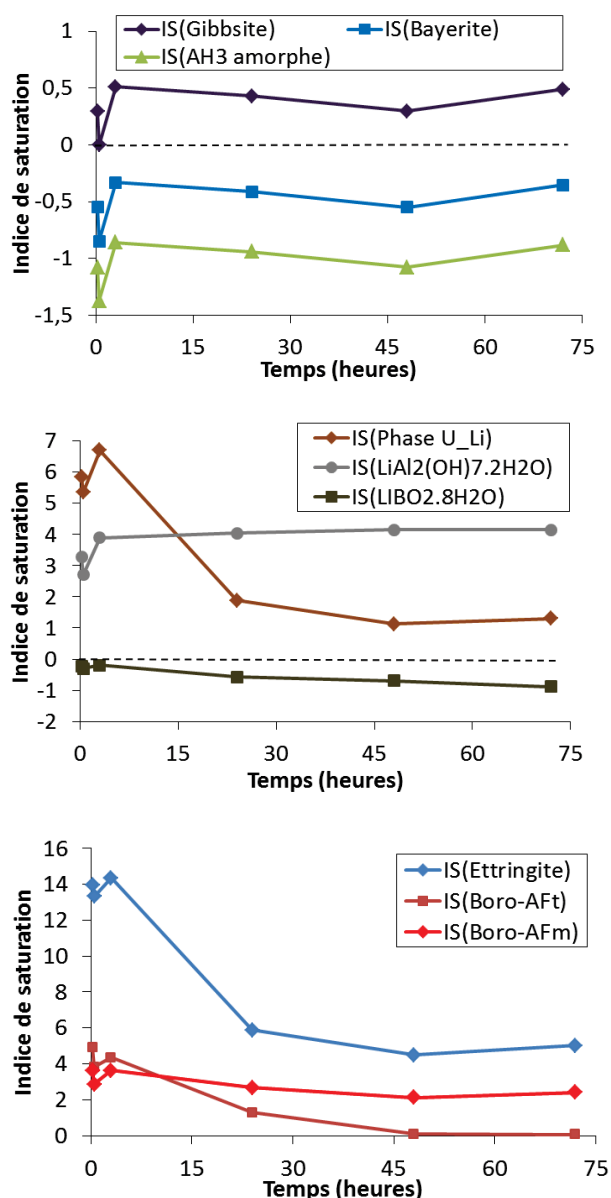


Figure 125 : Evolution des indices de saturation déterminés à partir de l'évolution du pH et de la composition ionique de la solution interstitielle d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux contenant 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$) et calculés à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees

3.1.4.2. Quelle est la spéciation du bore dans l'enrobé de résines ?

Une fraction du bore est rapidement précipitée sous la forme de borate de lithium pendant les 30 premières minutes de l'hydratation. La diminution de la concentration du bore en solution reste modérée car dans le même temps, il est vraisemblable que les résines relâchent des ions borate (§ 3.4.3). La diminution ultérieure de la concentration du bore peut être attribuée à la précipitation de boro-AFt identifiée par diffraction des rayons X. Le

calcul des indices de saturation à partir des analyses de solution confirme que celle-ci est fortement sursaturée par rapport aux phases AFt (ettringite, boro-AFt) dès le début de l'hydratation (Figure 125). La formation de boro-AFm est également envisageable (indice de saturation positif). Cette phase n'a cependant pas pu être identifiée expérimentalement.

3.1.4.3. Quelle est l'influence des résines sur l'hydratation ?

Les résines accélèrent fortement la dissolution du gypse. Ce dernier est épuisé dès l'échéance de 3 heures. Dans le chapitre III, nous avons montré qu'il met plus de 40 heures à disparaître lorsque le bore est directement introduit en solution. La dissolution du gypse étant légèrement endothermique ($\Delta H_{\text{dissolution}} = + 0,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (Veesler 2008), elle n'induit aucune évolution notable de la température dans les trois premières heures. La concentration de sulfates en solution atteint au maximum 400 mmol/L à l'échéance de 3 heures. La dissolution totale du gypse conduirait à une concentration théorique de sulfates dans la solution interstitielle supérieure à 1 mol/L. Une fraction des sulfates peut donc se trouver précipitée sous forme de phase AFt, mais la quantité formée à 3 heures reste faible (elle n'est pas détectée par diffraction des rayons X). La fixation d'ions sulfate sur les résines, conduisant au relâchement d'ions borate et hydroxyde, apparaît donc vraisemblable. La plus grande affinité des résines pour les sulfates que pour les ions borate et hydroxyde vient supporter cette hypothèse.

Ultérieurement, une fois que l'hydratation s'accélère, les hydrates formés sont les mêmes qu'en l'absence de résines (phase AFt incorporant des ions borate et sulfate, hydroxyde d'aluminium).

3.2. Cas du liant exempt de gypse

L’hydratation au jeune âge de l’enrobé de résines boratées préparé à partir du liant sans gypse a été étudiée de façon similaire. Les résultats obtenus conduisent à des conclusions très voisines de celles présentées précédemment avec le ciment comportant 10 % de gypse.

L’accélération de l’hydratation, indiquée par un auto-échauffement de l’enrobé (augmentation du flux thermique de l’enrobé), est concomitante d’une augmentation de son module élastique et d’une chute de sa conductivité électrique (Figure 126). Elle se produit plus tardivement qu’avec le ciment gypsé.

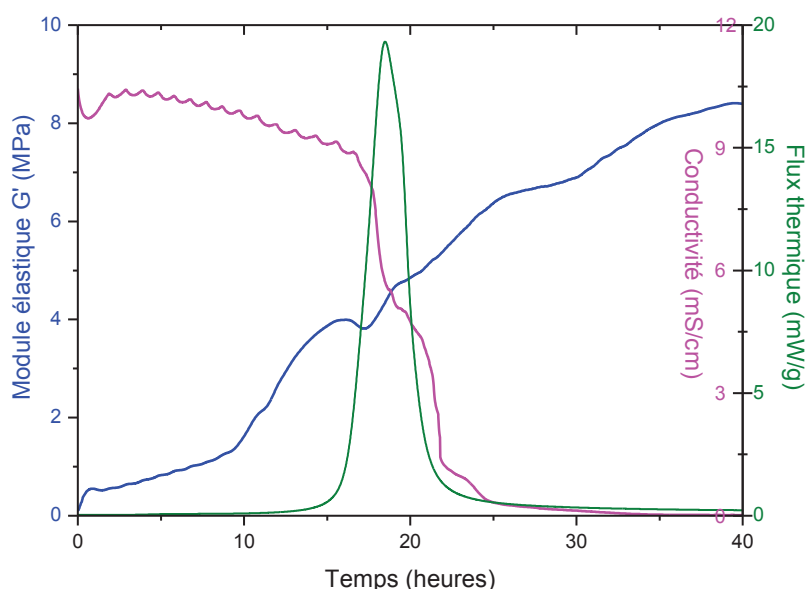


Figure 126 : Evolution du module élastique, du flux thermique et de la conductivité lors de l’hydratation d’un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

Du borate de lithium ($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) précipite dans les premières minutes de l’hydratation (Figure 127). Cette phase ne se forme que transitoirement : elle commence à se dissoudre après 1 heure d’hydratation et est épuisée à l’échéance de 24 heures.

La précipitation du borate de lithium provoque une diminution de la concentration de lithium en solution de 1000 mmol/L environ (Figure 128). Dans le même temps, la concentration en bore ne chute que de 300 mmol/L, ce qui à première vue, semble contradictoire avec la stoechiométrie de $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cette incohérence apparente est

résolue si l'on suppose que dans le même temps, les résines fixent des ions sulfate résultant d'un début de dissolution de la ye'elimite. Deux éléments supportent cette hypothèse :

- la solution interstitielle s'enrichit en aluminium et en calcium entre 0 et 7 heures, ce qui témoigne d'un début de dissolution des anhydres ;
- les résines présentent une affinité plus grande pour les anions divalents (sulfates) que pour les anions monovalents (borates, hydroxydes).

La dissolution du borate de lithium entraîne une réaugmentation des concentrations de bore et de lithium dans la solution interstitielle entre 1 et 7 heures. Ces concentrations diminuent ensuite, vraisemblablement par suite de l'incorporation de lithium dans l'hydroxyde d'aluminium et du bore dans l'ettringite. Ces hydrates sont formés en faible quantité jusqu'à 24 heures, puis de façon plus massive lorsque l'hydratation s'accélère (Figure 129).

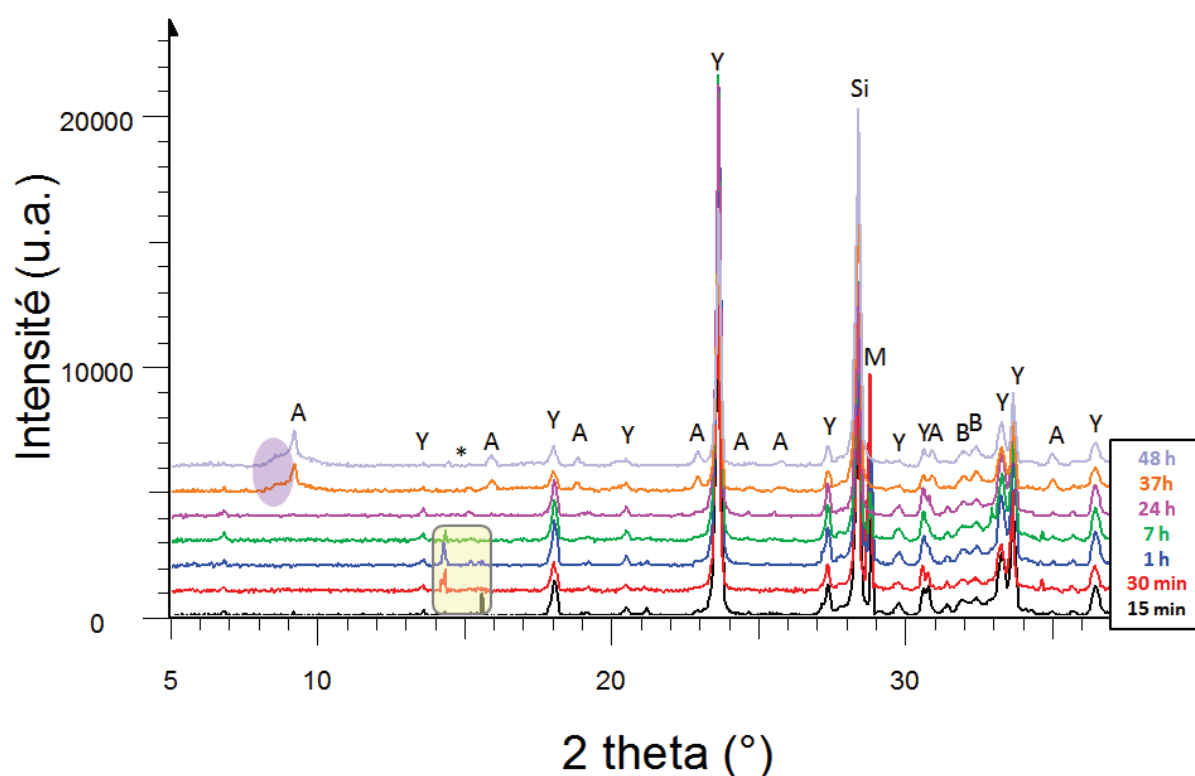


Figure 127 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$) (A = phase AFt, G = gypse, * = borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Y = ye'elimite – B = bélite, Si = silicium – étalon interne)

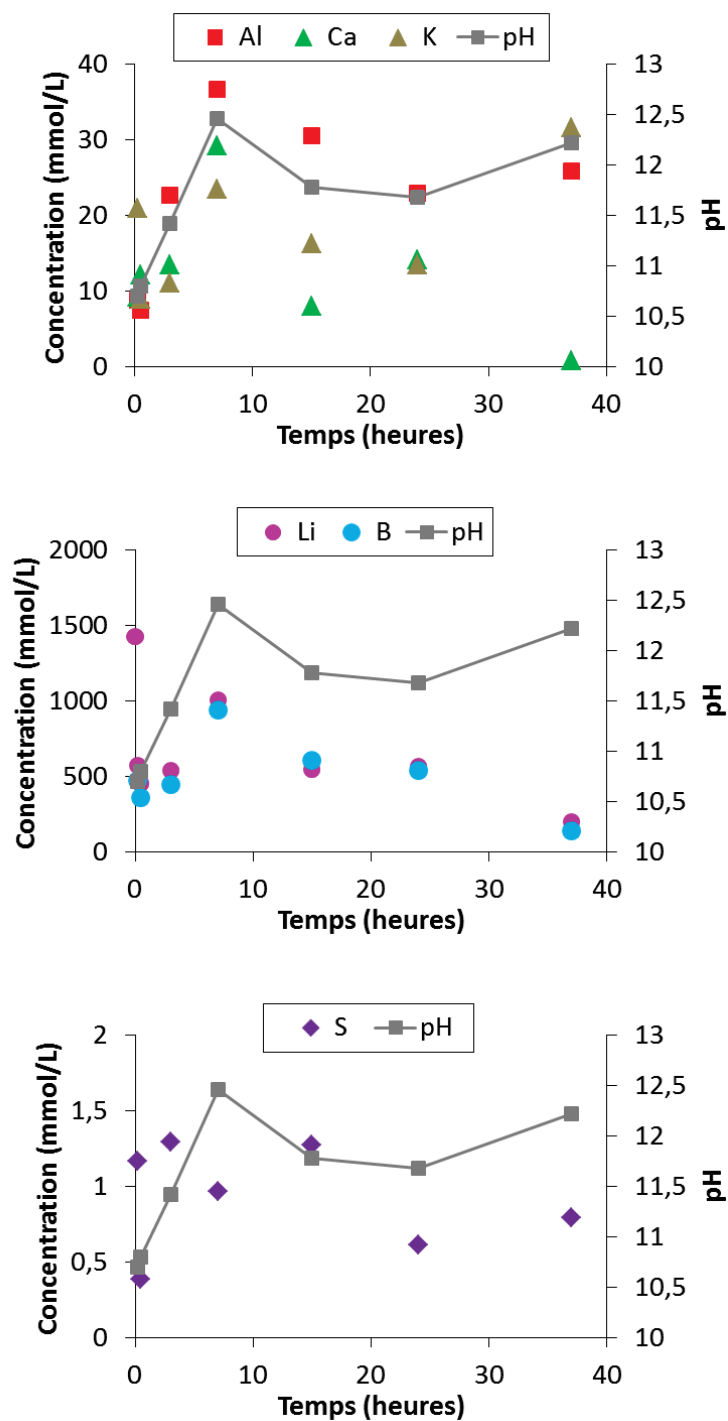


Figure 128 : Evolution du pH et de la composition chimique de la solution interstitielle d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

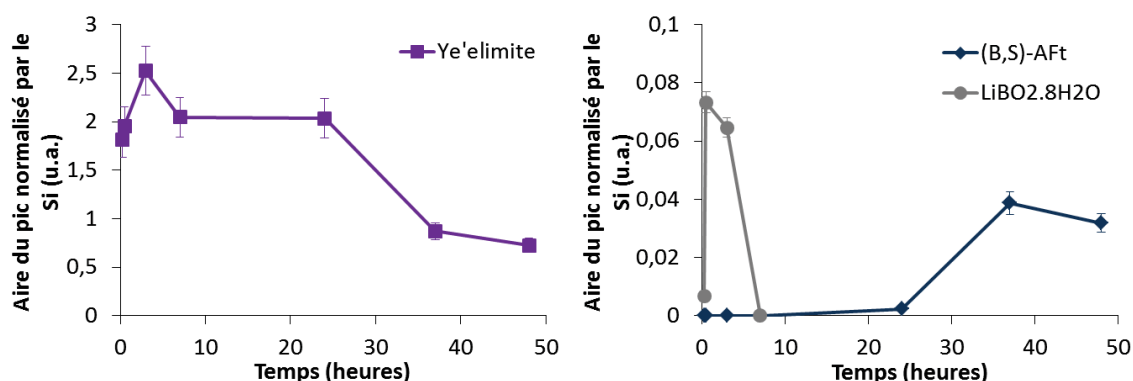


Figure 129 : Evolution au cours de l'hydratation de l'aire d'une des réflexions de la ye'elimite {100}, de la (B,S)-AFt {100} et du LiBO₂.8H₂O {001} normalisée par l'aire du pic de la réflexion {111} du silicium d'un enrobé de résines échangeuses d'ions boratées dans un ciment sulfo-alumineux exempt de gypse par une solution d'hydroxyde de lithium ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

3.3. Première approche de modélisation de l'hydratation des enrobés de résines boratées

Une simulation thermodynamique de l'hydratation des deux enrobés de résines boratées avec et sans gypse a été effectuée à l'aide du code de calcul Chess et de la base de données chess_especes_boratees_lithiees. En première approche, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été faites :

- seule la dissolution de la ye'elimite, principale phase anhydre du ciment, est prise en compte ;
- il est supposé que le volume d'eau intragranulaire des résines reste constant au cours de l'hydratation et n'est pas disponible pour réagir avec les phases cimentaires ;
- 1 g de résines sèches fixe 3,2 mmol d'ions monoborate ; le bore excédentaire, initialement fixé sous la forme d'ions polyborate par les résines à pH 8, est introduit dans la solution sous la forme d'ions monoborate.

Cette dernière hypothèse se justifie par le fait qu'aux pH élevés rencontrés dans les enrobés cimentaires, c'est la forme $B(OH)_4^-$ qui prédomine.

Les données d'entrée de la modélisation sont récapitulées dans le Tableau 35. Les masses de résines, ye'elimite, gypse, lithine et eau (en omettant l'eau intragranulaire des résines) correspondent à celles des formulations testées expérimentalement.

Tableau 35 : Données d'entrée pour la modélisation

	Enrobé sans gypse	Enrobé avec gypse
Masse de résines sèches	194,44 g (ce qui correspond à 432,25 g de résines sèches avec un extrait sec de 42,9 %)	
Masse de lithine LiOH	19,2 g (équivalent à 36,65 g de LiOH.H ₂ O)	
Volume d'eau	491,19 g (eau intragranulaire des résines non comptabilisée)	
Concentration d'ions B(OH)₄⁻ en solution	1702,17 mmol/L (excédent de bore fixé par les résines sous forme polyborate à pH 8, et relâché sous forme d'ions monoborate à pH > 11)	
Masse de gypse	0 g	100 g
Electroneutralité	Assurée par ajustement de la concentration en ions OH ⁻	
Masse de ye'elimate	Dissolution progressive de 685 g (apportés par 100 g de clinker)	Dissolution progressive de 616,5 g (apportés par 1000 g de ciment gypsé à 10 %)

Les Figure 130 et 131 présentent les évolutions de la minéralogie, de la composition des résines et du pH de la solution interstitielle en fonction de la fraction de ye'elimate dissoute.

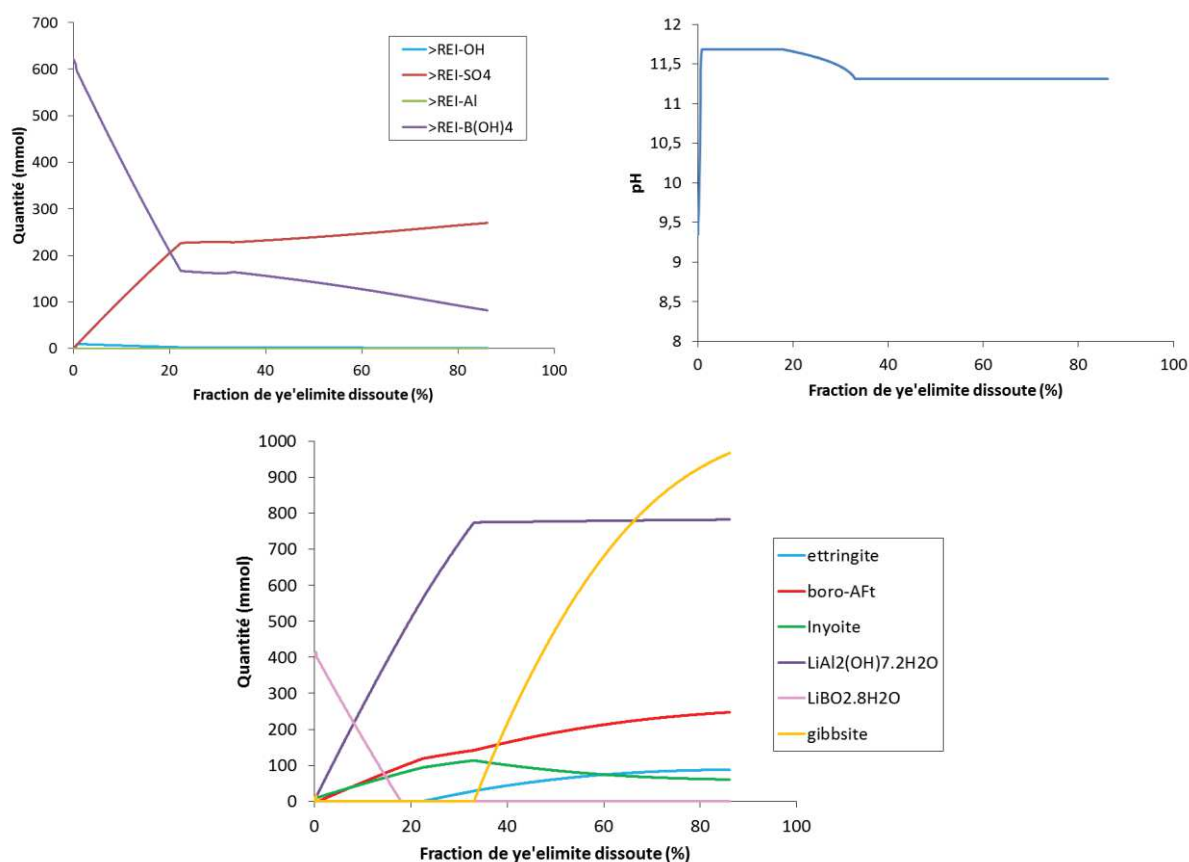


Figure 130 : Modélisation de l'hydratation de ye'elimate en présence de résines boratées par une solution d'hydroxyde de lithium

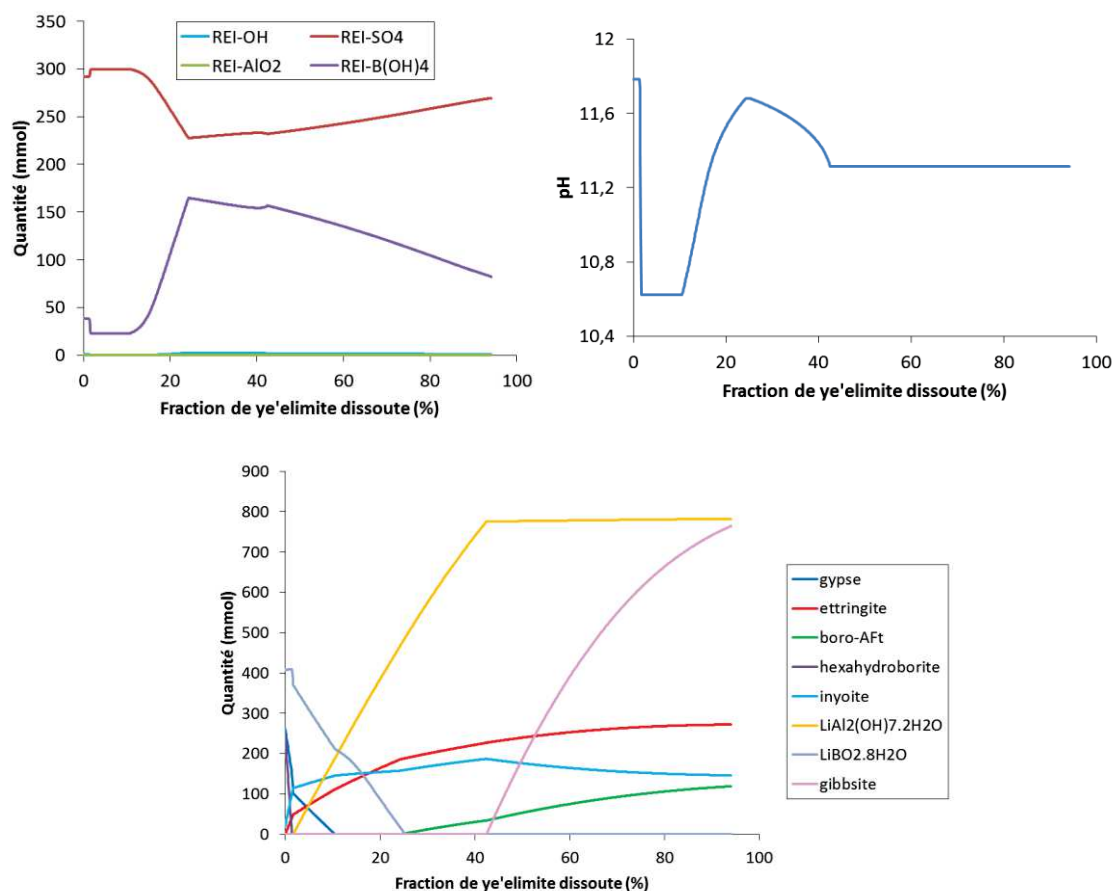


Figure 131 : Modélisation de l'hydratation de ye'elinite en présence de résines boratées et de gypse par une solution d'hydroxyde de lithium

3.3.1. Etat initial

Le premier pas de calcul fournit l'état d'équilibre du système avant la dissolution de la ye'elinite. Dans le cas du système sans gypse, le modèle prévoit la précipitation du borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, effectivement observé expérimentalement, ainsi que des concentrations totales de bore et de lithium en solution de 835 mmol/L et 736 mmol/L, pour des valeurs mesurées de 803 ± 76 mmol/L, et 780 ± 75 mmol/L. L'accord avec l'expérience est donc satisfaisant. La simulation montre que les échanges borate/hydroxyde sont très limités (0,01 % des sites sous forme hydroxyde).

Dans le cas où le ciment contient initialement du gypse, le modèle prévoit initialement la précipitation massive d'hexahydroborite (503,4 mmol/L) et dans une moindre mesure d'inyoite (39,4 mmol/L). Ces phases ne sont pas observées expérimentalement, ce qui s'explique par le fait que, dans la réalité, le gypse se dissout progressivement au cours de l'hydratation. Néanmoins, le calcul montre que, dès que la ye'elinite commence à se

dissoudre, l'hexahydroborite est déstabilisée et a totalement disparu pour une fraction de $y_{e\text{limite}}$ dissoute de 1,3 %. Seuls les résultats obtenus pour une fraction de $y_{e\text{limite}}$ dissoute supérieure à cette valeur seront donc considérés dans la suite afin d'éviter le biais de calcul initial.

3.3.2. Evolution de la composition des résines au cours de l'hydratation

Quelle que soit la teneur en gypse du ciment, les deux espèces fixées en quantité significatives par les résines sont les ions borate et sulfate. La fraction des sites occupés par les ions hydroxyde reste très faible (au maximum 1,6 % dans le système sans gypse, et 0,4 % dans le système avec gypse). Quant à celle occupée par les ions aluminate, elle est négligeable (inférieure à 0,02 %) malgré la valeur de la constante K_{f3} qui tend à surestimer l'échange de ces ions avec les borates.

Dans le cas du système sans gypse, la dissolution de la $y_{e\text{limite}}$ provoque la fixation d'ions sulfate sur les résines et le relâchement d'ions borate qui sont précipités sous forme de boro-Aft et d'inoite. En présence de gypse, les résines, initialement majoritairement sous forme sulfate du fait de la dissolution rapide du gypse, relâchent des ions sulfate une fois le gypse épuisé pour former de l'ettringite, et fixent en échange des ions borate. L'échange inverse se produit ensuite (relâchement de borates, fixation de sulfates) lorsque le borate de lithium est totalement dissous. Les ions borate libérés participent à la formation de boro-Aft et d'inoite.

Les caractérisations réalisées en début de chapitre ont montré que les échanges $B(OH)_4^- \rightarrow SO_4^{2-}$ ou $SO_4^{2-} \rightarrow B(OH)_4^-$ n'ont qu'une très faible influence sur le volume des grains de résines. Il n'y a donc pas lieu d'attendre d'expansion ou de contraction forte des résines causées par l'échange d'ions au sein des enrobés.

3.3.3. Evolution de la minéralogie au cours du temps

En accord avec l'expérience, la simulation prévoit la dissolution du borate de lithium formé initialement au profit de l'aluminate de lithium. Lorsque le lithium est pratiquement épuisé de la solution, de la gibbsite précipite. Le modèle ne gérant pas les solutions solides, deux phases Aft sont formées au cours de l'hydratation : la boro-Aft et l'ettringite.

La principale différence concerne la formation d'inoite, prévue par le calcul et non observée expérimentalement par diffraction des rayons X. Selon les simulations réalisées en absence et en présence de gypse, le bore relâché en solution par suite de la dissolution du borate de lithium et/ou de l'échange avec les sulfates sur les résines, est en effet insolubilisé sous deux formes minérales : la boro-Aft et l'inoite. Cette dernière phase tend à se

déstabiliser au profit de la boro-AFt pour des taux de réaction élevés de la ye'elinite (> 33 % avec 0 % de gypse, et > 42 % avec 10 % de gypse). Remarquons que la formation transitoire de l'ulexite, un borate mixte de calcium et de sodium hydraté, a déjà été observée en plus de la boro-AFt lors de l'étude de l'hydratation de ciments sulfo-alumineux en présence de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium (Chapitre III). Cette phase, mal cristallisée, n'a pu être détectée par diffraction des rayons X mais a été mise en évidence par RMN du bore. De façon analogue, la simulation tendrait donc à montrer qu'en l'absence de sodium, un borate de calcium hydraté ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) se formerait de façon transitoire. La synthèse de l'inoïte a été étudiée par Gode et Kuka (Gode et Kuka 1970). Ce composé peut être obtenu par ajout d'une solution saturée de chlorure de calcium CaCl_2 à une solution saturée de borax $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_8$. Il précipite instantanément, mais sous forme très mal cristallisée. En revanche, il peut être identifié par RMN du bore (Champenois 2012). Son spectre présente en effet deux composantes, la première pour un déplacement chimique égal à 1,3 ppm, correspondant à du bore en coordinence 4, la seconde s'étalant de 19,6 à 8,9 ppm et correspondant à du bore en coordinence 3, avec un rapport $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ égal à 2. Des analyses des enrobés de résines au jeune âge par RMN-MAS du bore 11 sont prévues en septembre 2015 pour confirmer ou infirmer la précipitation d'inoïte prévue par la simulation.

3.3.4. Evolution du pH de la solution interstitielle

Dans le cas du système sans gypse, la simulation prévoit l'augmentation rapide du pH à 11,7, puis sa diminution à 11,3 lorsque le borate de lithium se dissout. Lorsque le ciment est initialement gypsé, le pH augmente brutalement de 10,6 à 11,7 lors de l'épuisement du gypse, puis diminue ensuite jusqu'à 11,3 lorsque le borate de lithium se dissout.

Les valeurs de pH calculées sont systématiquement inférieures d'une unité environ à celles mesurées expérimentalement. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- la non prise en compte des alcalins du ciment dans la modélisation ;
- la difficulté de mesurer le pH d'une solution concentrée de lithine.

3.3.5. Conclusion

Malgré les hypothèses simplificatrices, la simulation reproduit bien certaines des évolutions minéralogiques observées expérimentalement :

- précipitation initiale du lithium sous forme de borate de lithium ;
- déstabilisation de cette phase au profit d'un aluminat de lithium hydraté lorsque la ye'elinite commence à se dissoudre ;

- insolubilisation du bore sous forme de phase AFt.

Elle indique également la précipitation de bore sous forme d'inoite ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), phase non détectée par diffraction des rayons X. La formation effective de cette phase, qui pourrait être mal cristallisée, reste donc à valider expérimentalement.

Selon les calculs réalisés, les échanges ioniques sur les résines mettent principalement en jeu les ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et SO_4^{2-} . Ils ne devraient donc pas engendrer de variation volumique importante des grains de résines.

Enfin, des améliorations restent à apporter au modèle pour augmenter la qualité de la simulation :

- la prise en compte des solutions solides afin d'éviter la précipitation simultanée de boro-AFt et d'ettringite ;
- l'introduction de cinétiques de dissolution pour le gypse et la ye'elite (celles-ci pourraient être estimées à partir des résultats de diffraction des rayons X) afin d'obtenir des évolutions en fonction du temps et de mieux modéliser les premiers stades de l'hydratation (en prenant en compte une dissolution progressive du gypse) ;
- la prise en compte de la composition du ciment dans son intégralité pour mieux reproduire les évolutions de pH (qui peuvent elles-mêmes avoir une influence sur la nature des phases précipitées).

4. EVOLUTION DES ENROBES DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS BORATEES

4.1. Evolution minéralogique

4.1.1. Liant comportant 10 % de gypse

L'assemblage minéralogique de l'enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux comportant initialement 10 % de gypse évolue au cours du temps (Figure 132). En plus de la phase AFt incorporant des ions sulfate et borate (Figure 133) et de l'hydroxyde d'aluminium identifiés dans les premiers stades de l'hydratation, d'autres phases précipitent :

- du monosulfoaluminate de calcium hydraté à partir de l'échéance de 14 jours, qui pourrait se déstabiliser au profit du monocarboaluminate de calcium hydraté après 28 jours ;
- de la katoïte ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,5}(\text{OH})_{10}$) et de la strätlingite à 90 jours.

A cette dernière échéance, l'enrobé contient toujours de la ye'elimite, et possiblement de la bélite.

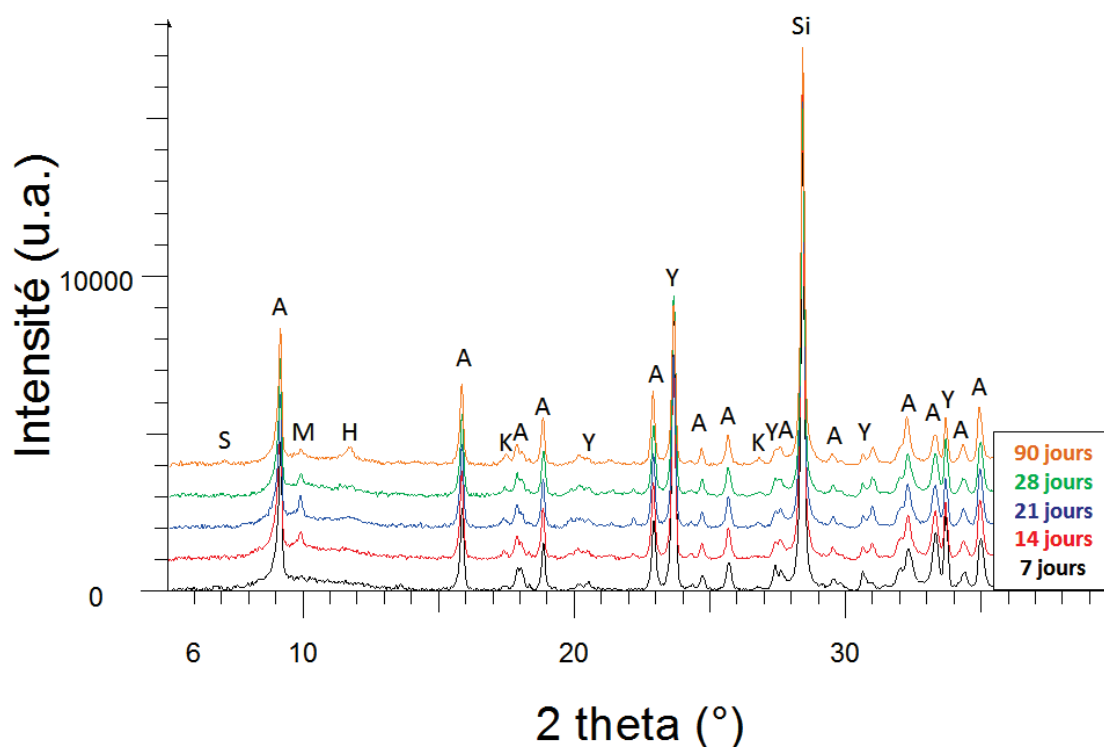


Figure 132 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$) (A = phase AFt, S = srlätlingite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, H = monocarboaluminate de calcium hydraté, K = katoïte, Y = ye'elimite, Si = silicium – étalon interne)

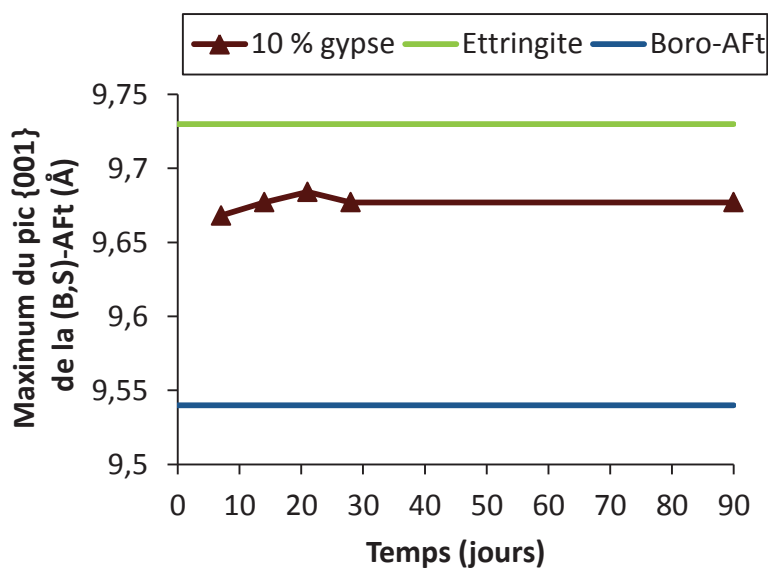


Figure 133 : Evolution au cours du temps de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type AFt lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$)

De plus, des fractures âgées de 7 jours ont été analysées par microscopie électronique à balayage (Figure 134). Des pointés EDX sur les billes de résines ont montré que celles-ci sont riches en soufre. Ce résultat confirme l'échange des ions borate initialement fixés sur les résines par les ions sulfate, échange suspecté à partir des analyses de solution et prévu par la simulation thermodynamique. L'analyse EDX montre également la présence d'aluminium (Figure 135). Un zoom effectué sur les hydrates précipités à la surface d'un grain de résine montre la présence d'un grand nombre de nodules d'hydroxyde d'aluminium.

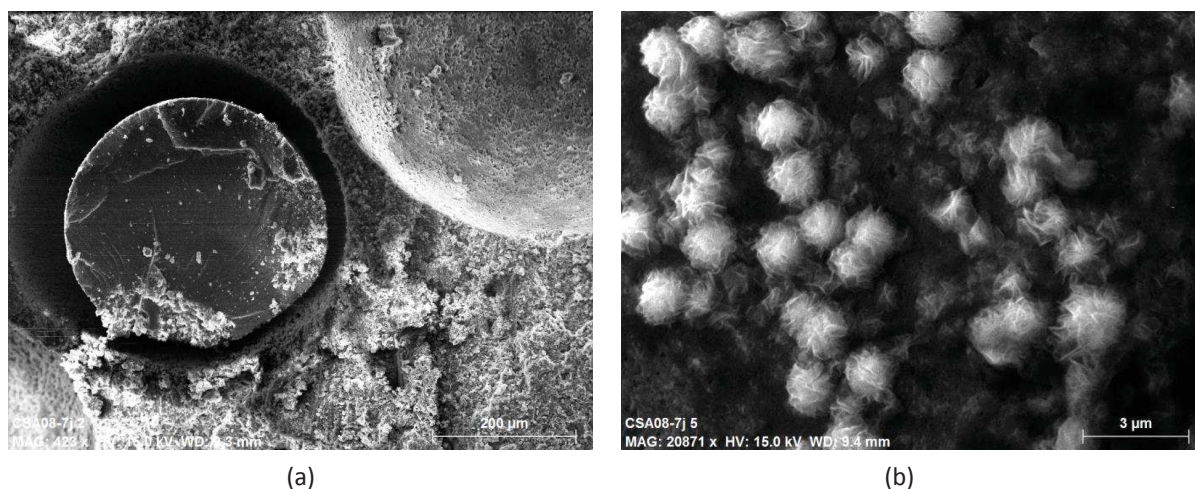


Figure 134 : Observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours (a) grain de résine – (b) surface d'un grain de résine

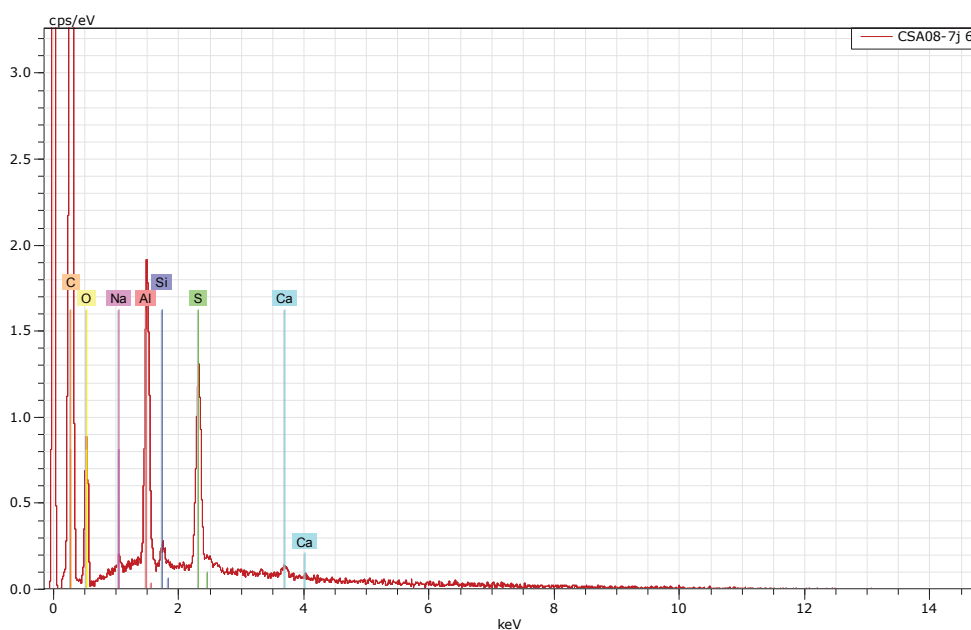


Figure 135 : Pointé EDX sur un grain de résine lors de l'observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours

L’observation de la pâte de ciment (Figure 136) montre la présence de plaquettes, qui pourraient indiquer la présence de phases AFm. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté pourrait donc se former dès 7 jours, mais en quantité insuffisante pour être détectée par diffraction des rayons X.

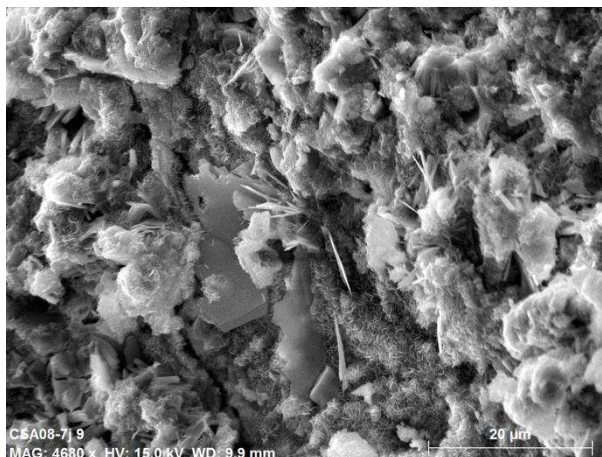


Figure 136 : Observation par microscopie électronique à balayage d’un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux avec 10 % de gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10 \%$) âgé de 7 jours - zoom sur la pâte de ciment

4.1.2. Liant exempt de gypse

L’enrobé de résines préparé à partir d’un ciment non gypsé présente une évolution minéralogique très similaire à celle décrite précédemment en présence de gypse. S’ajoutent à la phase AFt (Figure 138) et à l’hydroxyde d’aluminium au lithium formés au jeune âge (Figure 137) :

- du monosulfoaluminate de calcium hydraté qui tend à se déstabiliser au profit du monocarboaluminate de calcium hydraté ;
- de la strätlingite (7 jours) et de la katoïte ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,5}(\text{OH})_{10}$) (90 jours) qui témoignent de la réaction de la bélite.

L’enrobé garde un potentiel d’évolution après 90 jours car toute la ye’elime n’a pas été consommée.

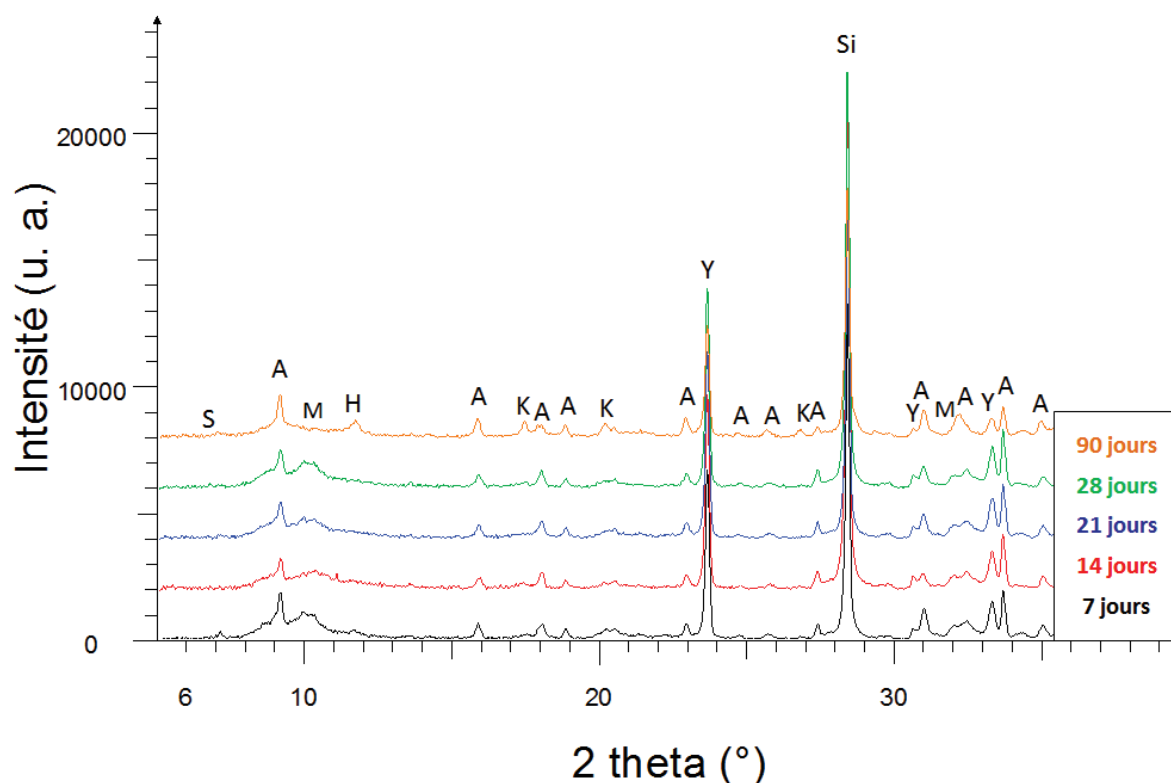


Figure 137 : Diffractogrammes obtenus lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) (A = phase Aft, S = srätlingite, M = monosulfoaluminate de calcium hydraté, H = monocarboaluminate de calcium hydraté, K = katoïte, Y = ye'elimite, Si = silicium – étalon interne)

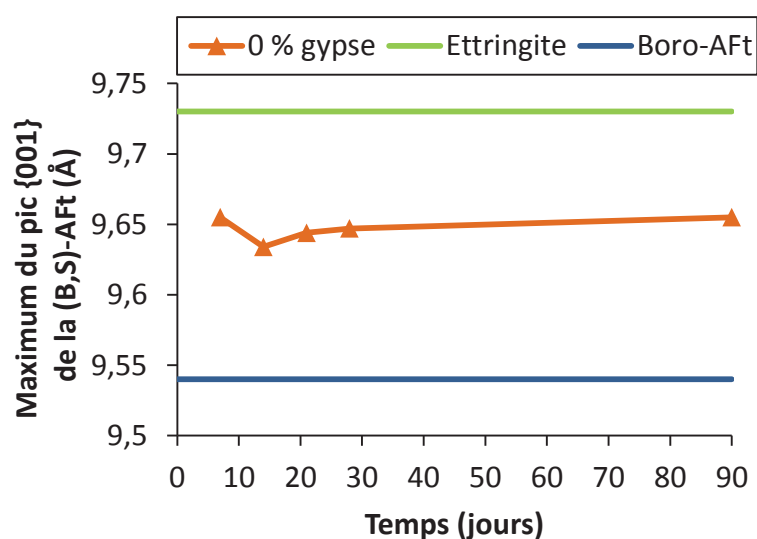


Figure 138 : Evolution au cours du temps de la position angulaire du pic de diffraction correspondant à la réflexion {100} de la phase de type Aft lors de l'hydratation d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$)

Une fracture de l'enrobé âgé de 7 jours a été observée au microscope électronique à balayage. Les pointés EDX réalisés sur les billes de résines indiquent la présence de soufre et d'aluminium (Figure 140). Le soufre résulte vraisemblablement des ions sulfate fixés sur les résines en remplacement des ions borate, et l'aluminium de la précipitation d'hydroxyde d'aluminium qui recouvre la surface de la résine (Figure 139-b).

La pâte de ciment contient dans la porosité des hydrates précipitant sous forme de plaquettes hexagonales de différentes tailles, et pouvant être attribuées au monosulfoaluminate de calcium hydraté et la strätlingite (Figure 139-a).

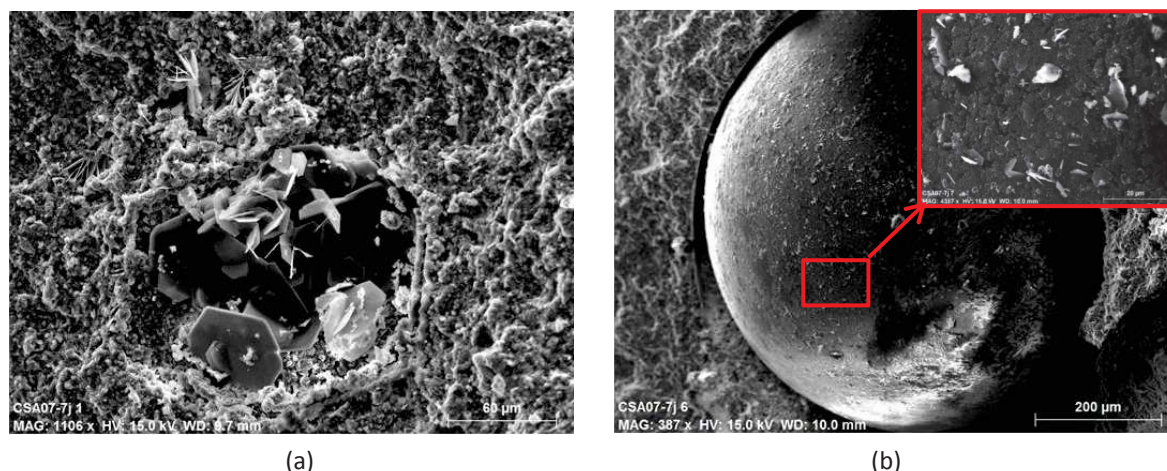


Figure 139 : Observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours (a) pâte de ciment – (b) bille de résine

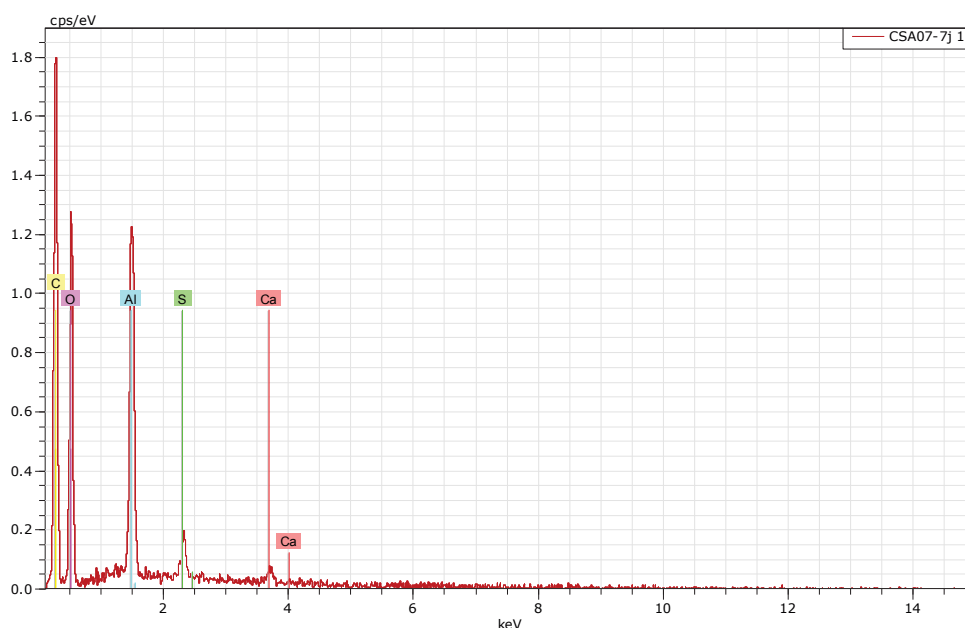


Figure 140 : Pointé EDX sur une bille de résine lors de l'observation par microscopie électronique à balayage d'un enrobé de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux sans gypse ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55 - t_{\text{REI}} = 10\%$) âgé de 7 jours

4.2. Evolution dimensionnelle et pondérale des enrobés de résines

Malgré une perte de masse témoignant d'un début de dessiccation, les éprouvettes conservées en sac présentent une expansion d'autant plus importante que la teneur initiale en gypse du ciment est faible. Le gonflement à 90 jours atteint 1000 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour un ciment non gypsé, et seulement 400 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour un ciment avec 10 % de gypse (Figure 142).

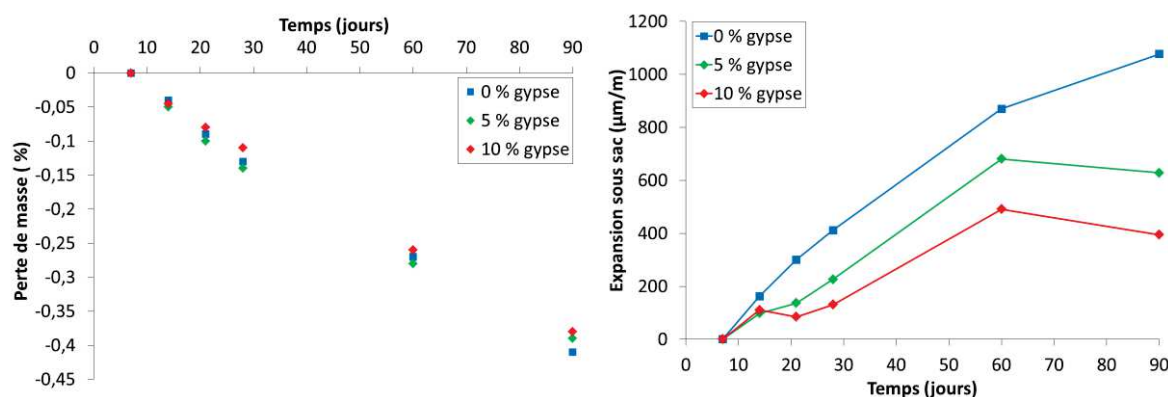


Figure 141 : Variations pondérales et longitudinales d'éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55$) – Conservation en sac – bleu : 0 % gypse, vert : 5 % gypse, rouge : 10 % gypse

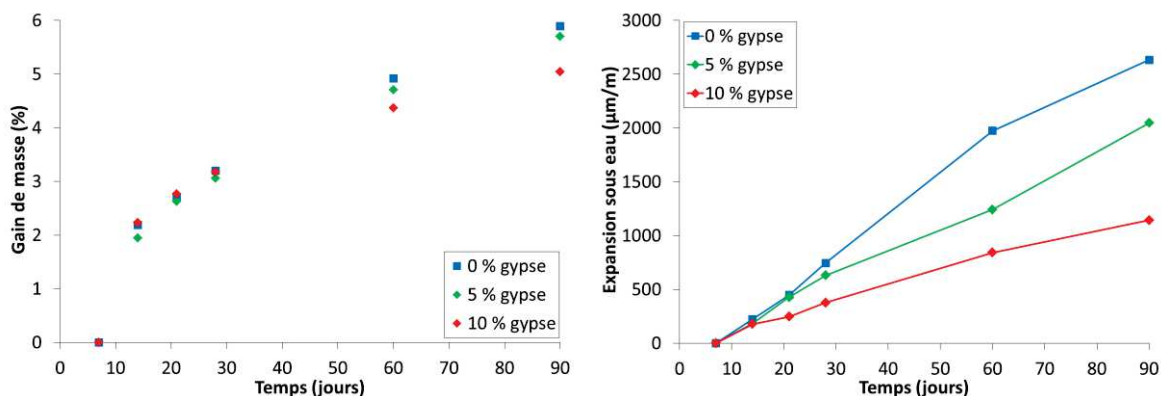


Figure 142 : Variations pondérales et longitudinales d'éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75 - n_{\text{Base}}/n_{\text{Bore}} = 0,55$) – Conservation sous eau – bleu : 0 % gypse, vert : 5 % gypse, rouge : 10 % gypse

Le gypse a également une influence bénéfique lorsque les éprouvettes sont conservées sous eau. L'enrobé préparé à partir du ciment comportant 10 % de gypse subit l'expansion la plus modérée à 90 jours (environ 1000 $\mu\text{m}/\text{m}$, contre 2500 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour l'enrobé non gypsé) (Figure 142). C'est également lui qui présente le gain de masse le plus faible. Rappelons que ce gain de masse résulte d'une pénétration d'eau dans le matériau sous l'effet d'un gradient de pression osmotique.

Nous retiendrons donc que, quel que soit le mode de conservation des éprouvettes, l'augmentation du taux de gypse du ciment de 0 à 10 % permet d'améliorer la stabilité dimensionnelle des enrobés de résines. Aucune fissuration n'est observée sur les matériaux étudiés, même pour les plus expansifs (Figure 143).



Figure 143 : Photos des éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75$ – $n_{Base}/n_{Bore} = 0,55$) après 90 jours de cure sous eau

4.3. Résistances mécaniques

Les résistances à la flexion et à la compression d'éprouvettes conservées sous eau ou en sac ont été déterminées à l'échéance de 90 jours (Tableau 36). Les valeurs obtenues pour la résistance en compression, comprises entre 11 et 16 MPa, excèdent toute la résistance minimale de 8 MPa exigée par l'ANDRA. Il est difficile d'établir une corrélation entre le taux de gypse du liant et la résistance de l'enrobé, en flexion comme en compression.

Tableau 36 : Influence du mode de cure sur la résistance à la compression et à la flexion d'éprouvettes d'enrobés de résines boratées dans un ciment sulfo-alumineux ($L/C = 0,75$ – $n_{Base}/n_{Bore} = 0,55$) selon les 3 taux de gypse étudiés (0 – 5 – 10 %) – Echéance de 90 jours

Mode de cure	Résistance à la compression		Résistance à la flexion	
	Sac	Eau	Sac	Eau
0 % gypse	$13,6 \pm 0,4$	$11,4 \pm 0,4$	3,4	2,7
5 % gypse	$13,3 \pm 0,3$	$16,3 \pm 0,3$	2,0	3,4
10 % gypse	$11,2 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,5$	1,9	2,0

5. CONCLUSION

Ce chapitre était consacré à l'étude de l'enrobage de résines échangeuses d'ions boratées par un ciment sulfo-alumineux. Les résultats obtenus permettent d'effectuer plusieurs recommandations pour la définition de la formulation d'enrobage :

- l'utilisation d'un ciment comportant 10 % de gypse apparaît préférable à celle d'un liant non gypsé. L'enrobé présente en effet une meilleure stabilité dimensionnelle lorsqu'il est conservé sous eau ou en sac ;
- le taux d'incorporation massive des résines sèches peut être fixé à 10 %, valeur usuelle pour les formulations cimentaires d'enrobage de résines ;
- le rapport L/C de 0,75 constitue un bon compromis : l'enrobé présente une ouvrabilité acceptable tandis que la ségrégation des résines et le ressuage sont évités ;
- l'ajout d'une base est nécessaire pour obtenir un enrobé faisant prise en moins de 48 heures. L'utilisation de soude est à proscrire car elle induit une forte expansion et la désintégration de l'enrobé au jeune âge. En revanche, la lithine conduit à des résultats acceptables si le rapport molaire $n_{\text{LiOH}}/n_{\text{Bore}}$ est fixé à 0,55.

Le matériau obtenu présente, sur les 90 jours de l'étude, des propriétés compatibles avec les exigences de l'ANDRA pour un stockage sur un site de surface. Ces résultats restent cependant à confirmer à plus long terme.

Une étude approfondie de l'influence des résines boratées sur l'hydratation de ciments sulfo-alumineux comportant 0 ou 10 % de gypse a été réalisée. Dans les deux cas, du borate de lithium de stoechiométrie $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ précipite initialement. Il est rapidement déstabilisé, le lithium étant alors insolubilisé au sein d'un hydroxyde d'aluminium et le bore au sein d'une phase Aft mixte incorporant borates et sulfates. Une simulation thermodynamique montre qu'une autre phase boratée, l'inoite ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), pourrait également précipiter en début d'hydratation. La formation de cette phase reste cependant à valider expérimentalement. Les calculs thermodynamiques réalisés montrent également que les échanges ioniques sur les résines mettent principalement en jeu les ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et SO_4^{2-} :

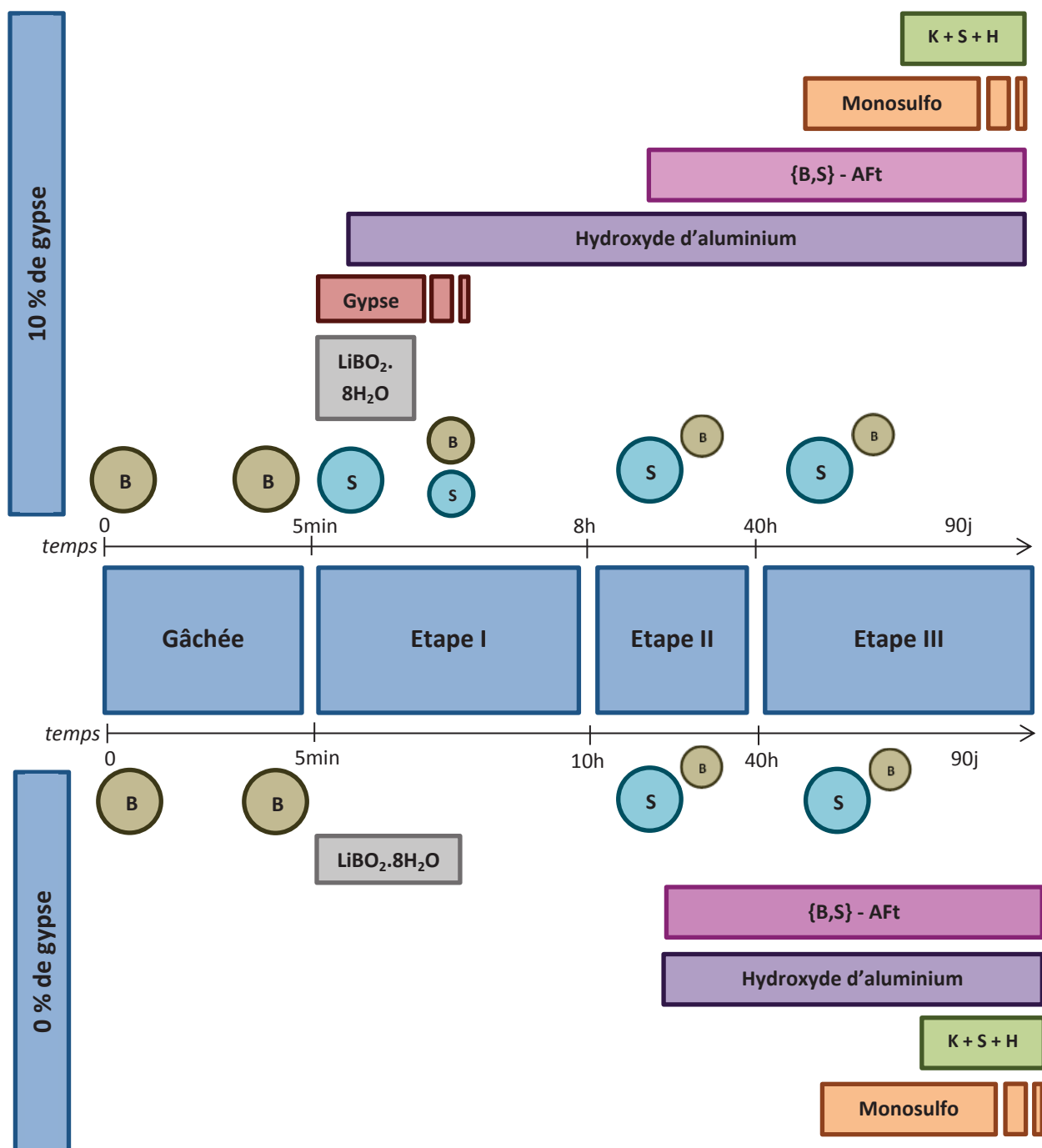
- en l'absence de gypse, fixation des sulfates résultant de la dissolution de la ye'elinite et relâchement d'ions borate ;
- en présence de gypse, fixation des sulfates résultant de la dissolution du gypse (d'un point de vue expérimental celui-ci est totalement dissous dès l'échéance de 3 heures) et relâchement d'ions borate, puis relâchement des sulfates et refixation d'ions

borate une fois le gypse épuisé, et enfin un échange inverse lorsque le borate de lithium est totalement dissous.

Ces échanges ioniques n'ont que très peu d'influence sur le volume des grains de résines.

A plus long terme, entre 7 et 90 jours, des phases AFm sont détectées (monosulfoaluminate de calcium hydraté et monocarboaluminate de calcium hydraté). La présence d'hydrates silicatés (strätlingite, katoïte) indique également un début de réaction de la bélite. L'observation des enrobés de résines au microscope électronique à balayage confirme la fixation d'ions sulfate par les résines et met en évidence la précipitation abondante d'hydroxyde d'aluminium à la surface des grains de résines.

6. RECAPITULATIF



(K = katoïte – S = strätlingite – H = monocarboaluminate de calcium hydraté)

Conclusions et Perspectives

CONCLUSION GENERALE

Il ressort de la bibliographie que les ciments sulfo-alumineux semblent de bons candidats pour le conditionnement de déchets boratés. Ses hydrates (monosulfoaluminate de calcium hydraté et ettringite) sont capables d'insérer dans leur structure des ions borate. Néanmoins, ces ions retardent l'hydratation du ciment. Une précédente étude a pu mettre en évidence les mécanismes à l'origine de ce retard. L'une des stratégies visant à le limiter ou l'annuler repose sur l'ajout en solution d'un sel de lithium. Elle a fait l'objet de ce travail.

Les ciments sélectionnés ont été élaborés à partir d'un clinker riche en ye'elimite (68,5 % de ye'elimite contre 15,9 % de bélite) et des teneurs variables en gypse. Il a ainsi été possible d'obtenir des liants hydratés comportant des quantités importantes de phases de type AFm et AFt dont les proportions ont été ajustées en faisant varier le gypsage du liant.

L'objectif de cette thèse était d'évaluer les potentialités des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement de résines échangeuses d'ions boratées. Une démarche analytique, qui a consisté à étudier des systèmes de complexité croissante, a été mise en place pour parvenir à une meilleure compréhension du système final ciment/résines échangeuses d'ions. Trois aspects ont plus particulièrement été abordés. L'hydratation de ciments sulfo-alumineux comportant 0 ou 10 % de gypse a successivement été investiguée en présence :

- d'un sel de lithium ;
- de borate de sodium et d'hydroxyde de lithium ;
- de résines boratées et d'hydroxyde de lithium.

Pour cela, une étude expérimentale soutenue par des essais de modélisation a été effectuée sur ces différents systèmes. Les modélisations ont nécessité au préalable de mettre au point une base de données thermodynamiques nommée *chess_especes_boratees_lithiees*, intégrant les composés boratés et lithiés susceptibles de se former en milieu cimentaire ainsi que les résines échangeuses d'ions boratées et les réactions d'échange avec les principaux anions présents (sulfates, hydroxydes, aluminates).

1. Quelle est l'influence des sels de lithium sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux ?

L'analyse de la littérature a montré que l'ajout de sels de lithium à la solution de gâchage est couramment utilisé pour accélérer l'hydratation des ciments alumineux. Le même effet a été noté avec les ciments sulfo-alumineux, en l'absence et en présence d'ions borate, mais les mécanismes mis en jeu restent inconnus.

L'étude expérimentale que nous avons menée a permis de compléter ces résultats. Des essais réalisés avec différents sels de lithium ont montré que c'est bien l'ion lithium, et

non son contre-ion, qui accélère l'hydratation en diminuant la durée de la période d'inertie thermique, qui correspond à la germination des premiers hydrates. De plus, cette accélération ne croît pas de façon linéaire avec la concentration de lithium en solution. Un plateau de concentration est remarqué, au-delà duquel l'ajout de lithium n'a plus d'effet sur la cinétique d'hydratation.

Le lithium est rapidement consommé de la solution interstitielle et précipité au sein d'un hydroxyde d'aluminium amorphe ou mal cristallisé. Des synthèses d'hydroxyde d'aluminium amorphe menées en l'absence et en présence d'ions lithium ont permis de vérifier que le lithium s'insère bien dans la structure de l' Al(OH)_3 sans modification majeure de l'environnement de l'aluminium.

Les hydrates cristallisés d'un ciment sulfo-alumineux gypsé (10 %) restent identiques à ceux observés lorsque le liant est gâché avec de l'eau pure : ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté et strätlingite. En revanche, dans le cas d'un ciment non gypsé, le lithium tend à favoriser la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté sans formation transitoire d'ettringite.

Deux hypothèses ont été émises pour expliquer l'effet accélérateur du lithium :

- le coprécipité offrirait une plus grande surface pour la germination des autres hydrates que l'hydroxyde d'aluminium pur ;
- ce composé, détecté dès les premières minutes de l'hydratation, se formerait plus rapidement que l'hydroxyde d'aluminium pur, entraînant une consommation de l'aluminium en solution qui accélérerait à son tour la dissolution de la ye'elimeite.

2. Quelle est l'influence de l'hydroxyde de lithium sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux lorsqu'il est ajouté conjointement avec du borate de sodium ?

L'effet accélérateur du lithium demeure lorsque le ciment sulfo-alumineux est hydraté en présence de borate de sodium. Il permet de modérer, ou de supprimer, le retard induit par le borate de sodium.

Lorsque le ciment comporte 10 % de gypse, il y a coexistence des deux processus identifiés lorsque le borate de sodium et l'hydroxyde de lithium sont ajoutés séparément à l'eau de gâchage :

- le borate de sodium retarde l'hydratation par la formation transitoire d'ulexite $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Tant que cette phase est présente, les vitesses de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates cimentaires sont lentes. L'augmentation du pH qui accompagne l'épuisement du gypse conduit à sa déstabilisation et à l'accélération de l'hydratation.

- l'hydroxyde de lithium conduit à la formation d'un coprécipité d'hydroxyde d'aluminium et de lithium qui permet une nucléation plus rapide des autres hydrates et accélère ainsi l'hydratation du ciment.

Dans le cas d'un ciment non gypsé, un troisième processus est également observé. Le lithium favorise la formation initiale d'une phase AFm boratée qui disparaît ensuite au profit d'une phase Aft mixte incorporant borates et sulfates lorsque l'hydratation s'accélère.

La minéralogie des pâtes de ciment, conservées en pot étanche, évolue sur une longue période : six mois pour un ciment avec 10 % de gypse, au moins 700 jours pour un ciment non gypsé. Le récapitulatif du chapitre III montre les phases présentes après 700 jours dans les deux matériaux. Il est à souligner qu'il existe encore un potentiel d'évolution dans la mesure où :

- la ye'elinite n'a pas été consommée en totalité ;
- aucune phase silicatée n'est observée dans la pâte de ciment gypsé, ce qui tenderait à montrer que la bélite n'a pas encore réagi.

3. Quelle est l'influence de l'hydroxyde de lithium sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux lorsqu'il est ajouté conjointement avec des résines boratées ?

L'hydroxyde de lithium permet également d'accélérer l'hydratation d'un enrobé de résines boratées. La cinétique de prise peut être ajustée en contrôlant le rapport molaire base/bore. Une valeur de 0,55 permet ainsi d'obtenir un enrobé faisant prise en moins de 48 heures si le taux d'incorporation massique des résines boratées (à l'état sec) est fixé à 10 %. Dans ces conditions, que le ciment comporte 0 ou 10 % de gypse, le lithium précipite initialement sous forme de borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cette phase est rapidement déstabilisée au profit d'un coprécipité d'aluminium et de lithium et d'une phase Aft mixte incorporant sulfates et borates. Une simulation thermodynamique montre qu'une autre phase boratée, l'inoite ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) pourrait également précipiter en début d'hydratation, mais sa formation reste à démontrer d'un point de vue expérimental.

A plus long terme, entre 7 et 90 jours, des phases AFm sont détectées, ce qui témoigne d'un début de réaction de la bélite.

4. Quelle est l'influence des résines boratées sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux ?

Les résines boratées influencent l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux dans la mesure où des échanges ioniques se produisent entre les ions borate initialement fixés sur les résines et les anions libérés par suite de la dissolution des phases anhydres du ciment.

Des calculs thermodynamiques montrent que les échanges ont lieu principalement entre les ions borate et les ions sulfate, les ions hydroxyde et aluminate jouent un rôle marginal.

Dans le cas d'un liant non gypsé, les résines fixent des sulfates provenant de la dissolution de la ye'elinite et relâchent des ions borate dans la solution interstitielle (qui sont alors précipités sous forme de phase AFt boratée et possiblement d'inoite).

Dans le cas d'un liant avec 10 % de gypse, les échanges pourraient être plus complexes et se dérouler en trois étapes :

- fixation des sulfates résultant de la dissolution du gypse et d'un début de dissolution de la ye'elinite et relâchement d'ions borate en solution ;
- après épuisement du gypse, relâchement de sulfates pour précipiter de l'ettringite et fixation d'ions borate ;
- après dissolution du borate de lithium, relâchement de borates (pour former une phase AFt boratée et possiblement de l'inoite) et fixation d'ions sulfate.

Le relâchement d'ions borate en solution conduit à un retard de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux.

Les échanges ioniques borates/sulfates n'ont que très peu d'influence sur le volume des grains de résines (au contraire des échanges mettant en jeu les ions hydroxyde). Il n'y a donc pas lieu d'attendre d'expansion ou de contraction forte des résines causées par l'échange ion au sein de l'enrobé.

5. Quelle est l'influence du gypse sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux ?

Le taux de gypse du ciment est un paramètre de formulation important dans la mesure où il influe sur la cinétique d'hydratation, sur la nature des hydrates formés et sur les propriétés des matériaux durcis.

5.1. Cinétique

L'augmentation du taux de gypse accélère l'hydratation du ciment par diminution de sa période d'inertie thermique lorsque ce dernier est hydraté par :

- de l'eau pure ;
- une solution contenant des sels de lithium (LiNO_3 , LiOH) ;
- une suspension contenant de l'hydroxyde de lithium et des résines boratées.

L'inverse est observé lorsque la solution de gâchage est une solution de borate de sodium, en l'absence comme en présence de sels de lithium.

5.2. Minéralogie

L'augmentation du taux de gypse du liant de 0 à 10 % favorise la formation des phases AFt (ettringite, phase AFt mixte incorporant des ions borate et sulfate si du bore est apporté par la solution de gâchage ou des résines échangeuses d'ions) au détriment des phases AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté, phase U en présence de sodium, phase AFm boratée en présence d'ions borate). Elle conduit également à une stabilisation plus rapide de l'assemblage minéralogique au cours du temps.

5.3. Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle des mortiers ou des enrobés de résines conservées sous eau ou en sac étanche augmente avec le taux de gypse du ciment. En revanche, ce paramètre n'affecte pas notablement la résistance à la compression des matériaux boratés élaborés.

6. Quelles sont les préconisations pour la formulation d'une matrice d'enrobage de résines boratées ?

Les résultats obtenus au cours de ce travail permettent d'effectuer les préconisations suivantes pour la formulation d'une matrice d'enrobage de résines boratées :

- préférer un ciment dont le clinker est riche en ye'elinite (ce qui permet d'insolubiliser le bore principalement sous forme de phase AFt boratée) et pauvre en bélite (qui s'hydrate lentement et tardivement en présence d'ions borate) ;
- préférer un ciment comportant 10 % de gypse à un ciment non gypsé pour accélérer la cinétique d'hydratation et améliorer la stabilité de l'enrobé ;
- limiter le taux d'incorporation massique des résines boratées à une valeur proche de 10 % pour ne pas trop affaiblir la résistance mécanique de l'enrobé ;
- ajuster le rapport L/C pour éviter le ressuage et la ségrégation des résines, tout en assurant une bonne maniabilité de l'enrobé à l'état frais ; dans les conditions étudiées, un rapport de 0,75 apparaît comme un bon compromis ;
- contrôler la cinétique d'hydratation par ajout de lithine à l'eau de gâchage ; proscrire l'ajout de soude qui génère une forte instabilité des enrobés et conduit à leur désintégration au jeune âge.

PERSPECTIVES

A l'issue de cette thèse, des questions restent en suspens concernant certaines des phases minérales formées, le déroulement de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux, sa modélisation ainsi que sur le conditionnement de résines boratées et lithiées.

1. Phase U et analogues au potassium et au lithium

La phase U ($4\text{CaO}.0,9\text{Al}_2\text{O}_3.1,1\text{SO}_3.0,5\text{Na}_2\text{O}.16\text{H}_2\text{O}$) est l'un des hydrates se formant lorsque le ciment sulfo-alumineux est hydraté par une solution de borate de sodium. Cette phase a pu être synthétisée et caractérisée par diffraction des rayons X. La résolution de sa structure reste en revanche à réaliser. Il s'agira en particulier de préciser l'organisation des ions (sodium et sulfate) et des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.

Dans ce travail, nous avons également montré l'existence d'analogues au lithium et au potassium. Les conditions de synthèse devraient être optimisées pour améliorer la pureté des composés obtenus et faciliter la détermination de leur composition, structure et produit de solubilité. Enfin, les domaines d'existence éventuelle de solutions solides entre ces phases seront à préciser.

2. Déroulement de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux en présence de lithium et/ou de bore

2.1. Accélération par les ions lithium

Deux hypothèses ont été formulées pour expliquer pourquoi la coprécipitation du lithium au sein de l'hydroxyde d'aluminium accélère l'hydratation du ciment sulfo-alumineux :

- le coprécipité, de surface spécifique supérieure à celle de l'hydroxyde d'aluminium, offrirait une plus grande surface pour la nucléation hétérogène des autres hydrates ;
- le coprécipité se formerait plus rapidement que l'hydroxyde d'aluminium, entraînant une consommation de l'aluminium en solution qui accélérerait à son tour la dissolution de la ye'elime.

Des essais complémentaires sont nécessaires pour évaluer la pertinence de ces hypothèses. L'étude de la cinétique d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en présence de germes d'hydroxyde d'aluminium et du coprécipité au lithium introduits en quantité ajustée pour développer une même surface pourrait apporter des informations intéressantes.

2.2. Spéciation du bore dans une pâte de ciment sulfo-alumineux en l'absence d'ions sodium

Lorsque le ciment sulfo-alumineux est hydraté en présence de borate de sodium, le bore précipite transitoirement sous forme d'ulexite ($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et est finalement insolubilisé au sein d'une phase AFt.

Lorsque le bore est apporté par des résines échangeuses d'ions et le pH ajusté par de la lithine, deux phases sont détectées par diffraction des rayons X : le borate de lithium $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ qui se forme initialement et la phase AFt boratée. Des calculs thermodynamiques montrent qu'une troisième phase pourrait également précipiter : l'inoite ($\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). L'existence de ce composé doit être validée expérimentalement. L'utilisation de techniques spectroscopiques (Raman, ^{11}B -RMN) et l'étude d'un système simplifié (ciment sulfo-alumineux hydraté par une solution d'acide borique à 1 mol/L de pH ajusté à 11 par ajout de lithine) pourrait permettre de faciliter son identification.

2.3. Influence de la température

L'hydratation du ciment sulfo-alumineux en présence d'ions borate et/ou lithium a été étudiée à température ambiante. Berger (Berger 2009) a montré que l'auto-échauffement provoqué par la dissolution des phases anhydres du ciment peut modifier notablement la cinétique d'hydratation et l'assemblage minéralogique obtenus, en particulier si le ciment est peu gypsé.

Il conviendra donc de déterminer l'influence d'une élévation de température dans les premières heures de l'hydratation sur l'évolution ultérieure des matériaux étudiés dans ce travail (phases formées, stabilité dimensionnelle, résistance mécanique).

2.4. Influence de la composition du ciment

Nous avons montré que le choix d'un ciment sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elinite est adapté au conditionnement de déchets boratés. Le ciment utilisé pour cette étude est caractérisé par une très faible teneur en fer. Or, pour des raisons économiques, les cimentiers tendent actuellement à fabriquer des ciments sulfo-alumineux en utilisant des bauxites de pureté moyenne avec des teneurs significatives en fer. Le fer se retrouve dans les phases anhydres du ciment en solution solide dans la ye'elinite, ainsi qu'au sein d'une phase ferrite. La réactivité de tels ciments sulfo-alumineux ferritiques en présence d'ions lithium et/ou borate reste à étudier.

3. Modélisation de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux

Un travail important a été réalisé dans cette thèse pour constituer une base de données thermodynamiques utilisable avec un code de spéciation géochimique et prenant en compte, en plus des phases cimentaires, les minéraux et les espèces aqueuses contenant du bore et/ou du lithium susceptibles de se former en milieu cimentaire, ainsi que les résines échangeuses d'ions et leurs réactions d'échange.

Des améliorations restent néanmoins à apporter :

- la possibilité de former des solutions solides doit être prise en compte ;
- les cinétiques de dissolution des principales phases cimentaires doivent être intégrées afin d'obtenir des évolutions temporelles et de mieux modéliser les premiers stades de l'hydratation.

4. Caractérisation des enrobés de résines boratées

4.1. Influence de la base utilisée

Lors de la mise au point de la formulation d'enrobage des résines, il a été observé que si le pH de la suspension de résines est ajusté avec de l'hydroxyde de sodium, une forte expansion des enrobés conservés sous eau se produit au jeune âge, conduisant à leur désintégration totale. Un tel phénomène n'est pas observé avec la lithine. Les différences de comportement des enrobés de résines selon la base utilisée restent à expliquer.

4.2. Propriétés des enrobés

La caractérisation des enrobés de résines a seulement été ébauchée dans ce travail. Leur minéralogie, variations dimensionnelles et propriétés mécaniques devront être déterminées à plus longue échéance. Un travail important est également à mener pour caractériser leur microstructure et déterminer les pressions de gonflement qu'ils pourraient générer en milieu confiné, comme par exemple sur les parois d'un conteneur. Enfin, leur durabilité devra être évaluée, notamment vis-à-vis de la lixiviation par l'eau pure ou de la résistance à l'irradiation.

4.3. Robustesse de la formulation d'enrobage

Nous avons défini une première formulation d'enrobage des résines boratées qui pourrait être encore optimisée. Une étape importante pour la qualification de cette formulation sera d'évaluer sa robustesse. La formulation est-elle suffisamment flexible pour

accepter une variation de la teneur en bore des résines, telle qu'elle pourrait être rencontrée en milieu industriel ?

Par ailleurs, le lithium a été introduit sous forme de lithine dans la solution de gâchage. Dans la réalité, il pourra être apporté par des résines cationiques, ce qui soulève plusieurs questions :

- la formulation est-elle toujours adaptée pour conditionner des résines échangeuses d'ions en lit mélangé ?
- comment les résines cationiques vont-elles influencer sur l'hydratation du ciment ?
- et réciproquement, comment l'hydratation du ciment va-t-elle affecter la composition et le volume des grains de résines ?

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

Albino, V., et al., *Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization*. Journal of Hazardous Materials, 1996. **51**(1): p. 241-252.

Allmann, R., *Refinement of the Hybrid Layer Structure Hexahydroxoaluminocalcium Hemisulfate Trihydrate* $[Ca_2Al(OH)_6] [1/2SO_4 \cdot 3H_2O]$. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 1977.

Ambroise, J. and J. Pera, *Immobilization of calcium sulfate contained in demolition waste*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2-3): p. 840-846.

Andac, M. and F.P. Glasser, *Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement*. Advances in Cement Research, 1999. **11**(1): p. 23-26.

Antao, S.M., M.J. Duane, and I. Hassan, *DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite*. The Canadian Mineralogist, 2002. **40**(5): p. 1403-1409.

Atkins, M. and F.P. Glasser, *Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization*. Waste Management, 1992. **12**(2-3): p. 105-31.

Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The thermodynamics of cation hydrolysis*. American Journal of Science, 1981. **281**(7): p. 935-962.

Barret, P., Bertrandie, D. *Hydration of aluminate cements*. in *Engineering Foundation Conference*. 1994. Durham.

Bassett, R.L., *A critical-evaluation of the thermodynamic data for boron ion, ion-pairs, complexes, and polyanions in aqueous solutions at 298,15 K and 1 bar* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1980. **44**(8): p. 1151-1160.

Baur, I. and C.A. Johnson, *The solubility of selenate-Aft* $(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSeO_4 \cdot 37.5H_2O)$ and *selenate-AFm* $(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_4 \cdot xH_2O)$. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(11): p. 1741-1748.

Bell, I.S. and P.V. Coveney, *Molecular Modelling of the Mechanism of Action of Borate Retarders on Hydrating Cements at High Temperature*. Molecular Simulation, 1998. **20**(6): p. 331-356.

Benavides, E., *Immobilization of evaporator concentrates with high boron content in cement matrix*. SIEN'97, In: Int. Symp. on Nuclear Energy & Radioactive Waste Management, Bucarest, 199. p. 470–471.

Bensted, J., *Chloroaluminates and role of calcium-chloride in accelerated hardening of Portland cement*. World Cement Technology, 1977. **8**(5): p. 171-175.

Bentsen, S., A. Seltveit, and B. Sandberg, *Effect of microsilica on conversion of high-alumina cement*. Calcium Aluminate Cements, R.J. Mangabhai. 1990. p. 294-319.

Berardi, R., R. Cioffi, and L. Santoro, *Chemical effects of heavy metals on the hydration of calcium sulphoaluminate* $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$. Journal of Thermal Analysis, 1997. **50**(3): p. 393-400.

Beretka, J., et al., *Hydraulic behavior of calcium sulfoaluminate-based cement derived from industrial-processes wastes - reply*. Cement and Concrete Research, 1994. **24**(2): p. 393.

Berger, S., et al., *Hydration of calcium sulfoaluminate cement by a $ZnCl_2$ solution: Investigation at early age*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(12): p. 1180-1187.

Berger, S., et al., *Stabilization of $ZnCl_2$ -containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: cement hydration, strength development and volume stability*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **41**: p. 146-160.

Bernardo, G., A. Telesca, and G.L. Valenti, *A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(6): p. 1042-1047.

Bescher, E., et al., *Determination of water-to-cement ratio in freshly mixed rapid-setting calcium sulfoaluminate concrete using 2.45 GHz microwave radiation*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(5): p. 807-812.

Bier, T.A., Mathieu, A., Espinosa, B. and Marcelon C., *Admixtures and their interactions with high range of calcium aluminate cement*, in UNITECR Congress. 1995. Japan.

Block, S. and A. Perloff, *The direct determination of the crystal structure of $NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$* . Acta Crystallography, 1963. **19**: p. 1233-1238.

Bonen, D. and S.L. Sarkar, *The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials*. Journal of Hazardous Materials, 1995. **40**(3): p. 321-335.

Boopathi, K., P. Rajesh, and P. Ramasamy, *Growth of negative solubility lithium sulfate monohydrate crystal by slow evaporation and Sankaranarayanan-Ramasamy method*. Journal of Crystal Growth, 2012. **345**(1): p. 1-6.

Bradley, D.J., Mcvay, G.L. and Coles, D.G., *Leach test methodology for the Waste/Rock Interactions Technology Program*. Battelle-Memorial Institute, Pacific Northwest Laboratory, 1980.

Byrne, R.H. and D.R. Kester, *Inorganic speciation of boron in seawater*. Journal of Marine Research, 1974. **32**(2): p. 119-127.

Casabonne Masonnave, J.M., *Immobilisation des radioéléments provenant de déchets nucléaires sous forme de composés insolubles ou par réaction d'échanges dans une matrice de béton*. 1987, Thèse de doctorat. Université de Bourgogne - Dijon.

Cau dit Coumes, C., *Cimentation de résines échangeuses d'ions irradiées - Eléments de bibliographie*. Note Technique CEA SEP 99/747, 1999.

Cau dit Coumes, C., Maurel, D. and Codina, M., *Cement-based composition for the embedding of a boron-containing aqueous solution, embedding process and cement grout composition*. Brevet US8153552 B2, 2007.

Centi, G. and S. Perathoner, *Catalysis by layered materials: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **107**(1-2): p. 3-15.

Champenois, J.B, *Etude de l'hydratation de ciments sulfoalumineux par des solutions de borate de sodium : de la spéciation du bore au retard à l'hydratation*. 2012. Thèse de doctorat. Université de Montpellier II.

Champenois, J.B., Dhoury, M., Cau dit Coumes, C., *Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement*. Cement and Concrete Research, 2015. **70**: p. 83-93.

Cheung, J., et al., *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1289-1309.

Chrysochoou, M. and D. Dermatas, *Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **136**(1): p. 20-33.

Clark, B.A. and P.W. Brown, *The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(2): p. 233-240.

Csetenyi, L.J. and F.D. Tamas, *Incorporation of borate containing waste-waters in cement matrix*. Zement-Kalk-Gips, 1990. **43**(12): p. 592-595.

Csetenyi, L.J. and F.P. Glasser, *Borate substituted ettringites*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xvi, 1993. **294**: p. 273-278.

D'Alelio, G.F., *Production of synthetic polymeric compositions comprising sulphonated polymerizates of poly-vinylaryl compounds and treatment of liquid media therewith*. US Patent 2366007, 1944.

Damidot, D., A. Rettel, and A. Capmas, *Action of admixtures on Fondu cement: Part 1. Lithium and sodium salts compared*. Advances in Cement Research, 1996. p. 111-119.

Damidot, D., *Description d'une méthode pour calculer les diagrammes de phases solides-liquide : application à l'étude de parties du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ en relation avec l'hydratation du ciment*. HDR,2005. Université de Bourgogne - Dijon.

Damidot, D., et al., *Action of admixtures on fondu cement: II. Effect of lithium salts on the anomalous setting time observed for temperatures ranging from 18 to 35°C*. Advances in Cement Research. 1997. p. 127-134.

Dosch, W. and N.H. Zur Strassen, *Ein alkalihaltiges Calcium-aluminatsulfathydrat(Natrium-Monosulfat)*. Zement-Kalk-Gips, 1967. **9**: p. 392-401.

Dryssen, D., Jagner, D. and Wengelin, F., *Computer calculation of ionic equilibria and titration procedures*, ed. A.a. Wiksell. 1968.

Dunn, P.J., et al., *Charlesite, a new mineral of the ettringite group, from Franklin, New-Jersey*. American Mineralogist, 1983. **68**(9-10): p. 1033-1037.

Edwards, J.O. and V. Ross, *Structural principles of the hydrated polyborates*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1960. **15**(3-4): p. 329-337.

Edwards, J.O., *Detection of Anionic Complexes by Ph Measurements.2. Some evidence for Peroxyborates*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(24): p. 6154-6155.

Evans, D.G., and Slade, R.C.T., *Structural aspects of layered double hydroxides*. In: Duan X, Evans DG, editors. Layered double hydroxides. New York Springer; 2006. p.1-87.

Frenkel, M., A. Glasner, and S. Sarig, *Crystal modification of freshly precipitated aluminium hydroxide by lithium ion intercalation*. Journal of Physical Chemistry, 1980. **84**(5): p. 507-510.

Gan, X., et al., *Investigation of the Immobilization of the Radioactive Ion Exchange Resins into Specific Cement Using the Mixture Response Surface Approach*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2008. **45**(10): p. 1084-1090.

Gangwer, T.E., Goldstein, M. and Pilay, K.K.S., *Radiation effects on Ion Exchange Materials*. Brookhaven National Laboratory BNL 57881 UC70, 1977.

Garcia-Mate, M., et al., *Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash*. Cement and Concrete Research, 2013. **54**: p. 12-20.

Gartner, E., *Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1489-1498.

Glasser, F.P. and L. Zhang, *High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(12): p. 1881-1886.

Gode, G.K. and P.Y. Kuka, *Synthesis of calcium borates from aqueous solutions*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1970. **15**(5): p. 1176.

Gougar, M.L.D., B.E. Scheetz, and D.M. Roy, *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review*. Waste Management, 1996. **16**(4): p. 295-303.

Goulden, J.D.S., *Infra-red spectroscopy of aqueous solutions*. Spectrochimica Acta, 1959. **15**(9): p. 657-671.

Hall, G.R., Streat, M., *Radiation-Induced decomposition of ion-exchange resins – Part I – Anion Exchange resins*, Journal of the Chemical society, 1963 **5**: p.5205-5211.

Hassett, D.J., et al., *Synthesis and characterization of selenate and sulfate-selenate ettringite structure phases*. Materials Research Bulletin, 1990. **25**(11): p. 1347-1354.

Heikal, M., M.S. Morsy, and M.M. Radwan, *Electrical conductivity and phase composition of calcium aluminate cement containing air-cooled and water-cooled slag at 20, 40 and 60°C*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(7): p. 1438-1446.

Helfferich, F., *Ion-Exchange Kinetics.1. III. Experimental Test of the Theory of the Particle-Diffusion controlled Ion Exchange*. The Journal of Physical Chemistry, 1962. **66**(1): p. 39-44.

Ingri, N., *Equilibrium studies of polyanions.8.On first a comparison between equilibria in 0,1 M and equilibrium steps in hydrolysis of boric acid* Acta Chemica Scandinavica, 1962. **16**(2): p. 439.

Isobe, T., et al., *Solid State ¹H and ²⁷Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**: p.320-324.

Kasselouri, V., P.Tsakiridis, *A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(8): p. 18.

Kemp, P.H., *The chemistry of borates: a review*. Borax Consolidated, 1956.

Khan, A.I. and D. O'Hare, *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3191-3198.

Klemm, W.A. and Bhatti, J.I., *Fixation of heavy metals as oxyanion-substituted ettringites*. Portland cement association research and development information, 2002. No. 2431a.

Kumarathasan, G.J. and D.J. MacCarthy, *Oxyanion Substituted Ettringites: Synthesis and Characterization; and their Potential Role In Immobilization of As, B, Cr, Se and V*. Material Research Society Symposium, 1990.

Kuzel, H.J., *Rötungenuntersuchung im system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$* . Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1966. p. 193-200.

Li, J. and J. Wang, *Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **135**: p. 443-448.

Li, J., et al., *Thermochemistry of hydrated calcium borates*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1997. **29**(10): p. 1071-1075.

Lixia, Z., G. Shiyang, and X. Shuping, *Thermochemistry of hydrated lithium monoborates*. Thermochimica Acta, 2004. **419**: p. 105-108.

Malami, C., Philippou, T., Kasselouri, V. and Tsakiridis, P., *A study on the behaviour of a non-expansive sulfoaluminate cement in aggressive media*. World cement, 1996. **27**: p. 7-14.

Marsh, S.F. and Pilay, K.K.S., *Effects of Ionizing Radiation on Modern Ion Exchange Materials*. Los Alamos National Laboratory, LA-12655-MS, 1993.

Matsuo, T., et al., *LiNO_3 addition to prevent hydrogen gas generation from cement-solidified aluminium wastes*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1995. **32**(9): p. 912-920.

Matusinovic, T., Vrbos, N. and Curlin, D., *Lithium-salts in rapid setting high-alumina cement materials*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**(11): p. 2795-2800.

Mehta, P.K. and A. Klein, *Formation of ettringite by hydration of a system containing an anhydrous calcium sulfoaluminate*. Journal of the American Ceramic Society, 1965. **48**(8): p. 435.

Mesbah, A., et al., *Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate*. Cement and Concrete Research, 2012. **42**(8): p. 1157-1165.

Midgley, H.G. and P.B. Rao, *Formation of strätlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to hydration of high alumina cement*. Cement and Concrete Research, 1978. **8**(2): p. 169-172.

Millard, M.J. and K.E. Kurtis, *Effects of lithium nitrate admixture on early-age cement hydration*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(4): p. 500-510.

Moore, A.E. and H.F.W. Taylor, *Crystal structure of ettringite*. Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1970. **B 26**: p. 386.

Mudbhatkal, G.A., Parmeswaran, P.S, Heble, A.S., Pai, B. V.B. and Chatterjee, A.K. *Nonalitic cement from calcium sulphoaluminate clinker - optimisation for high-strength and low-temperature application*. in 8th International Congree on the Chemistry of Cement Proceedings, 1986. Rio de Janeiro - Brazil.

Nayak, M., et al., *Preparation of the layered double hydroxide (LDH) $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, by gel to crystallite conversion and a hydrothermal method, and its conversion to lithium aluminates*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(10): p. 2131-2137.

Newman, S. and W. Jones, *Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**(2): p. 105-115.

Odler, I., *Special Inorganic Cements*, ed. T.a. Francis. 2000, London.

Ogawa, K. and D.M. Roy, *$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism.3.Effect of CaO , NaOH and NaCl* . Cement and Concrete Research, 1982. **12**(2): p. 247-256.

Okushima, M., Kondo, R., Mugurame, H. and Ono, Y., *Development of expansive cement with calcium sulphoaluminate cement clinker*, in 5th International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, 1968. Tokyo - Japan. p. 419-438.

Otroj, S., et al., *The effect of nano-size additives on the electrical conductivity of matrix suspension and properties of self-flowing low-cement high alumina refractory castables*. Ceramics International, 2010. **36**(4): p. 1411-1416.

Papezik, V.S. and C.C.K. Fong, *Howlite and ulexite from the carboniferous gypsum and anhydrite beds in western newfoundland*. Canadian Mineralogy, 1975. **13**: p. 370-376.

Parr, C., Simonin, F., Touzo, B., et al, *The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables*, in TARJ meeting. 2004. Ako, Japan.

Peacor, D.R., P.J. Dunn, and M. Duggan, *Sturmanite, a ferric iron, boron analog of ettringite*. Canadian Mineralogist, 1983. **21**: p. 705-709.

Pera, J. and J. Ambroise, *New applications of calcium sulfoaluminate cement*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(4): p. 671-676.

Perez-Bravo, R., et al., *Alite sulfoaluminate clinker: Rietveld mineralogical and SEM-EDX analysis*. Advances in Cement Research, 2014. p. 10-20.

Peysson, S., J. Pera, and M. Chabannet, *Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(12): p. 2261-2270.

Poellmann, H., et al., *Solid solution of ettringites: Part II: Incorporation of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$* . Cement and Concrete Research, 1993. **23**(2): p. 422-430.

Poeppelmeier, K.R. and S.J. Hwu, *Synthesis of lithium dialuminate by salt imbibition*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(20): p. 3297-3302.

Poeppelmeier, K.R., Chiang, C.K., and Kipp, D.O., *Synthesis of high surface area lithium aluminate ($\alpha\text{-LiAlO}_2$)*. Inorganic Chemistry, 1988. **27**(25): p. 4523-4524.

Pollmann, H., H.J. Kuzel, and R. Wenda, *Compounds with ettringite structure*. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, 1989. **160**(2): p. 133-158.

Quillin, K., *Performance of belite-sulfoaluminate cements*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(9): p. 1341-1349.

Ramachandran, V.S. and M.S. Lowery, *Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement*. Thermochimica Acta, 1992. **195**: p. 373-387.

Reardon, E.J., *Dissociation constants for alkali earth and sodium borate ion-pairs from 10 to 50°C*. Chemical Geology, 1976. **18**(4): p. 309-325.

Reburn, W.T. and W.A. Gale, *The System Lithium Oxide-Boric Oxide-Water*. The Journal of Physical Chemistry, 1955. **59**(1): p. 19-24.

Renaudin, G., *I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayerite, II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFm (aluminates tetracalciques hydratés)*. 1998, Thèse de doctorat. Université Henry Poincaré – Nancy.

Riemann, W.a.W., H.F., *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1970.

Roux, C., *Conditionnement par des liants hydrauliques de concentrats boratés radioactifs: formulation et caractérisation*. 1989, Thèse de doctorat. Université Paris Sud - Orsay.

Rowe, L.M. and G. Atkinson, *The effect of pressure on the formation of alkali-metal borate ion-pairs at 25°C*. Journal of Solution Chemistry, 1990. **19**(2): p. 149-158.

Roy, D.M. and G.M. Idorn, *Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete*. Journal Proceedings, 1982. **79**(6).

Schmitt, E., *Approche performantielle et microstructurale de la durabilité de bétons à base de ciments sulfoalumineux-bélitiques ferriques*. 2014, Thèse de doctorat. Université de la Rochelle.

Scrivener, K.L.a.T., H.F.W. *Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement*. in Calcium Aluminate Cements, 1990, Spon.

Sharp, J.H., C.D. Lawrence, and R. Yang, *Calcium sulfoaluminate cements - low-energy cements, special cements or what?*. Advances in Cement Research, 1999. **11**(1): p. 3-13.

Sherman, N., et al., *Long-term behavior of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(1): p. 113-126.

Smith, D.K., *Cementing*. H.L. Doherty Memorial Fund of AIME. 1987. Society of Petroleum Engineers.

Sposito, G., *The Environmental Chemistry of Aluminum, Second Edition*, ed. T.a. Francis. 1995.

Srinivas, C., et al., *Wet Oxidative Destruction of Spent Ion-exchange Resins Using Hydrogen Peroxide*. 1994. Bhabha Atomic Research Centre.

Sudoh, G., Ohta, T. and Harada, H. *High strength cement in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ system and its application*. in 7th International Congress of the Chemistry of Cement Proceedings, 1980. Paris - France.

Sun, Q., J. Li, and J. Wang, *Effect of borate concentration on solidification of radioactive wastes by different cements*. Nuclear Engineering and Design, 2011. **241**(10): p. 4341-4345.

Sun, Q., J. Li, and J. Wang, *Solidification of borate radioactive resins using sulfoaluminate cement blending with zeolite*. Nuclear Engineering and Design, 2011. **241**(12): p. 5308-5315.

Swyler, K.J., Dodge, C.J., Dayal, R., *Irradiation effects on the storage and disposal of rawaste containing organic Ion-Exchange Media*, Brookhaven National Laboratory, NUREG/CR-3383 DE84 008677, 1983.

Tarasov, K.A., et al., *A time resolved, in-situ X-ray diffraction study of the de-intercalation of anions and lithium cations from $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$)*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(9): p. 1443-1447.

Taylor, H.F.W., *Crystal structures of some double hydroxide minerals*. Mineralogical Magazine, 1973. **39**(304): p. 377-389.

Touboul, M., E. Betourne, and G. Nowogrocki, *Crystal structure and dehydration process of $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Journal of Solid State Chemistry, 1995. **115**(2): p. 549-553.

Tremillon, B., *Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des résines échangeuses d'ions*. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie, 1968. **236**(1): p. 472-498.

Ukrainczyk, N., N. Vrbos, et al, *Influence of metal chloride salts on calcium aluminate cement hydration*. Advances in Cement Research, 2012. p. 249-262.

Valkiainen, M., U. Vuorinen, and P. Uotila, *The Interaction of Bituminized Ion-Exchange Resins With Different Leachants*. MRS Online Proceedings Library, 1984. **44**.

Van Loon, L.R., Hummel, W., *The radiolytic and chemical degradation of organic ion exchange resins under alkaline conditions: effect on radionuclide speciation*, PSI, Technical Report 95-08, 1995.

Vanstraten, H.A., B.T.W. Holtkamp, and P.L. Debruyne, *Precipitation from supersaturated aluminate solutions.1.Nucleation and growth of solid-phases at room temperature*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **98**(2): p. 342-362.

Wang, S.L. et al., *Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH*. Applied Clay Science, 2013. **72**: p. 191-195.

Wang, Y., Su, M., Yang, R. and Lui, B. *A quantitative study of paste microstructures and hydration characteristics of sulfoaluminate cement*. in 9th International Congress of the Chemistry of Cement Proceedings, 1992. New Dehli - India.

Weiler, J.E., *Method of and composition for retarding the setting time of portland cement*. 1935.

Wenda, R. and H.J. Kuzel, *incorporation of B^{3+} into calcium aluminate hydrate*. *Fortschritte Der Mineralogie*. **61**(1): p. 217-218.

Winnefeld, F. and B. Lothenbach, *Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling*. *Cement and Concrete Research*, 2010. **40**(8): p. 1239-1247.

Yang, J.-Z., B. Sun, and P.-S. Song, *Thermodynamics of ionic association 1: The standard association constant of the ion pair $Li^+ B(OH)_4^-$* . *Thermochimica Acta*, 2000: p. 69-74.

Zang, H., et al., *Gas-Phase Molecular Recognition: Gas-Phase Crown Ether-Alkali Metal Ion Complexes and Their Reactions with Neutral Crowns*. *Journal of American Chemical Society*, 1991. **113**: p. 7415-7417.

Zhang, L. and F.P. Glasser, *Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h*. *Advances in Cement Research*, 2002. **14**(4): p. 141-155.

Zhang, L., M.Z. Su, and Y.M. Wang, *Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China*. *Advances in Cement Research*, 1999. **11**(1): p. 15-21.

Zhou, Q. and F.P. Glasser, *Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $< 120^\circ\text{C}$* . *Cement and Concrete Research*, 2001. **31**(9): p. 1333-1339.

Zhou, Y., G. Yun, and Y. Ye, *Solidification of spent ion exchange resin using ASC cement*. *Tsinghua Science and Technology*, 2002. **7**(6): p. 636-640.

Zivica, V.a.J., I., *Chemical Resistance of sulfo-aluminate belite cement based materials*. *Building Research Journal*, 1999. **47**: p. 117-134.

ANNEXES

ANNEXE A – Techniques de caractérisation

A.1. SUIVI DE L'HYDRATATION

A.1.1. Microcalorimétrie isotherme (25°C)

Cette technique permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon de pâte de ciment (contenant ou non des résines échangeuses d'ions) en cours d'hydratation et un échantillon inerte, de masse identique, constitué d'une pâte de ciment âgée de plus de six mois. Les essais sont réalisés sur une masse de pâte de ciment de 2,50 g introduite dans un tube en verre juste après le gâchage. Ce tube est lui-même placé dans une cellule métallique hermétiquement fermée et l'ensemble est introduit dans l'appareil. Le calorimètre utilisé est un SETARAM type C80 pour les données du chapitre III et un TAM AIR Instrument pour les données du chapitre IV en mode isotherme à une température de 25°C. Le microcalorimètre ayant besoin d'un temps d'équilibrage de l'ordre d'une heure après la mise en place de l'échantillon dans l'appareil, cela ne permet pas d'étudier des systèmes rapides.

Les données recueillies, i.e. le flux de chaleur en fonction du temps, permettent de mettre en évidence l'accélération ou le retard de l'hydratation.

A.1.2. Calorimétrie semi-adiabatique de Langavant

Cette technique d'analyse permet d'obtenir de bonnes informations sur l'évolution de la chaleur dégagée lors de l'hydratation d'un mortier ou d'un enrobé de résines échangeuses d'ions au cours des premiers jours d'hydratation. La quantité de chaleur s'exprime en joules par gramme de ciment. Cette méthode consiste à introduire une éprouvette de mortier (800 cm³), dès la fin de la gâchée, dans un vase de Dewar afin de déterminer, d'après l'évolution de la température (présence d'un thermocouple), la quantité de chaleur dégagée. Ce vase, en pyrex, est fermé par un bouchon calorifugé afin de permettre une bonne étanchéité. A une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du ciment contenu dans l'éprouvette est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le vase de Dewar et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant depuis l'instant initial, donnée par l'Equation 1 :

$$Q_m = \frac{c_t}{m_c} \theta + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha_c \theta dt \quad \text{Equation 1}$$

Avec : Q_m = la chaleur d'hydratation [J/g]

c_t = la capacité thermique totale (calorimètre + éprouvette) [J/K]

m_c = la masse de ciment que contient l'éprouvette [g]

ϑ = l'échauffement de l'éprouvette [K]

$\alpha_c = a + b\vartheta$, le coefficient de déperdition du calorimètre [J/h.K] avec a et b des constantes dépendantes de l'appareil utilisé

Le même calorimètre est utilisé pour tous les essais afin de faciliter leur comparaison et les acquisitions sont réalisées à l'aide du logiciel « Metrolog ».

A.2. ANALYSE DU SOLIDE

A.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD doté d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) sur des échantillons préalablement broyés. L'acquisition est réalisée sur une plage allant de $2\theta = 5^\circ$ à $2\theta = 70^\circ$ avec des pas de $0,017^\circ$ et un temps de mesure équivalent à 50 s par pas. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Eva 12.0 (SOCABIM). Avant d'être exploités, ils font l'objet de trois prétraitements :

- la soustraction de la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre ;
- la soustraction du fond continu ;
- un très léger lissage (smooth factor = 0,05).

Afin de ne pas avoir à prendre en compte un léger shift possible en 2θ du diffractomètre, 10 % massique de silicium sont ajoutés aux poudres en tant qu'étalon interne. Les diffractogrammes obtenus sont alors toujours recalés en 2θ par rapport aux raies du silicium, avant d'être analysés et comparés.

A.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) par Synchrotron

Les diffractogrammes ont été acquis sur la ligne « Crystal » du Synchrotron Soleil avec un mode de résolution aux grands angles utilisant deux diffractomètres circulaires équipés d'un analyseur en cristal de ^{21}Si (III).

La poudre est introduite dans un capillaire en verre de 0,3 mm de diamètre, qui est placé dans un spinner pour améliorer la distribution des particules.

La référence utilisée est une poudre de LaB_6 avec une longueur d'onde de 0,726460 Å. Les données ont été recueillies à température ambiante et collectées jusqu'à $2\theta = 60^\circ$ en deux heures environ.

A.2.3. Thermogravimétrie (ATG)

Les thermogrammes ont été acquis sur un appareil Netzsch STA 409 en mode ATG/DSC sous balayage d'azote avec utilisation de creusets en alumine. Le programme de température comporte trois segments : une isotherme de 5 min à 30°C , une montée à 10 K/min entre 30 et 1000°C , et une isotherme de 5 min à 1000°C .

Les thermogrammes sont réalisés sur des échantillons préalablement broyés, de façon à ce que la taille des grains soit inférieure à 100 μm . La prise d'échantillon est de 50 ± 2 mg. Les pertes de masse des principaux hydrates cimentaires présents dans les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux sont indiquées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Pertes de masses des principales phases hydratées présentes dans les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux (Berger 2009)

	Début ($^\circ\text{C}$)	Perte(s) de masse principale(s) ($^\circ\text{C}$)	Zone de perte de masse maximale ($^\circ\text{C}$)	Fin ($^\circ\text{C}$)
$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\check{\text{S}} \cdot \text{H}_{32}$	40-50	127	95-160	220
CAH_{10}	37	110-170	/	280
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\check{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$	30-40	85, 129, 192, 292	170-210	300
C_2ASH_8	/	131, 181, 226	/	/
AH_3	190	255	233-277	310
C-S-H	/	100-150	/	/

A.2.4. RMN du solide : ^7Li , ^{11}B et ^{27}Al

Les spectres RMN ont été enregistrés à une fréquence de Larmor de 256,7 MHz sur un spectromètre Bruker Avance III 800 MHz (champ magnétique de 18,8 Tesla). Les spectres sont constitués de la somme de 128 relaxations libres pour le bore et l'aluminium et de 7 pour le lithium, avec une longueur de pulse initiale à 1 μs et un temps de relaxation de 5 secondes. Au cours de l'analyse, les échantillons sont placés dans une sonde de 3,2 mm de diamètre en zircone. La fréquence de rotation a été fixée à 20 kHz.

Le spectromètre a été calibré à l'aide de chlorure de lithium LiCl pour le ^7Li , de borohydride de sodium NaBH_4 pour le ^{11}B , et d'une solution d' $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ pour le ^{27}Al .

A.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A.2.5.1. Préparation des sections polies

- Imprégnation sous vide dans une résine époxy

L'échantillon, de quelques millimètres, est placé dans un moule en téflon, face plate en bas. Un mélange entre la résine époxy et le durcisseur (1/10 par rapport à la masse de résine époxy) est effectué puis versé sur l'échantillon. Le moule est ensuite placé dans une enceinte sous vide pendant 20 minutes afin d'éliminer les bulles d'air. Cette étape est répétée trois fois. Une fois la résine prise, l'échantillon peut alors être poli afin d'obtenir une surface sans rayure ni déformation.

- Polissage

La préparation mécanique est divisée en deux étapes : le prépolissage et le polissage avec un appareil Mecatech 234 Presi TI10.

L'objectif du prépolissage est d'obtenir une surface plane avec un minimum de dommages pouvant être éliminés facilement et le plus rapidement possible lors du polissage. Pour cela on utilise dans un premier temps un papier SiC d'une dureté HV de P600, P1200 et P4000.

Le polissage, permettant d'éliminer les dommages introduits aux étapes précédentes, est ensuite effectué par étapes successives à l'aide de particules abrasives de plus en plus fines. Pour cela, on emploie des pâtes diamantées de finesse 3, 1 et 0,25 μm . Un nettoyage à l'acétone est ensuite réalisé afin d'éliminer les résidus de la pâte diamantée. Pour vérifier que la surface de la section polie est bien lisse, c'est-à-dire sans rayures ni déformations, les échantillons sont observés au microscope optique. Les différentes étapes sont répertoriées dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Récapitulatif des différentes étapes de polissage d'une section polie

N° Etape	1	2	3	4	5	6
Support	Papier abrasif NAC	Papier abrasif NAC	Papier abrasif NAC	PAD-MAG STA	PAD-MAG STA	PAD-MAG STA
Abrasif	Type M : SiC	Type M : SiC	Type M : SiC	Diamant	Diamant	Diamant
Type d'abrasif	Sur support	Sur support	Sur support	Pate diamantée	Pate diamantée	Pate diamantée
Produit	-	-	-	DE/SY	DE/SY	DE/SY
Granulométrie	P 600	P 1200	P 2400	3 µm	1 µm	0.25 µm
Débit abrasif				0,5mL / 60 sec	0,5mL / 60 sec	0,5mL / 60 sec
Lubrifiant				LA	LA	LA
Débit lubrifiant	Continu	Continu	Continu	0,1 mL / 10 sec	0,1 mL / 10 sec	0,1 mL / 10 sec
Force	Indiv : 2,5 daN	Indiv : 3,0 daN	Indiv : 3,0 daN	Indiv : 2,0 daN	Indiv : 2,0 daN	Indiv : 2,0 daN
Vitesse plateau	150 tr / min (Horaire)	150 tr / min (Horaire)	150 tr / min (Horaire)	100 tr / min (Horaire)	100 tr / min (Horaire)	100 tr / min (Horaire)
Vitesse tête	135tr / min	135tr / min	135tr / min	60tr / min	60tr / min	60tr / min
Temps	Mise à niveau	90 sec	90 sec	6 min	3 min	90 sec

- Métallisation

Les échantillons sont ensuite métallisés afin de le rendre conducteur. La métallisation a été effectuée au carbone (utilisation de crayon de carbone) par un protocole de 3 impulsions de 1 s avant 15 s de repos entre chaque impulsion avec un appareil Quorum Q150 TE.

A.2.5.2. Préparation des fractures

Les échantillons, de taille millimétrique à centimétrique, ont été prélevés en cassant délicatement les pâtes de ciment à l'aide d'un marteau. Les fractures doivent être aussi planes que possible pour faciliter les observations. Celui-ci est alors collé sur un plot métallique, puis métallisé de la même manière que pour une section polie. Toutefois, de la laque d'argent est ajoutée pour créer un contact entre le plot et l'échantillon.

A.2.5.3. Acquisition et analyse des images

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées avec un appareil FEI Inspect S50 en mode « high vacuum » et une tension de 15 kV. Le microscope est équipé de deux détecteurs pour les analyses en mode « high vacuum » :

- ETD : détecteur d'électrons secondaires. Ces électrons sont de faible énergie, et donnent des informations sur la surface de l'échantillon (topologie de surface). Ce détecteur est utilisé pour les analyses de fractures d'échantillons.

- BSED : détecteur d'électrons rétrodiffusés, électrons plus énergétiques. La rétrodiffusion est plus efficace lorsque le numéro atomique Z de l'élément avec lequel les électrons incidents interagissent augmente. Ce détecteur fournit ainsi un contraste chimique. Il est utilisé pour les analyses de sections polies.

A.3. ANALYSE DE SOLUTIONS

A.3.1. pH-métrie

Les mesures de pH ont été effectuées en utilisant une électrode haute alcalinité Metrohm Unitrode pH Electrolyte 3 mol/L de KCl pH 0-14 T 0-100°C calibré en utilisant deux tampons pH IUPAC: $10,1012 \pm 0,010$ (25°C) et $12,45 \pm 0,05$ (25°C).

A.3.2. Analyse chimique par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES)

Les compositions chimiques des solutions étudiées sont analysées par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES) sur un appareil Vista Pro Varian, où les gammes d'étalonnage ont pris en compte l'effet de matrice. De plus, un échantillon de concentration connue est analysé après chaque 10 échantillons analysés, afin de s'assurer de l'absence de dérive lors d'une longue série de mesures.

Les solutions sont diluées avant analyse pour amener les concentrations mesurées dans la gamme d'étalonnage (de 0 à 20 mg/L). Les éléments analysés sont : l'aluminium, le calcium, le soufre, le lithium, le bore, le sodium, le silicium et le potassium. L'erreur analytique est de $\pm 5 \%$.

A.4. SUIVI DES EPROUVETTES NORMALISEES

A.4.1. Résistances mécaniques

Les résistances en compression sont mesurées sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ à l'aide d'une presse hydraulique 3R telle que décrite dans la norme EN 196-1. Les éprouvettes subissent d'abord un test de flexion trois points (surface de contact de $4,3 \text{ cm}^2$, vitesse de montée en charge de 3 kN/min) qui casse les éprouvettes en deux parties. Chaque morceau subit ensuite un test de compression (surface de contact de 4 cm^2 , vitesse de montée en

charge de 2,4 kN/s). Six mesures de résistance en compression sont réalisées à chaque échéance et pour chaque formulation, sur des séries de trois éprouvettes identiques.

A.4.2. Variations pondérales et dimensionnelles

Les mesures se font sur des séries de trois éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ équipées de plots métalliques. Les variations de masse sont suivies à l'aide d'une balance de laboratoire précise au centième de gramme. Les variations de longueur sont mesurées manuellement, à échéances fixes, à l'aide d'un comparateur dont le zéro est défini par une tige métallique de 160 mm.

ANNEXE B – Base de données chess_especes_boratees_lithiees - extrait concernant les espèces ajoutées

Dans le cadre de cette étude, des espèces ont été ajoutées à la base de données chess_especes_boratees préalablement établie par Champenois (Champenois 2012).

B.1. Espèces aqueuses

LiSO₄[-] {
composition = 1 Li[+], 1 SO₄[2-]
logK = 0.77(25),
radius = 2e-10
}

LiB(OH)₄(aq) {
composition = -1 H[+], 1 B(OH)₃(aq), 1 H₂O, 1 Li[+]
logK = -6.93(25),
radius = 1.5e-10

B.2. Espèces minérales

Li₂CO₃ {
composition = 2 Li[+], 1 HCO₃[-], -1 H[+]
logK = -7.875(25),
vol.weight = 2110 kg/m³
}

Li₂SO₄.H₂O {
composition = 2 Li[+], 1 SO₄[2-], 1 H₂O
logK = 0.0438(25), 0.1305(45)
vol.weight = 2060 kg/m³
}

LiAl₂(OH)₇.2H₂O {
composition = 2 Al[3+], 9 H₂O, 1 Li[+], -7 H[+]
logK = -24.34(25),
vol.weight = 3000 kg/m³
}

Li₂B₄O₇.3H₂O {
composition = 2 Li[+], 4 B(OH)₃(aq), -2 H₂O, -2 H[+]
logK = -11.145(25),
vol.weight = 3000 kg/m³


```

}
LiBO2.8H2O {
  composition = 1 Li[+], 1 B(OH)3(aq), 7 H2O, -1 H[+]
  logK = -6.775(25),
  vol.weight = 3000 kg/m3
}

```

B.3. Phase cimentaire

```

ULi-Phase {
  composition = 4.0 Ca[2+], 1.8 Al[3+], 2 SO4[2-], 2.8 Li[+], 16.5 H2O, -12.2 H[+]
  logK = -77.35(25),
  vol.weight = 1950 kg/m3
}

```

B.4. Matière organique

```

REI {
  composition = unknown
  site >REI-B(OH)4 {
    exch.cap. = 3.2 mmol/m2
  }
  # capacité d'échange = 3.2 mmol/g de resines sèches
}

```

B.5. Sites de surfaces

```

>REI-(OH) {
  composition = 1 >REI-B(OH)4, -1 B(OH)3(aq)
  logK = -5.40(25)
}

>REI-(SO4) {
  composition = 2 >REI-B(OH)4, 1 SO4[2-], 2 H[+], -2 B(OH)3(aq), -2 H2O
  logK = 20.5(25)
}

>REI-(AlO2) {
  composition = 1 >REI-B(OH)4, 1 Al[3+], 1 H2O, -3 H[+], -1 B(OH)3(aq)
  logK = -14.5(25)
}

```