

Thèse

Soutenue publiquement le 3 juillet 2020 à

L'Université de Lille – Faculté des Sciences et Technologies

Par

Matthieu DE CAMPOS

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Filière : Molécule et Matière condensée

Ecole doctorale : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Valorisation de matière faiblement radioactive comme réactif dans la synthèse de matrices cimentaires

Rapporteurs	Dr. Sylvie DELPECH	Université Paris Saclay, IJCLab
	Pr. Martin CYR	INSA Toulouse, Lmdc
Président du jury	Pr. Frédéric SKOCZYLAS	Centrale Lille Institut
Examineurs	Dr. Céline CAU-DIT-COUMES	CEA Marcoule
	Dr. Pierre HENOCQ	ANDRA
Invité	M. Justo GARCIA	Orano
Directrice de thèse	Pr. Catherine DAVY	Centrale Lille Institut
Co-directrice de thèse	Pr. Murielle RIVENET	Centrale Lille Institut

Thèse réalisée à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) – CNRS UMR 8181 – au sein du Laboratoire de Recherche Commun « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium » (LR4CU)

‘Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.’

Marie CURIE

Physicienne, Scientifique (1867 - 1934)

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été pour moi, une véritable aventure humaine. Ainsi j'aimerais dans ces quelques lignes remercier l'ensemble des personnes qui ont pu m'accompagner, ou encore m'aider tout au long de ce parcours.

Tout d'abord, je souhaite remercier Sylvie Delpech et Martin Cyr qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, ainsi que Céline Cau-dit-Coumes, Pierre Henocq et Frédéric Skoczylas pour avoir pris part à ce jury de thèse. Je les remercie pour les discussions lors de la soutenance de thèse, cela a permis de mettre en avant les perspectives de recherches futures, ainsi que les interrogations amenées par ce travail.

Je tiens également à remercier Justo Garcia qui a participé à l'encadrement « côté industriel » de ces travaux de thèse. Les travaux aux cours de cette thèse ont ainsi pu être menés sans oublier l'aspect applicatif.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude envers mon équipe encadrante. Premièrement, je remercie grandement ma directrice de thèse, Catherine Davy, pour son implication dans le côté Génie Civil de mon sujet de thèse, sa bonne humeur, ses nombreuses idées (quelles soient bonnes ou mauvaises, c'est le but de la recherche), sa disponibilité malgré son emploi du temps souvent très chargé, et pour avoir pu me motiver à dépasser mes limites. Ensuite, je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse, Murielle Rivenet, pour son implication dans le côté chimie des matériaux de mon sujet de thèse, sa bonne humeur et les nombreuses discussions qui nous ont permis d'appréhender la complexité du sujet. Enfin, je souhaite souligner leur implication sans faille dans le suivi à distance de mes travaux et de la rédaction de mon manuscrit, malgré la crise sanitaire du Covid-19. Merci à toutes les deux !

Je remercie Orano et l'Université de Lille pour le financement de ma thèse, ainsi que l'accompagnement du Laboratoire de Recherche Commun « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium » (LR4CU).

Je remercie l'ensemble des membres de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) qui ont participé de près ou de loin à mes travaux de thèse, notamment les membres de l'axe chimie du solide (CS) et du Laboratoire de Recherche Commun « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium » (LR4CU). Je souhaite également remercier les membres du laboratoire de Génie Civil de Centrale Lille Institut, pour leur accueil et les discussions lors de mes essais mécaniques.

Je pense particulièrement à l'ensemble des personnels techniques et administratifs, qui assurent le bon fonctionnement des laboratoires et des analyses quotidiennes. Je remercie ainsi Nora Djelal, Laurence Burylo, Philippe Devaux, Thierry Dubois et Véronique Alaimo.

Je ne pourrais oublier de mentionner mes collègues de bureau, thésards, docteurs ou encore stagiaires que j'ai pu côtoyer pendant ces trois excellentes années de thèse. Je les remercie pour les nombreux bons moments de convivialité. Je remercie particulièrement : Florian J., Artem, Paul-Henri, Martin, William, Victor, Ala, Florent, Sandy, Takwa, Chuanrui, Nicolas, Etienne, Alexandre, François, Marine, Margot, Sarah, Maxime, Bastien, Maeva, Eléonora, Florian V., Raynald, Aurélien, Clive... Cela fait un nombre important de personnes formidables que j'ai eu le privilège de rencontrer pendant ma thèse. J'espère n'oublier personne dans ces quelques lignes.

J'aimerais remercier mes proches qui n'ont cessé de m'encourager, et de me soutenir depuis toujours, notamment mes parents et mes grands-parents. Enfin, je ne pourrais conclure ces remerciements sans remercier ma femme, Charlotte, tu me combles chaque jour à tes côtés. Tu as eu le courage de me supporter dans les bons et les mauvais moments durant cette aventure. Tu m'as permis de tenir bon grâce à ta bonne humeur et ton merveilleux sourire. Je tiens également à souligner ta patience sans faille durant le confinement, qui plus est avec ma période de rédaction, le plus dur est passé, maintenant, le bonheur nous attend. Sans toi, cette aventure n'aurait pu être possible, je t'aime !

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	9
I. Contexte industriel et scientifique	11
I.1. Notion de rayonnements ionisants	12
I.2. Origine de l'uranium appauvri (Uapp)	13
I.3. Problématique de l'uranium appauvri	14
I.4. Matériaux de blindage	16
II. Les matrices cimentaires	20
II.1. Formulation des matrices cimentaires	20
II.2. Les matériaux au ciment Portland	21
II.3. La matrice cimentaire phospho-magnésienne	28
II.4. Autres types de ciments	36
III. Métaux lourds, déchets nucléaires et Uranium en matrices cimentaires	37
III.1. Matrices Portland pour l'encapsulation de métaux lourds et déchets nucléaires autres que l'uranium	37
III.2. Ciment phospho-magnésien pour l'encapsulation de métaux lourds et déchets nucléaires autres que l'uranium	39
III.3. Stabilisation de l'Uranium en matrice cimentaire	45
III.4. Matrices cimentaires de blindage à l'uranium appauvri	48
IV. Bilan et orientations d'étude	54
IV.1. Bilan	54
IV.2. Orientations d'étude	55
Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales	59
I. Matériaux	62
I.1. L'uranium appauvri	62
I.2. Composants des matrices phospho-magnésiennes	65
I.3. Composants des matrices Portland	66
I.4. Les additifs minéraux	68
I.5. Choix d'un analogue non radioactif pour les essais à grande échelle	70
II. Méthodologies expérimentales	71

Table des matières

II.1. Méthodes de malaxage	72
II.2. Méthodes de caractérisation à l'état frais et à l'état durci des matrices cimentaires	72
II.3. Miniaturisation des essais mécaniques	76
II.4. Protocole d'essais en température : Cas du système NUHOMS®	83
II.5. Simulation des propriétés de blindage des matrices cimentaires	84
Chapitre III : Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien	87
I. Introduction : les ciments phospho-magnésiens	89
I.1. Qu'est-ce qu'un ciment phospho-magnésien ?	89
I.2. Formation du ciment phospho-magnésien	90
I.3. Mécanismes réactionnels proposés par la littérature	91
II. Réactivité chimique de l'uranium dans la matrice phospho-magnésienne : étude expérimentale préliminaire	92
II.1. Réactivité chimique de l'uranium	93
II.2. Choix de la forme chimique de l'uranium appauvri la plus adaptée aux ciments MKP	94
III. Incorporation d'uranium appauvri en matrice MKP stœchiométrique	95
III.1. Compréhension du gonflement de la matrice stœchiométrique (Mg/P=1 ; E/C=0,51)	96
III.2. Inhibition du gonflement au moyen d'additions minérales	102
IV. Optimisation et caractérisation à l'état durci des matrices MKP avec additions minérales	119
IV.1. Performances mécaniques	119
IV.2. Stabilité dimensionnelle	121
IV.3. Caractérisation microstructurale	124
IV.4. Performances en blindage des pâtes MKP à l' U_3O_8	127
IV.5. Comportement en température des ciments phospho-magnésiens	129
V. Conclusions sur la matrice phosphomagnésienne avec U_3O_8	134
Chapitre IV : Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland	137
I. Choix des formulations	139
I.1. Méthode suivie	140
I.2. Evolution du squelette granulaire	141
II. Caractérisations des propriétés mécaniques	144
II.1. Intégration d' U_3O_8 en supplément de formulation	145
II.2. Incorporation par substitution volumique des parties fines du sable normalisé	151
II.3. Formulations retenues	153

Table des matières

III. Caractérisation approfondie à l'état durci	153
III.1. Evaluation du retrait des mortiers	153
III.2. Caractérisation microstructurale	155
IV. Performances en blindage des mortiers d'U₃O₈ au ciment Portland	162
V. Performances en température des mortiers de blindage au ciment Portland	165
V.1. Résistance des échantillons à la petite échelle	166
V.2. Comparaison inter-échelle dans le cas des cendres volantes	168
VI. Mise au point de mortiers de blindage avec granules d'U₃O₈	172
VI.1. Paramètres influençant la distribution granulométrique des granules	173
VI.2. Caractérisation mécanique des granules seules	174
VI.3. Transposition aux granules d'U ₃ O ₈	175
VI.4. Conclusions sur l'utilisation de granules	178
VII. Conclusions sur la matrice au ciment Portland à l'U₃O₈	179
Chapitre V : Performances et stabilité des matrices cimentaires à l'uranium appauvri	181
I. Comparaison des performances mécaniques et de blindage des matrices cimentaires	183
I.1. Comparaison des résistances en compression	183
I.2. Comparaison des résistances en température	184
I.3. Comparaison des propriétés de blindage aux rayonnements ionisants	185
II. Stabilité des matrices cimentaires	191
II.1. Interactions entre uranium appauvri/matrice cimentaire lors d'essais accélérés (pression et température)	191
II.2. Lixiviation des matrices cimentaires	199
III. Conclusion du chapitre	208
Conclusion et perspectives	211
Références bibliographiques	219
Liste des annexes	233
Annexe I-1 : Amont du cycle de l'uranium	235
Annexe I-2 : Compléments sur le squelette granulaire des mortiers et bétons	237
Annexe I-3 : Compléments sur la pâte de ciment Portland	245
Annexe I-4 : Ciments résistants en température	251

Table des matières

Annexe II-1 : Méthodes de caractérisations physiques	254
Annexe II-2 : Méthodes de caractérisations chimiques	256
Annexe II-3 : Mesure du temps de prise au prisomètre Vicat	258
Annexe II-4 : Essais mécaniques miniaturisés	259
Annexe II-5 : Description des systèmes d'entreposage de combustible usé NUHOMS®	266
Annexe II-6 : Mise en forme des poudres par granulation humide	269
Annexe III-1 : Calculs théoriques pour l'incorporation de l'uranium appauvri	276
Annexe III-2 : Analyses infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) du gonflement des matrices MKP	280
Annexe III-3 : Etude des performances mécaniques des matrices MKP	283
Annexe IV-1 : Optimisation de la formulation des mortiers au ciment Portland	288
Annexe IV-2 : Calculs de compositions massiques des mortiers à l'U_3O_8	292
Annexe IV-3 : Etude de la réactivité des fines en présence d'un ciment Portland	295
Annexe IV-4 : Notion d'empilement granulaire	300
Annexe V-1 : Compléments aux essais de stabilité de l'uranium appauvri en eaux cimentaires	301
Annexe V-2 : Diffractogrammes de la réactivité de l'uranium dans les eaux cimentaires	305

Introduction générale

Le cycle électronucléaire français est composé de nombreuses étapes qui vont du traitement des minerais uranifères et de leur concentration en uranium 235 (^{235}U) jusqu'au recyclage du combustible usé. Les centrales nucléaires françaises sont essentiellement composées de réacteurs à eau pressurisée (R.E.P.). Le combustible utilisé dans ces centrales est composé d'oxyde d'uranium UO_2 gainé dans des tubes appelés « crayons » en Zircalloy (alliage à base de zirconium). L'assemblage de ces crayons forme un assemblage de combustible.

Ces centrales nucléaires mettent à profit la fission des atomes ^{235}U . Cette fission produit de la chaleur qui chauffe l'eau du circuit primaire maintenue sous pression ($P = 155$ bars) et à une température de plus de 300°C . L'échange de chaleur permet de former de la vapeur d'eau dans le circuit secondaire. La vapeur ainsi produite actionne alors une turbine électromotrice et un alternateur permettant de transformer l'énergie thermique en énergie électrique (Figure 1).

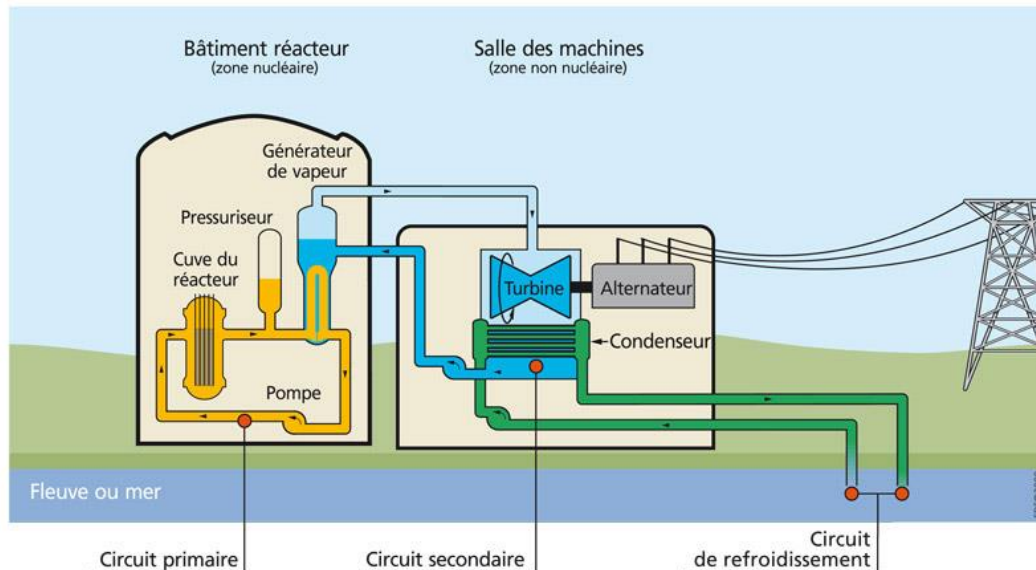


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire sans aéroréfrigérant (source : IRSN)

L'uranium est présent sur Terre sous la forme de différents isotopes se différenciant par le nombre de neutrons. Les trois principaux isotopes de l'uranium sont l'uranium 238 (^{238}U), l'uranium 235 (^{235}U) et l'uranium 234 (^{234}U), présents en proportions différentes. Leur







abondance est respectivement d'environ 99,274%, 0,720% et 0,006%. Seul l' ^{235}U est fissile. Pour permettre une utilisation du combustible dans les réacteurs, la teneur en ^{235}U doit être augmentée à 3-4%. L'étape d'enrichissement s'effectue par ultra-centrifugation. Elle consiste en une séparation en phase gaz des différents isotopes de l'uranium sous forme d' UF_6 . La séparation isotopique produit un flux d' UF_6 enrichi en ^{235}U et un flux d' UF_6 appauvri en ^{235}U . L'uranium appauvri (Uapp) se compose majoritairement d' ^{238}U , qui est deux à quatre fois moins radioactif que l'uranium naturel, selon que l'on prend en compte les premiers descendants ou non. A la fin 2018, le stock français d'Uapp atteignait 318 000 tonnes de métal lourd.

La quantité d'Uapp entreposée sur les sites industriels est bien supérieure aux besoins à court et moyen terme de l'industrie du nucléaire. Pourtant, cette matière présente (en attente du déploiement de réacteurs de quatrième génération où il est utile), un potentiel de valorisation énergétique très important. Cette problématique, qui concerne l'ensemble des pays fournisseurs de services d'enrichissement, a conduit l'Agence pour l'énergie nucléaire de l'OCDE et l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) à proposer des voies de valorisation de l'Uapp. A la demande d'Orano, cette thèse s'intéresse plus particulièrement à la formulation de matrices cimentaires incluant de l'uranium appauvri comme matériau de blindage contre les rayonnements ionisants émis par les déchets moyennement et hautement radioactifs.

L'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) qualifie de déchet radioactif « toute matière, sans aucune utilisation, qui contient des radionucléides à des concentrations supérieures aux valeurs jugées admissibles ». Les nombreuses étapes du cycle du combustible français produisent des déchets nucléaires. La plupart proviennent des usines de fabrication, des centrales nucléaires et des usines de retraitement. Les déchets proviennent également du démantèlement des réacteurs d'anciennes générations et des opérations de maintenance.

Les sous-produits et déchets générés sont classés selon leur degré de radioactivité et la durée de vie des radionucléides : vie courte quand elle est inférieure à 30 ans ; vie longue dans le cas contraire. Le degré de radioactivité est décrit en lien avec la durée de vie des radionucléides, suivant quatre catégories de déchets : Très faible activité (TFA) ; Faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) ; Faible activité à vie longue (FA-VL) ; Moyenne activité à vie longue (MA-VL) ; Haute activité à vie longue (HA-VL) (Tableau 1).

Tableau 1 : Différentes catégories de déchets radioactifs et solutions de gestion associées (Source : ANDRA)

Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	 Gestion par décroissance radioactive	 Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)

Les déchets de haute activité (HA) sont constitués des éléments chimiques hautement radioactifs provenant de la dissolution des combustibles usés. Ils représentent le plus petit volume de déchets, tandis que les déchets de très faible activités (TFA) et de Faible et Moyenne Activité (FMA) représentent 90% du volume total de déchets produits (Figure 2).

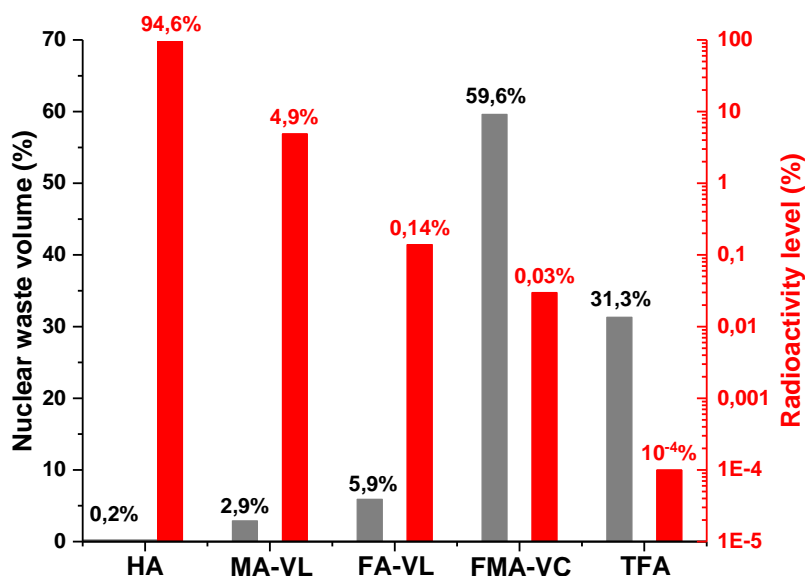


Figure 2 : Mise en relation du volume et du niveau de radioactivité selon le type de déchet nucléaire (Source : ANDRA)

Les déchets faiblement et moyennement radioactifs à vie courte (FMA-VC) proviennent, en grande partie, des centrales nucléaires et de l'usine de retraitement de La Hague. Le démantèlement de l'industrie nucléaire entraîne la production de la plus grande partie des déchets de très faible activité (Figure 3). Chaque type de déchet bénéficie d'une solution

adaptée. Les TFA et FMA-VC sont stockés en surface, contrairement aux MA-VL et HA-VL dont le stockage est envisagé en profondeur.

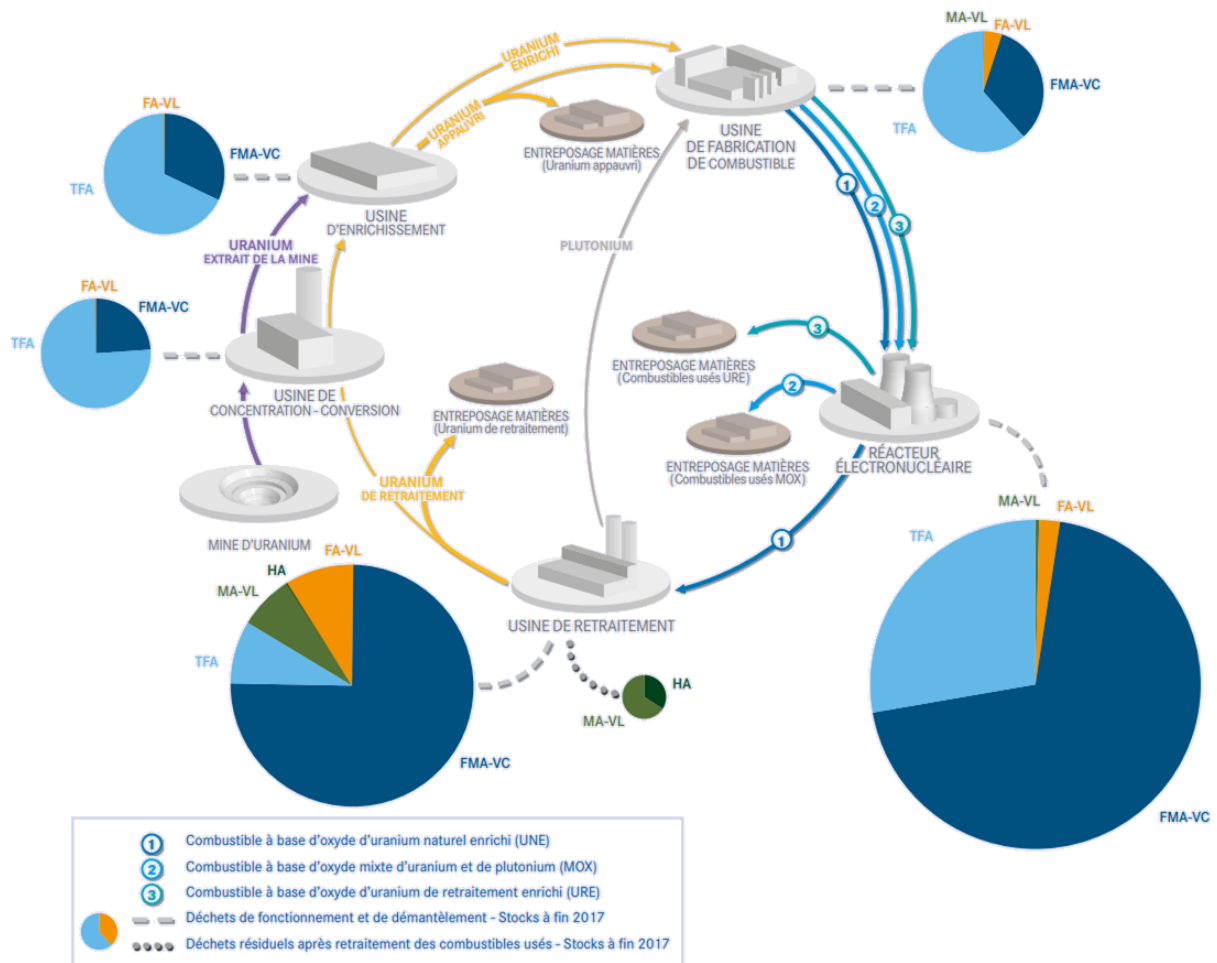


Figure 3 : Cycle du combustible nucléaire incorporant la production de déchets (Source : Inventaire national essentiels 2019, ANDRA)

Les installations de surface consistent en des cellules creusées dans de l'argile, qui est composée de minéraux appartenant à la famille des alumino-silicates. L'argile est formée de l'assemblage de feuillets qui s'organisent en une structure bidimensionnelle. Elle a la capacité de fixer une grande variété d'éléments chimiques et a été choisie pour sa capacité à ralentir la diffusion des radionucléides en cas de dispersion. Dans ce type d'installation, les déchets sont isolés de l'environnement par trois barrières : une membrane synthétique recouvrant les parois intérieures de la cellule, une couche d'argile sous et sur les côtés des cellules et enfin une couche supérieure d'argile pour éviter toute agression extérieure. L'ensemble de cette installation est monitoré. Les eaux de ruissèlement sont également collectées et analysées grâce à un système de collecte des eaux d'infiltration (Figure 4).

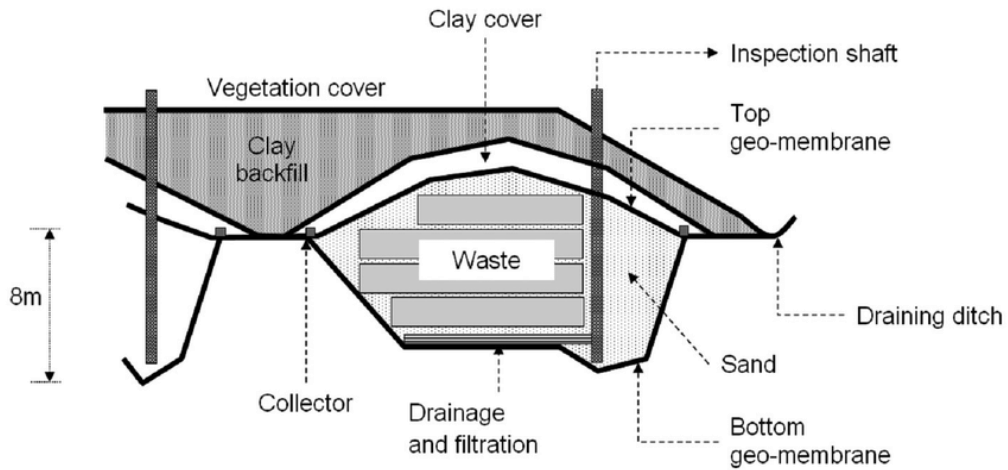


Figure 4 : Coupe schématique d'un centre de stockage de surface. (Source : Andra. Synthesis Report Foreword. 2009)

Le stockage profond est à l'étude dans le cadre du projet Cigéo. La date de mise en service de ce centre de stockage est envisagée en 2030. L'aire de stockage, destinée aux déchets de moyenne et haute activité à vie longue (MA et HA VL), est située à 500 mètres sous la surface de la terre, au sein d'une couche de roche argileuse (Figure 5). Cette zone a été choisie pour sa stabilité géologique et pour les propriétés de la roche argileuse, dont la présence limitera la diffusion des radionucléides vers la géosphère sur le long terme. Ce projet est actuellement basé sur un principe de réversibilité : pendant 100 ans, les déchets doivent pouvoir être récupérés au cas où d'autres solutions de gestion seraient identifiées.

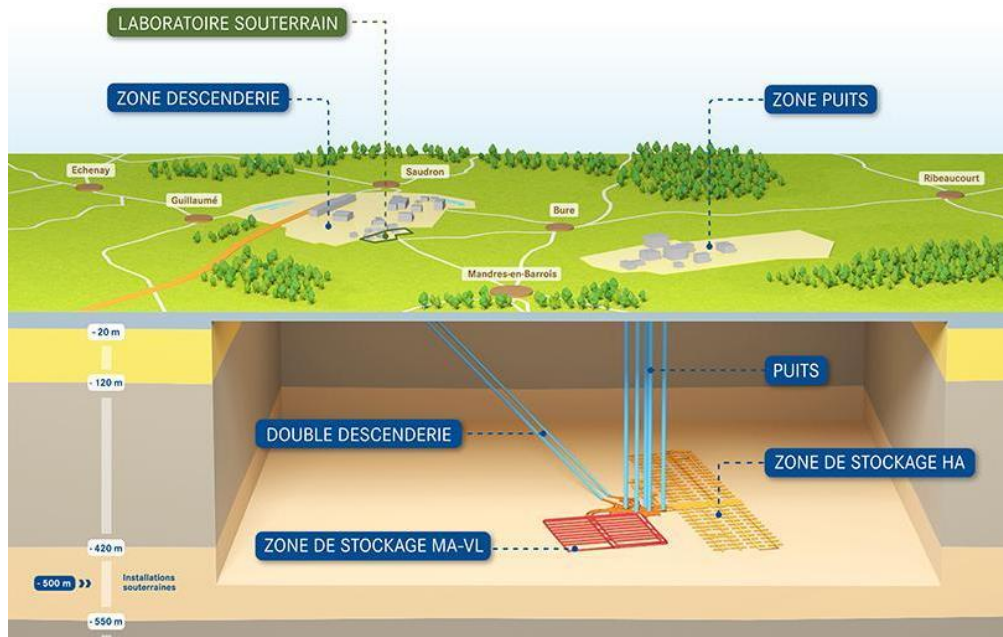


Figure 5 : Schématisation du stockage profond "Projet Cigéo" (Source : Cigéo)

Les matériaux cimentaires occupent une place importante dans le stockage et l'entreposage des déchets radioactifs. En effet, ils jouent à la fois le rôle de barrière aux radionucléides présents, mais également de protection aux agressions extérieures. Ces matériaux font partie intégrante du projet Cigéo. Ils y sont utilisés en majorité sous forme de bétons, comme matériaux de structure (voussoirs, éléments préfabriqués, etc.) et comme matériaux d'encapsulation et de blocage des déchets. Un béton est constitué d'un squelette granulaire (sable et gravier de distribution granulométrique optimisée), rendu cohésif par une pâte de ciment durcie.

Les matériaux cimentaires sont également importants dans les infrastructures nucléaires, puisqu'ils jouent le rôle de barrière aux rayonnements ionisants et possèdent un rôle structurel. Ces rayonnements ionisants sont caractérisés par leur énergie, et ils peuvent être arrêtés par différents types de matériaux.

Les propriétés de blindage aux rayonnements des matériaux cimentaires peuvent être améliorées en utilisant des composés chimiques incorporant des atomes de numéro atomique élevé, ou possédant une masse volumique élevée, et nécessitant donc de plus faibles épaisseurs que les matériaux usuels pour une protection équivalente aux rayonnements. C'est dans ce contexte que la valorisation de l'uranium appauvri a été suggérée. Son intégration dans les matériaux cimentaires permettrait d'améliorer les propriétés de blindage, à la fois grâce à son numéro atomique élevé, et à sa masse volumique importante. L'intégration dans un matériau cimentaire devra faire l'objet d'un compromis entre l'augmentation de la masse volumique (à limiter pour permettre la manutention) et la radioactivité globale des matériaux (pour permettre une utilisation sans risque vis-à-vis de la radioprotection), tout en permettant un blindage amélioré par rapport aux solutions actuelles.

A l'heure actuelle, de nombreuses questions concrètes restent en suspens. Il s'agit notamment de la forme chimique de l'uranium appauvri à utiliser, qui ne doit pas présenter des risques de fuites en présence des ciments, de son taux d'incorporation, de son impact sur les performances à l'état frais et durci des matériaux cimentaires, et enfin de ses bénéfices sur les capacités de blindage de ces matériaux.

Cette thèse a pour objectif de répondre aux différentes questions posées par l'incorporation d'uranium appauvri dans la synthèse de matrices cimentaires. Elle fait suite à un travail de recherche préliminaire de Master 2. Ce travail avait pour but d'incorporer chimiquement l'uranium appauvri dans une matrice cimentaire phospho-magnésienne. Dans ce cadre, différentes formes chimiques de l'uranium appauvri (U_{app}) avaient été évaluées (U_3O_8 ,

UO₄.4H₂O et UO₃ amorphe). Dans la thèse, le choix s'est porté sur la matrice phospho-magnésienne, qui a un potentiel d'intégration physico-chimique de l'uranium, puis sur une matrice au ciment Portland, qui bénéficie de meilleures performances dans différents environnements (séchage, température, milieux agressifs chimiquement, etc.). Par ailleurs, la masse volumique d'une matrice phospho-magnésienne, utilisée sous forme de pâte, est plus faible que celle d'une matrice Portland, utilisée sous forme de mortier ou de béton. Comparativement à un béton, un mortier dispose d'un squelette granulaire rendu cohésif par une pâte de ciment, mais il utilise uniquement du sable (grains inférieurs à quelques mm de diamètre).

Le premier chapitre du manuscrit est consacré à l'état de l'art. Il décrit le contexte de la thèse plus en détail, les principaux types de matrices cimentaires, les différents ciments utilisés, et dresse un bilan des recherches menées sur l'incorporation de l'uranium dans les matériaux cimentaires. Enfin, les différentes orientations d'études envisagés seront présentées.

Le chapitre II décrit les matériaux utilisés ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. Il décrit également les principales méthodologies développées au cours de la thèse. Il s'agit en particulier de la miniaturisation des essais mécaniques, qui a été rendue nécessaire pour utiliser l'Uapp tout en respectant les règlements de radioprotection en vigueur. Une cure thermique a été développée pour permettre une comparaison inter-échelle des diverses formulations, et un protocole d'essai en température a été mis en place pour valider une utilisation industrielle des formulations élaborées, compatible avec la chaleur dégagée par les déchets à encapsuler. Les calculs utilisés pour estimer les propriétés de blindage des matériaux sont présentés, ainsi que les notions de mise en forme des poudres par granulation humide, pour augmenter l'incorporation d'uranium appauvri (en complément de la forme poudreuse d'origine). Le choix d'un analogue non radioactif est également décrit, afin de formuler des matériaux pouvant être caractérisés à plus grande échelle.

La valorisation de l'uranium appauvri en matrice phospho-magnésienne est l'objet du chapitre III. Ce chapitre décrit les paramètres de formulation permettant d'optimiser la quantité d'Uapp intégrée. Le stock d'uranium appauvri en France est sous la forme d'U₃O₈, forme chimique très stable. Dans cette partie, en première approche, il a été décidé d'utiliser l'U₃O₈, dans les plus grandes quantités possibles. L'optimisation passe par l'utilisation de la matrice phospho-magnésienne stœchiométrique (rapport molaire Mg/P = 1). Cependant, elle est caractérisée par une expansion importante. Ce chapitre étudie donc les phénomènes physico-chimiques responsables de cette expansion, et les moyens de son inhibition, afin de développer

une formulation stœchiométrique contenant l'uranium. L'influence de l'incorporation de l' U_3O_8 sur l'avancement de réaction, la stabilité dimensionnelle et la microstructure, les performances de blindage et les performances mécaniques sans et avec traitement thermique sont étudiés.

Le chapitre IV s'intéresse à l'incorporation de l'uranium appauvri (également sous forme d' U_3O_8) dans une matrice cimentaire au ciment Portland (mortier). Son intégration sera étudiée selon trois méthodes, soit en supplément à une formulation optimisée, soit en substitution volumique des parties fines du squelette granulaire, ou via l'utilisation de granules en remplacement de certaines classes granulométriques du squelette granulaire. Comme dans le chapitre III, l'influence de l'incorporation de l' U_3O_8 sur l'avancement de réaction, la stabilité dimensionnelle et la microstructure des mortiers, les performances de blindage et les performances mécaniques sans et avec traitement thermique sont étudiés.

Dans le chapitre III et le chapitre IV, l'ensemble des formulations développées avec U_3O_8 est comparé avec des formulations analogues non radioactives à plus grande échelle, qui ne présentent pas de problématique liée à la radioprotection.

Le chapitre V approfondit l'étude des matrices cimentaires à l' U_{app} . Tout d'abord, il compare les performances mécaniques et les propriétés de blindage aux rayonnements ionisants entre les formulations des matrices phospho-magnésiennes et Portland optimisées dans les chapitres III et IV. Dans un deuxième temps, il décrit les interactions et la stabilité chimique de l' U_{app} dans les matrices cimentaires. La réactivité des différentes formes chimiques de l'uranium appauvri est étudiée dans les eaux cimentaires, puis des essais de lixiviation sont réalisés sur les mortiers au ciment Portland avec U_3O_8 .

Enfin, ce manuscrit se conclura par la mise en avant des résultats marquants et les perspectives de recherche futures.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Plan du chapitre

I. Contexte industriel et scientifique	11
I.1. Notion de rayonnements ionisants	12
I.2. Origine de l'uranium appauvri (Uapp)	13
I.3. Problématique de l'uranium appauvri	14
I.4. Matériaux de blindages	16
II. Les matrices cimentaires	20
II.1. Formulations des matrices cimentaires	20
II.2. Les matériaux au ciment Portland	21
II.3. La matrice cimentaire phospho-magnésienne	28
II.4. Autres types de ciments	36
III. Métaux lourds, déchets nucléaires et Uranium en matrices cimentaires	37
III.1. Matrices Portland pour l'encapsulation de métaux lourds et déchets nucléaires autres que l'uranium	37
III.2. Ciment phospho-magnésien pour l'encapsulation de métaux lourds et déchets nucléaires autres que l'uranium	39
III.3. Stabilisation de l'uranium sous forme oxyde (UO ₃ , UO ₂ et U ₃ O ₈)	45
III.4. Matrices cimentaires de blindage à l'uranium appauvri	48
IV. Bilan et orientations d'étude	54
V.1. Bilan	54
V.2. Orientations d'études	56

Annexes du chapitre

Annexe I-1	Amont du cycle de l'uranium	234
Annexe I-2	Compléments sur la pâte de ciment Portland	236
Annexe I-3	Compléments sur le squelette granulaire des mortiers et bétons	244
Annexe I-4	Ciments résistants en température	250

I. Contexte industriel et scientifique

En France, l'énergie nucléaire représente la première source de production d'électricité. En effet, en 2017, celle-ci représente 71.6% soit une puissance de 379.1 TWh [1]. Le parc électronucléaire français est composé de 58 réacteurs de différents niveaux de puissance, qui utilisent tous la fission des atomes d'uranium ^{235}U .

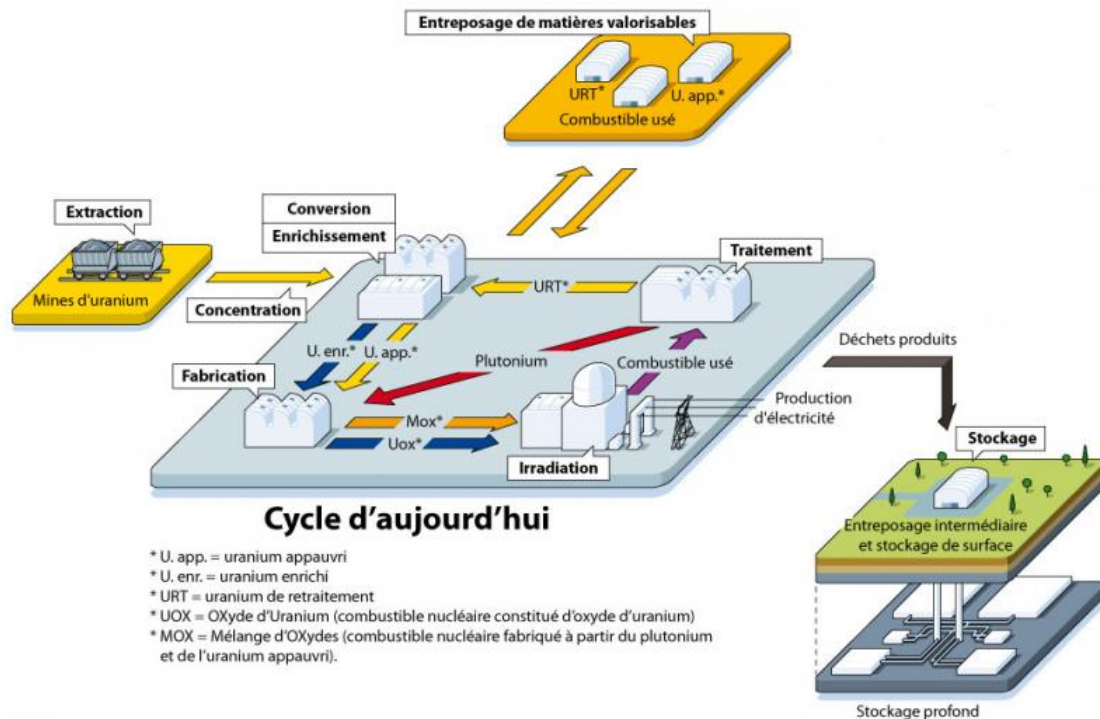


Figure 6 : Cycle simplifié du combustible nucléaire en France (Source : Ministère de la Transition écologique et solidaire)

Avant de pouvoir être utilisé comme combustible nucléaire dans les réacteurs, le minerai d'uranium doit subir de nombreuses opérations de concentration, purification, enrichissement et mise en forme. Ces opérations constituent l'amont du cycle du combustible (voir **Annexe I-1** pour plus de détails).

Après utilisation, le combustible nucléaire utilisé est traité en différentes étapes qui constituent l'aval du cycle. Celui-ci regroupe les opérations de traitement du combustible utilisé, la valorisation des matières valorisables et l'entreposage des déchets radioactifs en attente de stockage définitif. Le recyclage du combustible nucléaire utilisé permet de séparer les matières valorisables (uranium et plutonium) des autres produits (produits de fission, actinides mineurs). Le recyclage se déroule en plusieurs étapes de dissolution, séparation, purification et re-précipitation. Le plutonium recyclé est ensuite mélangé à de l'oxyde d'uranium appauvri afin

de fabriquer de nouvelles pastilles de combustibles MOx (Mixed-Oxid). L'uranium de retraitement est stocké pour une éventuellement revalorisation. Le cycle nucléaire français est un cycle fermé où 96 % du combustible est recyclé (Figure 6). Les 4 % restants sont destinés au stockage en profondeur.

I.1. Notion de rayonnements ionisants

L'uranium est l'un des principaux atomes radioactifs produisant des rayonnements ionisants. De nombreux autres atomes (carbone 14, tritium, potassium 40, thorium 232, iode 131, césium 137, etc.) en génèrent également, qu'ils soient présents dans les déchets nucléaires ou non. Ces atomes sont radioactifs, car leur structure atomique est instable, pour retrouver une stabilité, ces atomes doivent se transformer en d'autres atomes plus stable en émettant des divers rayonnements, c'est ce rayonnement qui fait de ces atomes une matière radioactive.

De manière générale, les matières radioactives génèrent des rayonnements ionisants, qui sont de nature électromagnétique (UV lointain, rayons X ou γ) ou particulaire (neutrons, particules α ou β , etc.). Ils sont capables de produire des ions (directement ou indirectement) lors de leur passage à travers la matière. Les rayonnements les plus énergétiques ont la capacité de transférer assez d'énergie aux atomes pour leur arracher des électrons, les transformant en cations, alors que les atomes récepteurs d'électrons deviennent des anions. Cette déstabilisation de la matière à l'échelle atomique est délétère pour les organismes vivants, ce qui rend indispensable la protection (ou radioprotection) contre les rayonnements incidents.

La radioprotection se décline sous différentes formes selon qu'elle concerne le public, les patients dans le domaine du soin médical ou les travailleurs (ASN : Autorité de sûreté nucléaire). En fonction des objectifs visés, elle vise à permettre la manipulation en toute sécurité des matières radioactives (protection active des personnes), et la protection passive réalisée en général par des dispositifs multi-barrières (matière vitrifiée et/ou encapsulée, dispositifs de blindage, monitoring, etc.). Cette thèse se focalise sur un dispositif de protection passif, le blindage contre les rayonnements ionisants. Utilisant une matière faiblement radioactive, l'uranium appauvri (${}^1U_{app}$), elle nécessite de mettre en œuvre des moyens de protection active envers ses rayonnements (de type α).

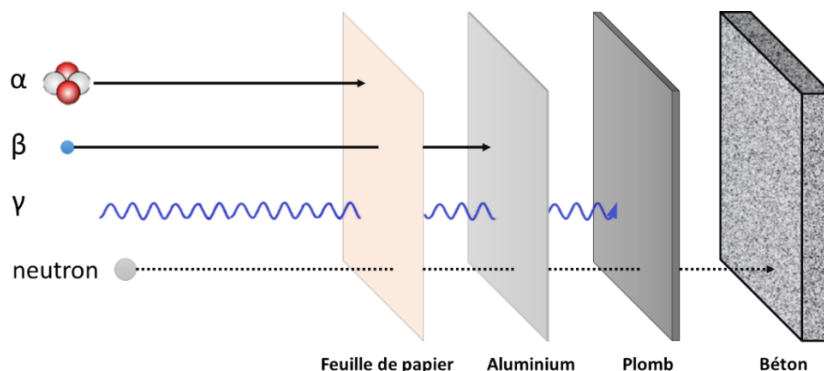


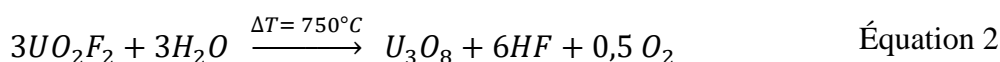
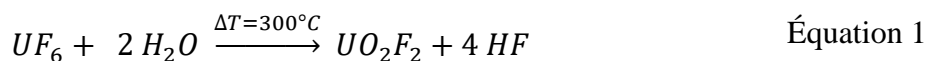
Figure 7 : Pouvoir de pénétration selon le type de radiation

La capacité des rayonnements ionisants à traverser la matière est qualifiée de pouvoir de pénétration. Celui-ci dépend du type de rayonnement et du pouvoir d'arrêt de la matière (Figure 7). Ces propriétés définissent les épaisseurs de matériau à considérer pour le blindage, dans le but de s'en protéger.

Pour les rayonnements α (émission d'un noyau d'hélium) une simple feuille de papier suffit à stopper la pénétration ; c'est le principal rayonnement émis par l'uranium pur ou appauvri. Pour les rayonnements β (émission d'un électron) une feuille d'aluminium suffit à les arrêter. Pour des rayonnements de plus haute énergie (rayonnements X et γ) ou pour les neutrons (qui sont à l'origine de fissions nucléaires qui, elles, génèrent des rayons ionisants), les matériaux utilisés pour les atténuer, voire les arrêter, sont caractérisés par des atomes ayant un numéro atomique élevé (cas du plomb pour les rayons γ), et/ou par une épaisseur de matériau élevée (cas du béton pour le rayonnement neutronique).

I.2. Origine de l'uranium appauvri (Uapp)

Du fait de la légère différence de masse atomique entre ^{235}U et ^{238}U , il est possible de séparer ces isotopes par centrifugation. L'enrichissement isotopique en ^{235}U s'effectue ainsi dans des ultra-centrifugeuses où l' UF_6 , fabriqué lors d'étapes préalables (voir Introduction générale), est incorporé sous forme de gaz. Ce composé a été choisi pour sa faible température d'ébullition de 56.5°C . L'uranium enrichi est ainsi récupéré au centre de ces centrifugeuses et l'uranium appauvri sur les parties externes. L' UF_6 appauvri en ^{235}U est alors converti en U_3O_8 en suivant les réactions ci-dessous [2][3]. La conversion en U_3O_8 produit de l'acide fluorhydrique HF.



La forme chimique U_3O_8 a été choisie car il s'agit d'une forme chimique stable et dense, ce qui permet son stockage. La Figure 3 regroupe les principales formes chimiques de l'uranium classées selon leur masse volumique [4]. L' U_3O_8 est la troisième plus lourde des formes de l'U.

Tableau 2 : Récapitulatif des principales formes d'uranium et leurs caractéristiques

Forme chimique	Degré d'oxydation	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
U (métal)	U(0)	19,1
UO ₂	U(IV)	10,97
U ₃ O ₈	[U(IV):2U(VI)] ou [2U(V):U(VI)]	8,38
UF ₄	U(IV)	6,7
UO ₂ F ₂	U(VI)	6,37
UO ₃	U(VI)	6,02
UF ₆	U(VI)	5,09
[UO ₂ (O ₂)(H ₂ O) ₂]2H ₂ O	U(VI)	3,58
UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	U(VI)	2,81

I.3. Problématique de l'uranium appauvri

En France, l'uranium appauvri, sous sa forme U_3O_8 , représentait près de 318 000 tonnes de métal lourd (tML) à la fin 2018 (source : inventaire ANDRA). Il est majoritairement constitué de l'isotope 238 qui est un émetteur de rayons ionisants de type α . Un noyau d'hélium He est ainsi émis lors de sa désintégration (temps de demi-vie de 4.4688 milliards d'années). Pour ces propriétés, il intervient dans les réacteurs de quatrième génération en tant que combustibles, en mélange avec le plutonium (Mixed-OXid - MOX), et dans les réacteurs par ré-enrichissement.

Sa densité est très élevée, ce qui explique une partie de ses applications existantes [5], telles que :

- Comme matériau de blindage aux rayonnements ionisants ; l'Uapp peut servir de matériau de structure dans des bétons, tel que dans le cas du Ducrete[6]. Il est envisagé pour le conditionnement de déchets nucléaires, et la réalisation de bouchons de galeries.
- Comme contre poids. Il a été utilisé au début des années 1970 dans les ailerons et fuselage d'avions, pour compenser le déplacement des cargaisons et l'absorption des vibrations, et dans les quilles de certains voiliers de compétition.
- Comme filament de lampe. L'utilisation d'un tube d'UO₂ permet d'éliminer les surtensions, et d'allonger l'espérance de vie des filaments ;
- Comme forets pour l'industrie du pétrole ;

- Pour le stockage de l'énergie (utilisation en tant que volant d'inertie) ;
- Comme catalyseurs pour la destruction des NO_x ;
- Comme semi-conducteur (cellule solaire, générateurs thermo-électriques, etc.)

Cependant, l'utilisation de l'Uapp doit se faire en respectant les principes de la radioprotection (source : INRS Institut national de recherche et de sécurité). Le laboratoire de l'Université de Lille est en zone non réglementée, ce qui signifie que la dose de radioactivité pour le travailleur ne doit pas dépasser une dose efficace de 0,08 millisievert par mois pour l'organisme entier. La quantité maximale autorisée par manipulation est de 0,83g d'U₃O₈, des quantités plus importantes (20 grammes) peuvent être utilisées sous autorisation.

La France a opté pour une utilisation de l'Uapp dans les réacteurs à neutron rapide (réacteurs de 4^{ème} génération). Cependant, le 30 août 2019, le gouvernement français annonce l'arrêt « temporaire » du programme ASTRID (acronyme de « Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration ») initié en 2006 sous la présidence de Jacques Chirac. Ce programme consistait à utiliser l'Uapp avec le plutonium comme source d'énergie. Le redémarrage du programme ASTRID n'est pas envisagé avant 2050.

Cette voie de valorisation de l'Uapp est donc en arrêt temporaire. En parallèle, le stock d'Uapp est en constante augmentation, du fait de la fabrication des combustibles nucléaires « classiques ». Cette augmentation oblige Orano à investiguer des voies de valorisation de l'Uapp à plus court terme.

En effet, sans le développement de voies de valorisation concrètes, l'Uapp pourrait être déclassé de matière valorisable en déchet. Ce changement de titre obligerait son traitement et son stockage comme un déchet nucléaire, et induirait un surcoût significatif pour Orano.

En attente du déploiement des réacteurs de génération IV, une utilisation en tant que matériau de blindage est l'une des voies de valorisation envisagée par Orano. Les propriétés de blindage de l'uranium proviennent de ses caractéristiques atomiques (numéro atomique élevé et masse volumique élevée lui permettant d'atténuer les rayonnements par effet électronique). Son utilisation permettrait d'en valoriser une quantité importante, tout en permettant de créer une barrière aux rayonnements de déchets de moyenne et haute activité.

I.4. Matériaux de blindage

Les installations nucléaires utilisent déjà des matériaux de blindage. Ceux-ci ont pour but de diminuer l'exposition aux radiations des travailleurs, et d'éviter tout problème de santé [7].

L'utilisation de matériaux de blindage n'est pas limitée à l'industrie nucléaire, bien que ce soit dans ce domaine que les rayonnements soient potentiellement les plus importants. Il en existe également dans le milieu médical, plus particulièrement dans les unités de radiologie et de médecine nucléaire [8]. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons aux rayonnements γ , qui sont des rayonnements électromagnétiques à haute énergie, et correspondent à des photons. Comme pour les rayons β (mais sans charge électrique), l'énergie des rayons γ varie de quelques kilo électronvolts (keV) à plusieurs méga électronvolts (MeV).

I.4.a. Interaction des photons avec la matière

La perte d'énergie d'un rayonnement ionisant à travers un matériau de blindage répond à une loi exponentielle, dite loi de Lambert, qui s'écrit :

$$E = E_0 * \exp(-\mu * x) \quad \text{Équation 3}$$

Où E_0 et E représentent respectivement l'énergie du rayonnement ionisant incident et transmis, x est l'épaisseur du matériau (cm) et μ est le coefficient d'absorption linéaire du matériau (cm^{-1}). Ce coefficient d'absorption linéaire du matériau μ correspond à la probabilité d'interaction d'un photon par unité de longueur. Il est obtenu à partir du coefficient d'absorption massique μ_p ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) et de ρ la masse volumique du matériau ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$), par l'Équation 4 :

$$\mu_p = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Équation 4}$$

Ce coefficient dépend de l'atome considéré, et de l'énergie du photon incident. Différentes valeurs sont données dans le Tableau 3 ci-dessous pour des matériaux de blindage ou non, dans l'ordre croissant des coefficients d'absorption massique μ_p [9], [10].

Tableau 3 : Valeurs de μ_p pour différents matériaux à 1 keV et à 1 MeV d'après [9]

Matière	μ_p à 1 keV (cm ² /g)	μ_p à 1 MeV (cm ² /g)
Verre borosilicaté (Pyrex)	3,2 x 10 ³	6,3 x 10 ⁻²
Béton ordinaire	3,5 x 10 ³	6,5 x 10 ⁻²
Eau liquide	4,1 x 10 ³	7,1 x 10 ⁻²
Pb (Z=82)	5,2 x 10 ³	7,1 x 10 ⁻²
U (Z=92)	6,6 x 10 ³	7,9 x 10 ⁻²

I.4.b. Simulation du coefficient d'absorption massique μ_p de l'uranium

Plus concrètement, le coefficient d'absorption massique μ_p (en cm².g⁻¹) dépend de la section efficace totale d'interaction σ (cm²) via la relation :

$$\mu_p = \frac{N_A}{A} \sigma \quad \text{Équation 5}$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro (mol⁻¹), A la masse molaire moyenne du matériau (g.mol⁻¹), et σ la section efficace totale d'interaction (cm²).

La section efficace σ est définie comme la probabilité d'interaction rapportée à chaque projectile (*i.e.* particule énergétique). Elle résulte de l'ensemble des atomes constituant le matériau, et elle est due à 4 phénomènes physiques concomitants [11] :

- L'effet photoélectrique. Ce processus correspond au transfert intégral de l'énergie du photon incident à un électron de l'atome, suivie de l'émission (éjection) d'un photoélectron. Ce phénomène est fortement lié au numéro atomique du matériau.
- La diffusion Rayleigh aussi appelée diffusion élastique. Elle correspond à une absorption énergétique partielle, au cours de laquelle le photon est dévié de sa trajectoire initiale. Comme l'effet photoélectrique, le phénomène est fortement lié au numéro atomique du matériau.
- La diffusion Compton, aussi appelée diffusion inélastique. Elle correspond à l'éjection d'un électron par un photon de haute énergie. Le photon est diffusé après ce choc inélastique. Cette interaction dépend du matériau selon un facteur Z/A (Z numéro atomique et A masse molaire). Ce phénomène prédomine par rapport à l'effet photoélectrique pour des énergies du photon comprises entre 100 keV et 10 MeV.

- La création de paires. Il s'agit de la création d'une paire de particules, un électron et d'un positon. Ce phénomène a lieu au-dessus de 1,02 MeV. Ainsi, cette énergie n'est pas atteinte dans le cas de photons γ issus des désintégrations radioactives qui nous intéressent dans cette thèse.

Au final, la section efficace totale d'interaction est définie par la contribution de ces 4 phénomènes physiques selon l'Équation 6 :

$$\sigma = \sigma_{photo} + \sigma_{Rayleigh} + \sigma_{Compton} + \sigma_{paires} \quad \text{Équation 6}$$

En pratique, le logiciel WinXCOM permet de simuler l'évolution du coefficient d'absorption massique μ_p pour un matériau donné, et pour l'uranium en particulier, en tenant compte des différents effets susceptibles d'intervenir selon la valeur de l'énergie du photon (Figure 8 dans le cas de l'uranium métal).

Cette figure fait apparaître des discontinuités dans les valeurs de μ_p , qui sont dues à l'éjection d'électrons des couches atomiques de l'uranium. En effet, dès que l'énergie apportée par les photons atteint l'énergie de liaison d'une couche atomique, les électrons peuvent être éjectés en absorbant cette énergie. Cette absorption d'énergie s'accompagne d'un saut d'absorption. Par exemple, pour une valeur d'énergie de 115 keV, on observe le seuil K de l'uranium, ce qui correspond à l'éjection des électrons de cœur.

Pour les matrices cimentaires intégrant de l'uranium développées par suite, les énergies de photon considérées pour le calcul des épaisseurs d'atténuation HVL et TVL seront comprises entre 80 et 1000 keV. Ces valeurs sont communément utilisés dans la littérature [8].

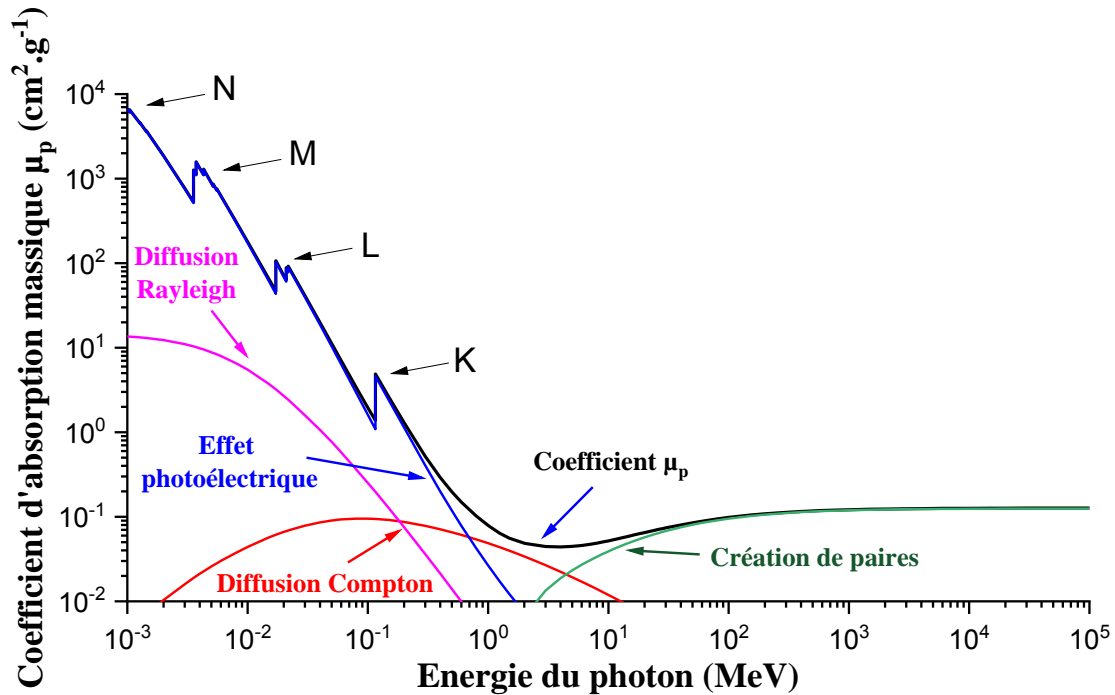


Figure 8 : Evolution du coefficient d'absorption massique μ_p en fonction de l'énergie du photon et des différentes contributions pour l'uranium métal

I.4.c. Impact du type d'agrégats utilisés

Un certain nombre de recherches ont été menées pour améliorer l'atténuation des rayons ionisants par les matériaux cimentaires, et en particulier par des bétons, constitués d'une pâte de ciment et d'agrégats constituant son squelette granulaire. Les propriétés de blindage dépendent du type d'agrégats utilisés [12]. Par exemple, elles peuvent être améliorées en utilisant du basalte¹, du fait de sa composition chimique et de sa densité relativement élevée (entre 2,9 et 3,2).

L'uranium appauvri, par ses diverses formes chimiques, possède des masses volumiques élevées variables, mais toutes très élevées par rapport à la très grande majorité des matériaux (Tableau 2). Grâce à cette gamme élevée de masse volumique, l'utilisation d'uranium appauvri dans les matériaux cimentaires permettrait donc de diminuer l'épaisseur des infrastructures, comparativement à une matrice cimentaire classique. Des solutions existent [13]-[14], qui seront abordés dans la suite de ce chapitre. Commençons par analyser les matériaux cimentaires disponibles pour l'incorporation d'Uapp.

¹ Basalte : roche magmatique volcanique essentiellement composée de plagioclases, de pyroxènes, d'olivine et de magnétite

II. Les matrices cimentaires

II.1. Formulation des matrices cimentaires

Les matrices cimentaires regroupent trois grandes catégories de matériaux que sont la pâte de ciment, le mortier et le béton. Le mortier et le béton sont constitués d'un squelette granulaire, qui supporte généralement l'essentiel du chargement mécanique du matériau, et dont les grains sont rendus cohésifs par la pâte de ciment.

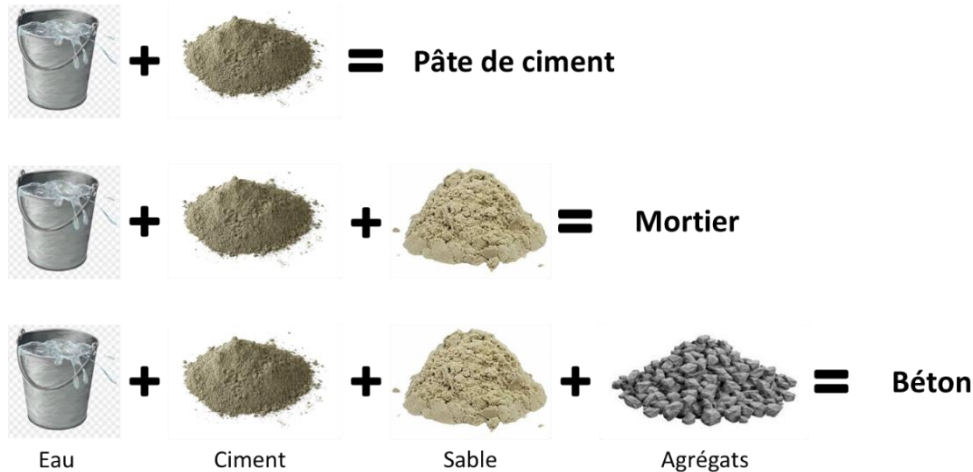


Figure 9 : Schéma des différentes formes de matrices cimentaires existantes

En effet, la pâte de ciment est la « colle » des matrices cimentaires, composée généralement d'une poudre solide (le ciment dit anhydre) et d'eau (ou d'une solution activatrice de la poudre solide). Le mortier résulte de l'assemblage d'un squelette granulaire fin (sable) avec de la pâte de ciment. Le béton est constitué d'un squelette granulaire plus gros (sable, gravillons et gravier) assemblé par une pâte de ciment (Figure 9).

En première approche, les travaux empiriques de Harrison [15] proposent une relation entre la résistance mécanique d'un béton (selon la norme BS 4550) et d'un mortier (selon la norme EN 196) selon :

$$\text{Log}_e \left(\frac{f_C}{f_M} \right) = 0,28/d + 0,25 \quad \text{Équation 7}$$

Avec : f_C la résistance en compression du béton selon BS 4550 en MPa ;

f_M la résistance en compression du mortier selon EN 196 en MPa ;

d l'âge du test en jours.

La répartition de taille des grains du squelette granulaire est généralement optimisée pour qu'il ait une compacité maximale, garante de ses performances mécaniques (**Annexe I-2**). En

pratique, les éléments solides (squelette granulaire et poudre de ciment solide) sont mélangés et homogénéisés, avant d'être mélangés à l'eau (ou solution activatrice), pour former une pâte qui est malaxée jusqu'à homogénéité. La pâte doit avoir une bonne fluidité pour être mise en œuvre (souvent dans des moules appelés coffrages ou banches) avant de durcir du fait des réactions chimiques caractéristiques de la prise du ciment. Alors que la fluidité et le temps de prise sont des paramètres importants pour une bonne mise en œuvre des matériaux cimentaires, l'élimination des vides dans le matériau avant sa prise (à l'état dit « frais ») est une pratique critique aux performances du matériau durci. Les conditions de cure (ou maturation) du matériau, telles que la température, l'humidité relative de l'air, sont également primordiales à ses bonnes performances.

La mise en œuvre, la composition du matériau (ou matrice) cimentaire et ses conditions de cure (maturation) induisent différentes propriétés physico-chimiques, à court, moyen et long terme : le matériau cimentaire est conçu en tenant compte de tous ces paramètres, pour qu'il ait les performances optimales par rapport à l'application spécifique visée. En particulier, il est possible, grâce aux paramètres de formulation du matériau cimentaire, de piloter sa porosité et ses propriétés de transport de fluide (perméabilité), voir **Annexe I-2**.

II.2. Les matériaux au ciment Portland

II.2.a. Origine et composition du ciment Portland

Le ciment Portland (« Ordinary Portland Cement » en anglais) est un ciment hydraulique provenant de la cuisson à 1450°C d'un mélange composé de 70-80% de calcaire et 20-30% d'argile, suivi d'une trempe pour conserver les phases métastables présentes à haute température. Le produit obtenu après cuisson est appelé clinker. Celui-ci est broyé pour obtenir la poudre de ciment Portland pur. Afin d'éviter la prise « flash » des aluminates de calcium, le clinker broyé est systématiquement mélangé à 2-5% de sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) en poudre. En mélangeant cette poudre avec de l'eau, on obtient une pâte de ciment qui durcit progressivement par un ensemble de réactions d'hydratation des silicates et aluminates de calcium du ciment.

Les principaux oxydes présents sous forme combinée dans la poudre de ciment sont l'oxyde de calcium CaO (noté C en nomenclature des cimentières), le SiO₂ (oxyde de silicium, noté S), l'Al₂O₃ (oxyde d'aluminium, noté A) et l'oxyde de fer Fe₂O₃ (noté F). Le clinker est composé de différentes phases complexes métastables combinant ces oxydes.

Les principales sont l'Alite C_3S (silicate tricalcique) à 45-65%, la Bélite C_2S (Silicate bicalcique) à 15-25%, la Célite faite de la combinaison du C_3A (aluminate tricalcique) et du C_4AF (aluminoferrite tétracalcique), à moins de 15 et 10% chacun. D'autres composés comme le Gypse $C\bar{S}H_2$ (sulfate de calcium avec $\bar{S}=\text{SO}_3$), le carbonate de calcium CaCO_3 , l'oxyde de magnésium MgO sont présents en plus faible quantité [16]. Le durcissement de la pâte provient des réactions d'hydratation de l'ensemble de ces composés, à des vitesses différentes selon la phase considérée.

II.2.b. Les différentes phases hydratées d'un ciment Portland

L'hydratation des ciments est caractérisée par un dégagement de chaleur, caractéristique de l'exothermicité des réactions d'hydratation. Ces réactions d'hydratation sont caractérisées par un avancement de réaction ξ . Kondo et Ueda [17] ont proposé une approche en 5 étapes de la cinétique d'hydratation du ciment Portland (Figure 10), voir également en **Annexe I-3**.

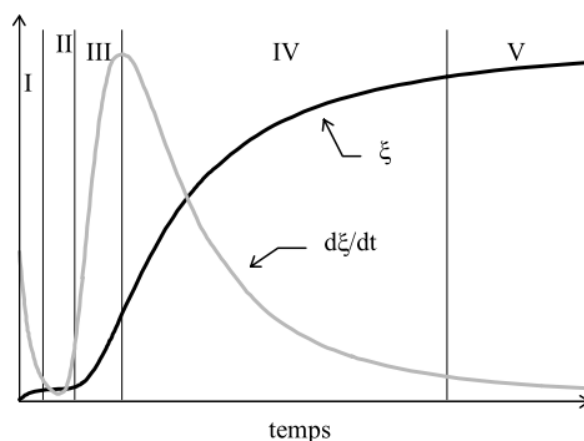


Figure 10 : Evolution de l'avancement et de la vitesse d'hydratation en fonction du temps d'après Kondo et Ueda [17].

L'hydratation des silicates de calcium C_3S et C_2S conduit à la formation de silicates de calcium hydratés C-S-H (ou *Calcium Silicate Hydrates* en anglais) et de Portlandite CH (pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Les C-S-H sont des hydrates très mal cristallisés, caractérisés par un rapport molaire C/S qui évolue tout au long de l'hydratation. D'après Taylor [18], le rapport C/S des C-S-H du ciment Portland est compris entre 1.6 et 2. Ce rapport est influencé par de nombreux paramètres tels que l'avancement de la réaction d'hydratation, le rapport massique eau sur ciment et la température.

II.2.c. Effet des paramètres de formulation sur les performances des matrices Portland

Cette partie résume l'effet des paramètres prépondérants dans la mise au point d'un matériau cimentaire à base de ciment Portland.

II.2.c.i Optimisation du squelette granulaire

La présence d'un squelette granulaire dans la composition d'un mortier ou d'un béton permet à la fois d'améliorer ses propriétés physiques par rapport à la pâte seule, et de diminuer la quantité de liant nécessaire.

Tableau 4 : Les familles de granulats (*d*: dimension inférieure; *D* : dimension supérieure)
[19]

Familles	Dimensions	Caractéristiques
Fillers	0/D	$D < 2\text{mm}$ avec au moins 85 % de passant à 1,25 mm
Sables	0/D	$D = 0$ et $D \leq 4$ mm
Graves	0/D	$D \geq 6,3$ mm
Gravillons	d/D	$d \geq 2$ mm et $D \leq 63$ mm
Ballasts	d/D	$d = 31,5$ mm et $D = 50$ mm ou 63 mm

Les éléments constitutifs d'un squelette granulaire peuvent être de nature physico-chimique et de taille variée. Leur classification dans le domaine du Génie Civil n'est liée qu'à leur taille (Tableau 4). Il s'agit en particulier du gravier, des gravillons et du sable (siliceux ou calcaire), ou de particules plus fines en taille appelées *filler* (pour leur capacité à remplir les vides les plus petits, appelé aussi effet *filler*). Les principaux fillers des matériaux cimentaires sont les poudres calcaires (issues du nettoyage des granulats calcaires concassés), les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau ou la fumée de silice. Ces derniers (cendres volantes, laitiers et fumées de silice) sont des résidus de l'industrie, et ont une réactivité chimique non négligeable en présence d'un ciment Portland. On parle d'additions pouzzolaniques, du fait du type de réaction chimique qui a lieu dans le ciment en leur présence (en référence au ciment Romain Antique, dont les cendres volcaniques étaient originaires de la région de Pouzzoles en Italie).

Il est également possible d'utiliser des granulats recyclés provenant de la destruction d'infrastructures existantes. Il s'agit majoritairement de béton sous forme d'agrégats pouvant remplacer les agrégats conventionnels.

L'impact de l'optimisation du squelette granulaire sur les performances est présenté en **Annexe I-2**.

II.2.c.ii *Influence de la quantité d'eau*

Lors de l'hydratation d'un ciment Portland, la quantité d'eau est un facteur clé. En effet, elle joue à la fois le rôle de dispersant, mais également de réactif. La quantité d'eau introduite influe à la fois sur les propriétés à l'état frais (ouvrabilité) et sur les propriétés à l'état durci (résistance mécanique) *via* la concentration ionique du mélange. Plus le volume de la phase liquide sera faible, plus la concentration des espèces ioniques sera élevée [20].

Ainsi, pour de faibles valeurs du rapport E/C, la précipitation et le taux d'hydratation sont plus élevés dans la phase de pré-induction. Ce phénomène s'explique par la création de sites de nucléation secondaires, accélérant la formation des C-A-S-H et donc l'hydratation du ciment [20]. Des valeurs de E/C plus élevées permettent d'éviter une sursaturation précoce qui limiterait les processus de dissolution-précipitation.

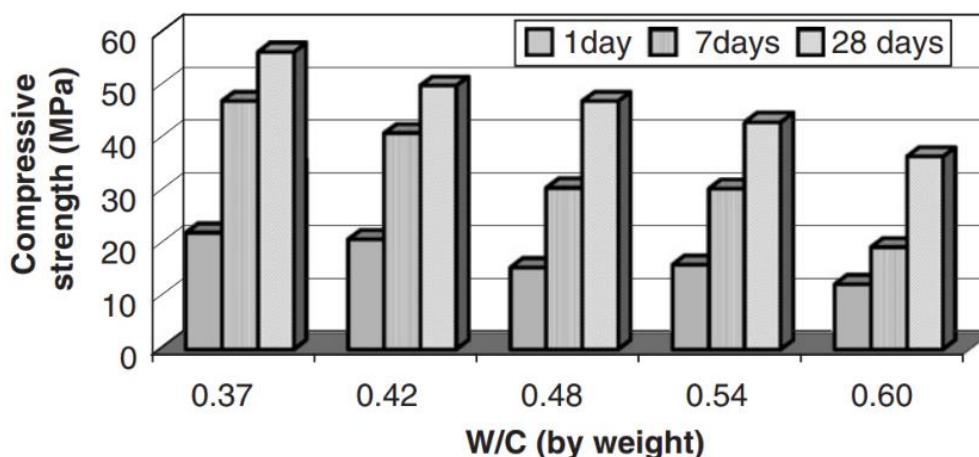


Figure 11 : Effet du rapport E/C (W/C en anglais) sur la résistance en compression de bétons à différentes échéances selon Felekoglu et al. [21]

Généralement, une diminution du rapport E/C permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [21], du fait que la porosité capillaire, remplie d'eau libre, est plus faible, voir également en **Annexe I-3**.

De nos jours, la formulation des matrices cimentaires fait intervenir des superplastifiants et des réducteurs d'eau. Ces produits, généralement sous la forme de polymères dilués en solution aqueuse, permettent de travailler à des E/C plus faibles tout en gardant une ouvrabilité suffisante. Ils ont un effet défloculant sur les grains du ciment anhydre, et une action tensio-active dans le mélange à l'état frais.

II.2.c.iii *Influence de la nature et de la quantité des granulats*

La nature et la quantité de granulats dans un mortier ou un béton influe directement ses performances mécaniques en compression à l'état durci.

Neville [16] rapporte que l'utilisation de granulats concassés (et pas roulés) pour des rapports E/C inférieurs à 0,40 permet d'augmenter la résistance en compression jusqu'à 38% par rapport au granulats classiques.

Cette différence s'explique par la différence de propriétés physico-chimiques des granulats (Figure 12). En effet, les propriétés telles que la surface spécifique, la porosité, la forme et la réactivité chimique de l'agrégat jouent un rôle important. Ces paramètres influent sur la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du ciment. Le ciment Portland possède une affinité plus grande avec les granulats calcaires (*Angular Limestone* en anglais).

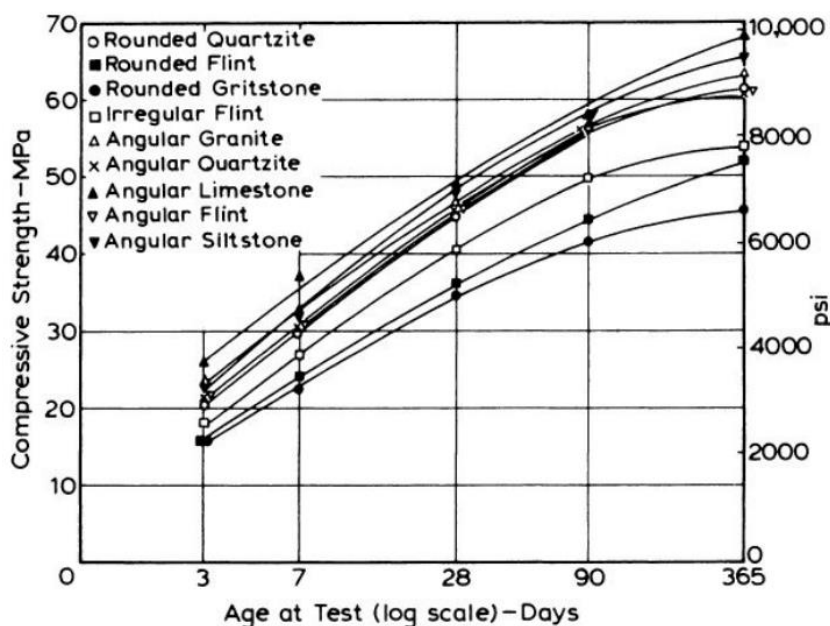


Figure 12 : Relation entre la résistance en compression et l'âge des bétons fabriqués avec différents agrégats (formulation avec un E/C = 0.5) d'après Neville [16]

Un autre paramètre important qui influence la résistance en compression des bétons est le ratio massique Granulats-sur-Ciment G/S. Les formulations comportant un rapport massique G/S de l'ordre de 3 présentent de meilleures performances qu'avec des valeurs plus élevées [16] comme indiqué dans la Figure 13. Pour un G/S au-delà de 3, le volume de pâte de ciment devient trop limité pour qu'elle soit efficace et assure la cohésion des granulats.

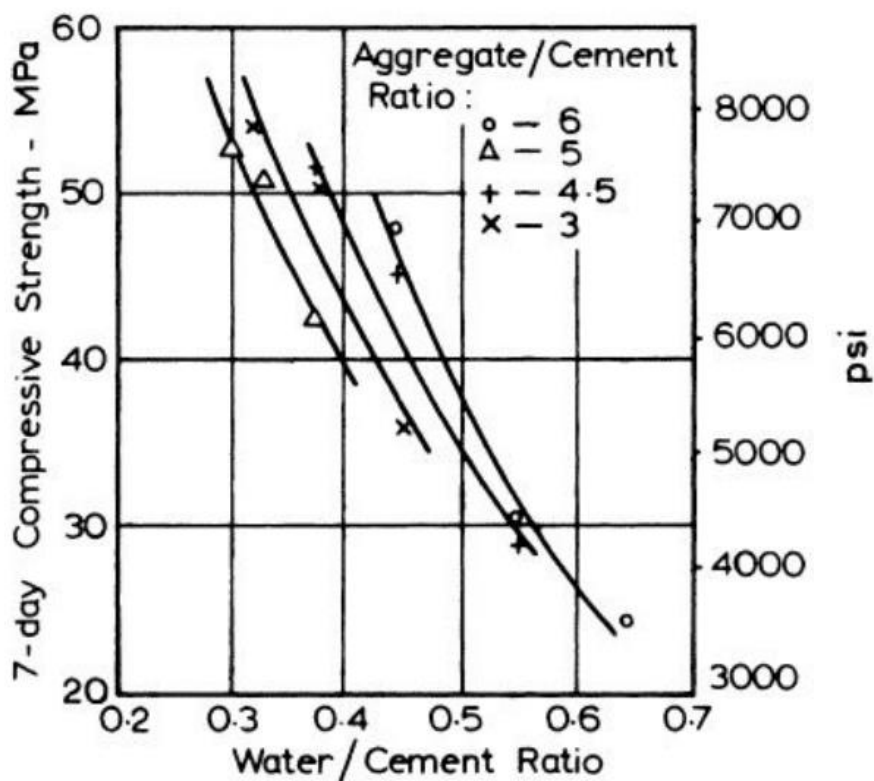


Figure 13 : Influence du ratio massique agrégats sur ciment sur la résistance en compression de bétons d'après Neville [16]

II.2.c.iv Influence de la température sur les performances des bétons au ciment

Portland

Lors du chauffage d'une matrice cimentaire au ciment Portland durcie, la pâte va subir de nombreuses réactions chimiques [22]. Les granulats et la pâte ayant généralement des coefficients de dilatation thermique différents, l'interface entre pâte et granulats va également être affectée.

Concernant la pâte de ciment, comme vu précédemment, elle contient une part d'eau libre (située dans les pores capillaires). Celle-ci s'évapore entre 105°C et 130°C.

Lorsqu'on chauffe au-delà de 105°C, le gel constitué des C-A-S-H commence à se déshydrater à partir de 130°C. Plus précisément, la littérature [23][24][25] rapporte une plage de températures comprises entre 105°C et 145°C. Par des analyses de diffraction des neutrons, Castellote *et al.* [26] ont montré que la décomposition des C-A-S-H est continue jusqu'à 400°C. Il est également rapporté [27] une seconde décomposition des C-A-S-H entre 600°C et 700°C. La déshydroxylation de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'effectue entre 420°C et 500°C. L'ensemble de ces informations est résumé dans le Tableau 5.

Chapitre I :
Etude bibliographique

Tableau 5 : Récapitulatif des principales réactions de décomposition lors du chauffage d'un béton d'après Mounajed et Obeid [27]

Entre 30 et 120 °C :	L'eau libre et une partie de l'eau adsorbée s'échappent du béton. L'eau non liée est complètement éliminée à 120°C.
Entre 130 et 170 °C :	Une double réaction endothermique peut avoir lieu correspondant à la décomposition du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Autour de 180 °C et jusqu'à environ 300 °C :	On a la première étape de la déshydratation. Il y a rupture du gel de ciment. La chaleur brise le gel de ciment et arrache des molécules d'eau aux silicates hydratés. L'eau liée chimiquement commence à s'échapper du béton.
A environ 250 et 370 °C ;,	On peut avoir de petits pics endothermiques indiquant des effets de décomposition et d'oxydation d'éléments métalliques (ferriques).
Entre 450 et 550°C :	Il y a décomposition de la portlandite en chaux libre : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
Autour de 570 °C (573°C) :	Il y a transformation de structures du quartz α en quartz β , accompagnée d'un gonflement
Entre 600 et 700 °C :	Il y a décomposition des phases de C-S-H et formation de β - C_2S . C'est la seconde étape de la déshydratation des silicates de calcium hydratés qui produit une nouvelle forme de silicates bicalciques.
Entre 700 et 900 °C :	Il y a décomposition du carbonate de calcium. Le calcaire se décompose autour de 800°C en $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, réaction fortement endothermique qui libère du gaz carbonique.
A dessus de 1300-1400 °C :	Le béton passe à l'état de boue

A l'échelle du matériau, Hager [28] a étudié l'effet des hautes températures sur la résistance en compression de bétons à base de granulats calcaires. Lors de l'augmentation de la température à laquelle sont soumis les bétons, elle montre un maintien des performances mécaniques jusqu'à 400°C, puis une diminution pour des températures supérieures (Figure 14). Cette diminution significative des performances à partir de 400°C serait essentiellement due à la différence de dilatation entre les granulats et la pâte de ciment. Sous l'effet de la chaleur, les agrégats se dilatent pendant que la pâte de ciment subit un retrait, provoquant l'apparition de fissurations, qui altèrent davantage les propriétés mécaniques que les décompositions chimiques des phases solides présentes.

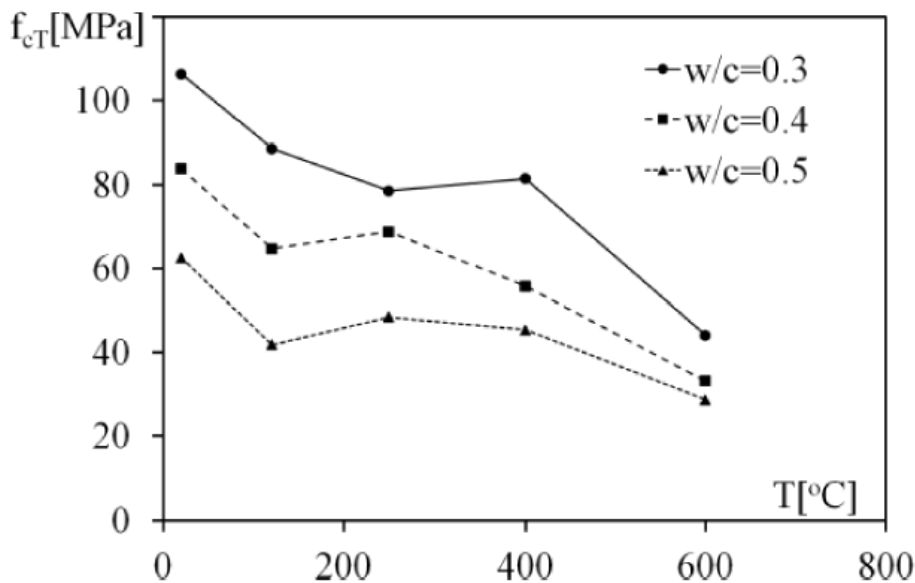


Figure 14 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la température, pour des bétons composés de granulats calcaires avec différents E/C d'après Hager [28]

II.3. La matrice cimentaire phospho-magnésienne

Cette partie s'intéresse aux mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la prise du ciment phospho-magnésien. Elle aborde également les différents paramètres de formulation influençant les performances mécaniques, et leur stabilité thermique.

II.3.a. Définition des ciment phospho-magnésien

Le ciment phospho-magnésien est un liant (ciment) alternatif au ciment Portland [29]. Il est non hydraulique et provient d'une réaction acide/base. Ce ciment est basé sur l'utilisation de l'oxyde de magnésium MgO et du dihydrogénophosphate de potassium KH₂PO₄ comme réactifs (le MgO constituant la base et le KH₂PO₄ l'acide). Le fait qu'il ne soit pas hydraulique signifie qu'il n'a pas une bonne tenue lors de son immersion prolongée dans l'eau.

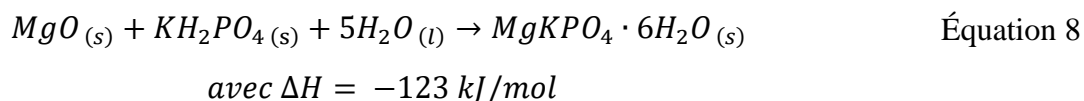
Il existe différents types de ciments phospho-magnésien, mais seul le système MgO-KH₂PO₄-H₂O (MKP) sera étudié ici : il s'agit des ciments dits MKP (Magnesium Potassium Phosphate). En effet, le phosphate de mono-ammonium NH₄H₂PO₄ n'a pas été retenu comme source acide, du fait qu'il relargue de l'ammoniac lors de sa réaction avec MgO pour former la Struvite, de formule NH₄MgPO₄·6H₂O.

D'un point de vue environnemental, les émissions de dioxyde de carbone produites lors de la fabrication d'un ciment MKP (calcination de la magnésite pour produire le MgO) sont du même

ordre que celles produites lors de la fabrication du ciment Portland. Par ailleurs, les ciments MKP sont caractérisés par un temps de prise rapide de quelques minutes [30] à quelques heures (selon les réactifs utilisés), une résistance élevée à 7 jours (de près de 60MPa [31]) et une bonne durabilité vis-à-vis des attaques chimiques.

Lors de la prise d'un ciment MKP, de nombreux produits de réaction peuvent être obtenus. Leur formation sera influencée par les conditions opératoires, c'est-à-dire la quantité de réactifs disponibles, le pH du milieu, la température, etc.

Le produit de réaction majoritaire à un pH au-dessus de 8 est la K-struvite [32], de formule chimique $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Sa formation permet la prise et le durcissement du ciment. La K-struvite provient de la réaction acide-base entre l'oxyde de magnésium MgO et le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 . Elle s'obtient selon la réaction globale suivante [33] :



Cette réaction est caractérisée par une stœchiométrie de 1 entre l'oxyde de magnésium et le dihydrogénophosphate de potassium et par une stœchiométrie de 5 entre les composants du ciment et l'eau, ce qui correspond à un rapport massique eau sur ciment E/C égal à 0,51.

II.3.b. Mécanismes réactionnels

De nombreux mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature. Wagh [34] propose un mécanisme en trois étapes qui sont : la formation de $Mg(H_2O)_6^{2+}$ en solution, la formation d'un gel de K-Struvite suivie de la cristallisation de la K-Struvite lors de la saturation du milieu.

Dans une suspension de ciment ($Mg/P = 4$ et $E/C = 10$), Chau *et al.* [35] montrent l'apparition de deux intermédiaires réactionnels, $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ (phosphorrösslerite) et $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, avant que la K-Struvite ne précipite.

Dans une suspension plus diluée ($M/P = 1$ et $E/C = 100$), Lahalle *et al.* [36] montrent l'apparition du seul intermédiaire réactionnel $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ avant que la K-Struvite et la Cattiite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) ne se forment.

Par des analyses au synchrotron, Viani *et al.* [37] montrent que le mécanisme réactionnel pour une formulation avec un rapport Mg/P de 1 et un rapport E/C de 0,3 se compose de plusieurs étapes. La première étape correspond à la dissolution du MgO dans la solution. Cette dissolution

fait intervenir des intermédiaires réactionnels amorphes à la surface des grains de MgO. Elle est suivie d'une réaction par diffusion conduisant à la formation de K-Struvite à la surface des grains de MgO.

Des recherches complémentaires menées par Le Rouzic et al [38] sur une matrice ayant un rapport Mg/P de 1 et une sous-stœchiométrie en eau ($E/C = 0,20$) ont mis en évidence le passage par un intermédiaire réactionnel : la Newbéryite $MgHPO_4$ [39] et, dans les premières heures, une augmentation du pH de 4 à 7 lors de la prise du ciment MKP. Cette étude a également déterminé la présence de trois étapes lors de la prise, par des analyses de conductimétrie (Figure 15). Cependant aucune explication au moyen de mécanismes réactionnels de ces changements de conductivité n'est donnée.

D'autres mécanismes ont également été investigués plus récemment [40][41], nous les détaillerons dans le chapitre III.

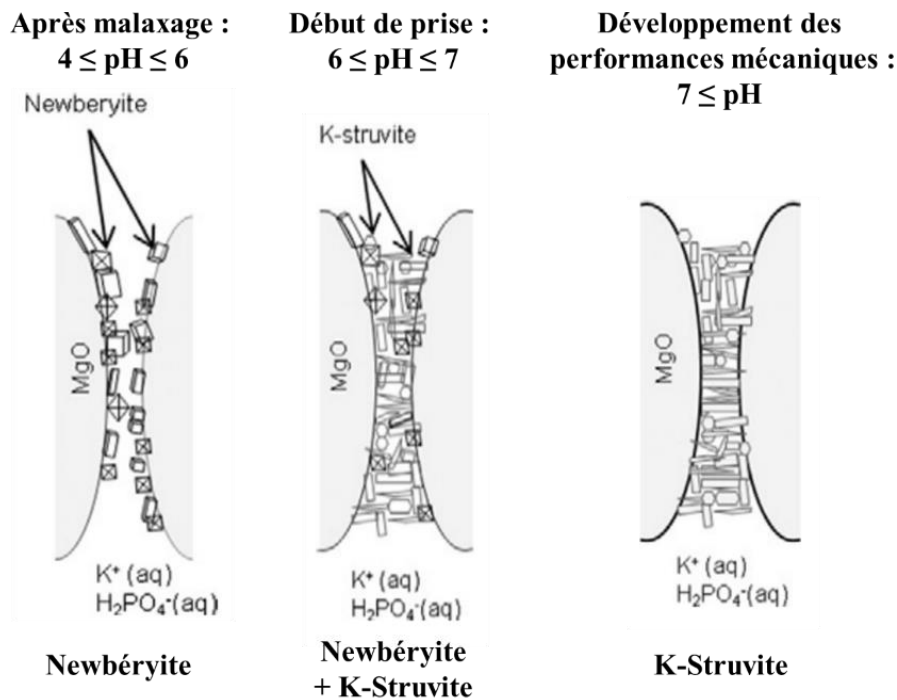


Figure 15 : Mécanisme de formation de la pâte de ciment phospho-magnésien (Rapport $Mg/P=1$, $E/C=0.20$) d'après Le Rouzic et al.[39]

II.3.c. Paramètres de formulation des matrices phospho-magnésiennes

De nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés des ciments phospho-magnésiens [42]. Lors de leur synthèse, les deux principaux paramètres à gérer sont le rapport molaire magnésium /phosphate (Mg/P) et le rapport massique eau sur ciment E/C, où le terme ciment représente la masse totale des solides présents (ici MgO et KH_2PO_4). D'autres paramètres peuvent également influencer les performances : il s'agit principalement des agents retardateurs de prise, du rapport massique Sable-sur-Ciment (S/C), de l'ajout de fines, et de la température. Ils sont tous abordés ci-dessous.

II.3.c.i Influence des rapports Mg/P et E/C

Ces deux paramètres influencent principalement l'avancement de la réaction, et donc les produits de réaction, ce qui intrinsèquement change les propriétés physiques, telles que la résistance à la compression ou la stabilité dimensionnelle.

Xu *et al.* [43] ont établi le diagramme ternaire MgO-KH₂PO₄-H₂O des formulations référencées dans la littérature (Figure 16). Deux zones distinctes sont repérées : l'une d'entre elle correspond à un rapport massique E/C supérieur à 1 et a été utilisée pour étudier les mécanismes réactionnels [35]·[36]·[44], l'autre correspond à des formulations ayant un rapport molaire Mg/P compris entre 4 et 12, et un rapport massique E/C inférieur à 0,51. Cette dernière plage de formulation correspond à des matrices utilisées pour leurs bonnes propriétés mécaniques (*ex.* matériau de réparation [45],[46],[30]).

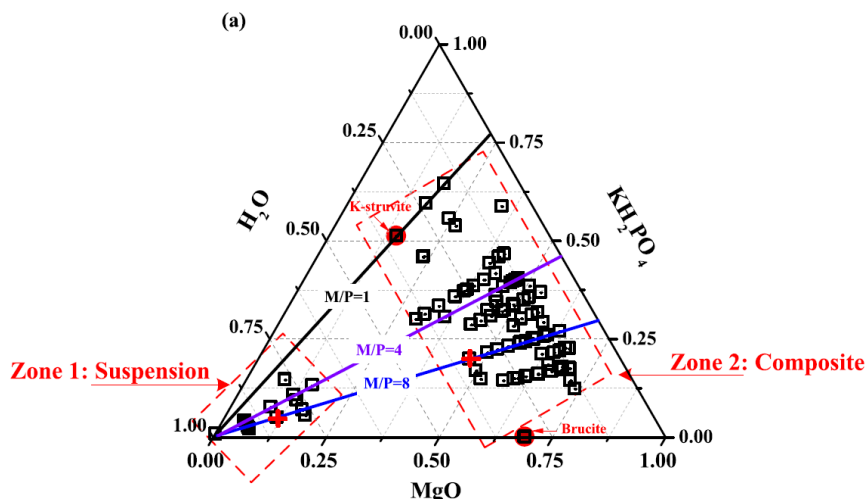


Figure 16 : Diagramme ternaire représentant les différentes formulations de matrice phospho-magnésienne utilisées dans la littérature d'après Xu *et al.* [43]

D'après ces premières informations, pour des usages dans le Génie Civil, les meilleures formulations ont des rapports Mg/P sur-stœchiométriques et une faible quantité d'eau, c'est-à-dire un faible rapport massique E/C.

La Figure 17 montre la distribution des rapports molaires Mg/P utilisés dans la littérature, d'après les travaux de Xu *et al.* [43]. Les rapports molaires les plus utilisés pour obtenir les meilleures performances mécaniques sont compris entre 4 et 8.

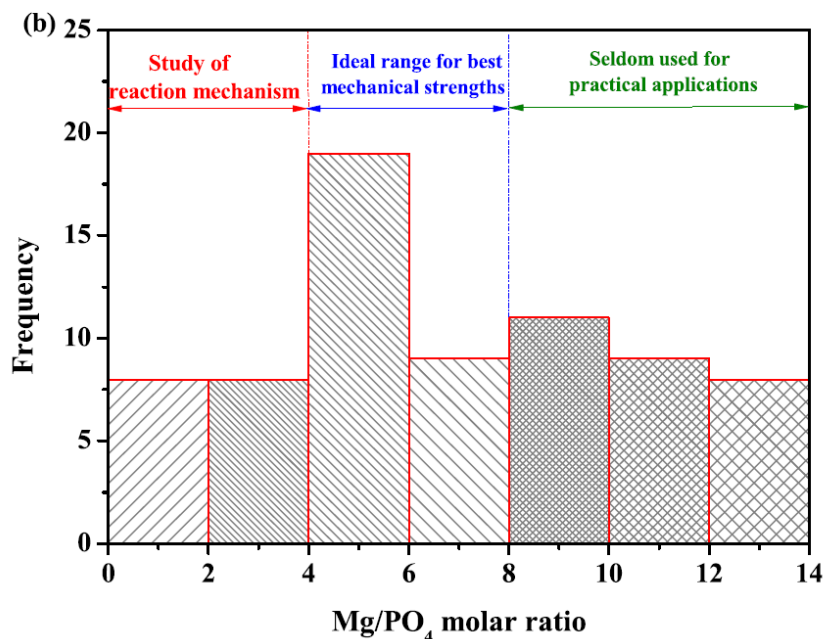


Figure 17 : Distribution des rapports Mg/P de la littérature en fonction du domaine d'application, selon Xu *et al.*[43]

Les travaux de Li *et al.* [47] et de Ma *et al.* [48] ont permis de quantifier l'effet du rapport Mg/P sur la résistance à la compression des ciments phospho-magnésiens. Il a été observé par Ma *et al.* [48] que la résistance à la compression augmentait jusqu'à un rapport Mg/P de 6 (E/C = 0,20) puis qu'elle diminuait pour des rapports supérieurs à 6. Ceci est valable à 7 et 28 jours, la résistance en compression étant de 60 MPa à 7 jours et 70 MPa à 28 jours [48]. Cependant, les travaux de Li *et al.* [47] montrent des résistances légèrement plus faibles avec des rapports molaires Mg/P de 4 et 5 (et un E/C de 0,14).

Walling et Provis [31] indiquent qu'une fois le ciment MKP durci, le MgO sur-stœchiométrique (Mg/P>1) peut s'hydrater sous forme de Mg(OH)₂, une fois le ciment pris. Cette hydratation entraîne une expansion délétère du matériau, qui représente une augmentation de volume de 118% par rapport aux matières premières de départ [41].

II.3.c.ii Influence des agents retardateurs de prise

En l'absence d'autres matières premières que le MgO, le KH_2PO_4 et l'eau, les ciments MKP sont caractérisés par un temps de prise rapide : de façon courante, ils peuvent faire prise en quelques minutes seulement. Ce paramètre est clairement inadapté pour des utilisations dans le Génie Civil. Il faut pouvoir augmenter le temps de prise jusqu'à au moins plusieurs heures. Pour cela, il est possible de modifier la réactivité du MgO en le calcinant : plus il est calciné, moins il est réactif [49].

Il est également possible d'utiliser des retardateurs de prise spécifiques : les plus couramment utilisés sont le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et l'acide borique H_3BO_3 [31]. Ils permettent de ralentir la réaction acido-basique entre le MgO et KH_2PO_4 en faisant intervenir des intermédiaires réactionnels comme la Lünebergite ($\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [36] à la surface des grains de MgO.

Les travaux de Yang et Wu [50] ont mis en évidence que plus la quantité de borax est importante, plus la résistance en compression au jeune âge est diminuée. Pour un pourcentage de 6% de borax par rapport au ciment, Quian et Yang [51] obtiennent les meilleures performances mécaniques pour un rapport molaire Mg/P de 5 (avec un E/C = 0,09).

II.3.c.iii Influence de l'ajout de fines

Li *et al.* [47] [52] ont étudié l'ajout de cendres volantes en fonction du rapport Mg/P. Leurs résultats ont montré une augmentation de la résistance en compression, avec un optimum atteint dans le cas d'un Mg/P de 5 avec 20% en masse de cendres volantes par rapport au ciment ($\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$). Le rapport massique eau sur poudre utilisé (E/P) est de 0,14. La formulation optimale, ayant un Mg/P de 5 (et E/C de 0,14), passe de 50 à 60 MPa en ajoutant 20% de cendres volantes à 28 jours. D'autres travaux sont en accord avec ces résultats [53]. La formulation utilisée dans [53] a un rapport Mg/P de 4,5 (E/C de 0,12), avec 20% en masse de ciment remplacé par des cendres volantes.

Comme avec les cendres volantes, l'ajout de laitier de haut fourneaux² à une matrice phospho-magnésienne impacte les caractéristiques mécaniques de la matrice. Ceci a été étudiée par Tan *et al.* [54], en utilisant une matrice de rapport molaire Mg/P de 6, à ouvrabilité constante

² Sous-produits de la fabrication de la fonte ayant des propriétés hydrauliques permettant son utilisation dans les matériaux cimentaires.

(Figure 18). Les auteurs ont constaté un maximum de résistance atteint avec un ajout de 10% de laitiers.

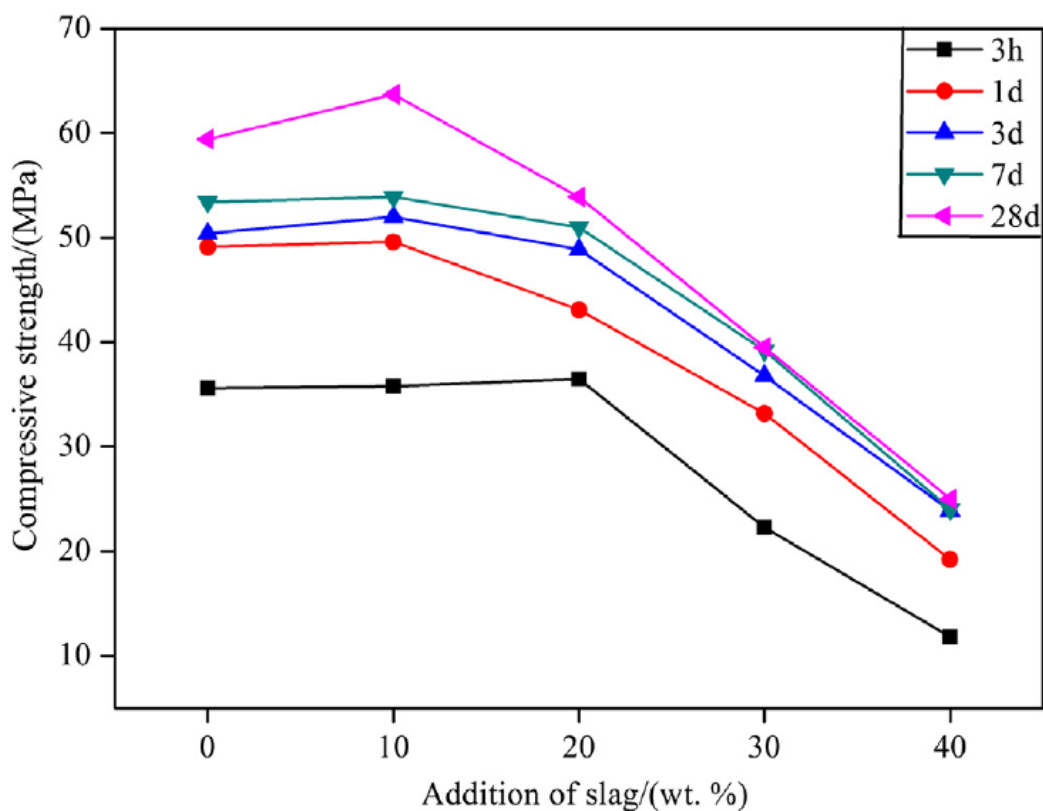


Figure 18 : Evolution de la résistance en compression de pâte de ciment phospho-magnésien en fonction de la quantité de laitiers introduits au cours du temps, selon Tan et al.[54]

II.3.c.iv Influence du rapport massique Sable-sur-Ciment (S/C)

Les pâtes de ciment MKP peuvent être utilisées pour rendre cohésif un squelette granulaire, pour former des mortiers ou des bétons. La plupart des études existantes concernent des mortiers (squelette granulaire fait de sable).

Li et al. [53] ont étudié l'influence d'un sable siliceux (de type quartz), combiné au remplacement partiel du ciment par des cendres volantes, sur la résistance en compression d'échantillons plongés dans l'eau, pendant une durée allant jusqu'à 12 mois. La formulation utilisée est une matrice ayant un rapport Mg/P de 4,5 et un E/C de 0.12 (5% de borax). Les auteurs constatent que l'ajout de sable avec un rapport massique Sable-sur-Ciment (S/C) de 1,5 diminue la résistance en compression de la matrice de référence. Ding et Li [55] ont étudié l'influence du ratio Sable-sur-Ciment (S/C de 1 à 3) sur des ciments phospho-magnésiens contenant 40% de cendres volantes par rapport au ciment. La résistance en compression la plus

élevée est atteinte avec un rapport S/C de 1. Dans ce cas également, l'augmentation de la quantité de sable au-delà de S/C=1 diminue les performances mécaniques.

L'influence du rapport sable sur ciment (S/C) a également été étudiée par Le Rouzic [56]. La formulation utilisée a un S/C égal à 0,5, 1 ou 1,5, un rapport molaire Mg/P égal à 5, un rapport massique E/C de 0,30 et 3% de borax. Le maximum de résistance en compression est obtenu pour un S/C de 1. Ce résultat est attribué à une augmentation de la compacité du mortier. Ces résultats sont présentés en Figure 19.

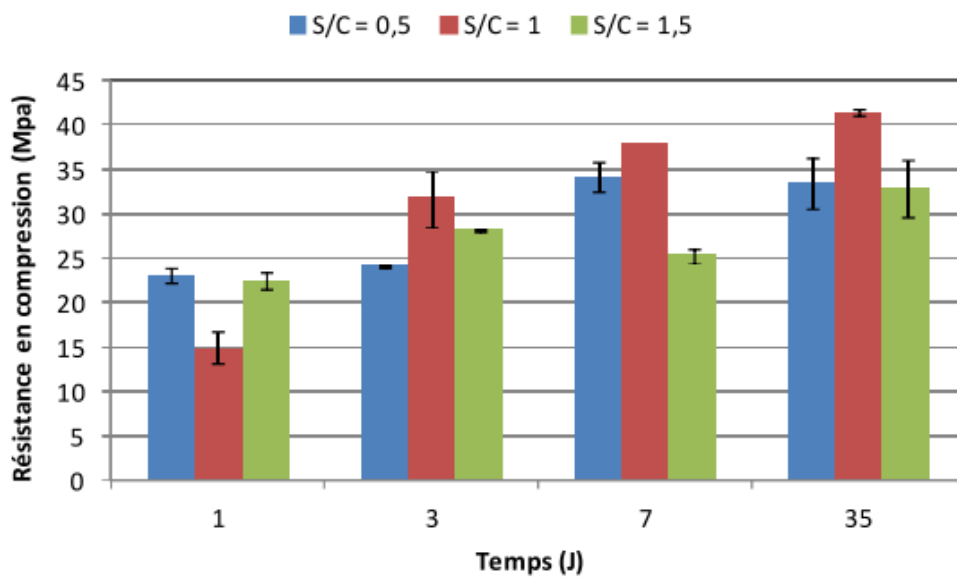
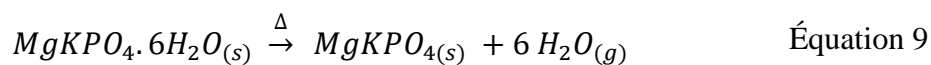


Figure 19 : Evolution de la résistance en compression de mortiers phospho-magnésiens au cours du temps en fonction du rapport massique Sable sur Ciment, d'après Le Rouzic[56]

II.3.c.v Influence de la température

La tenue en température des ciments phospho-magnésiens a été étudiée par plusieurs équipes de recherche. Li *et al.*[57] ont étudié l'influence de hautes température (jusqu'à 1000°C) sur la résistance en compression de ciments phospho-magnésiens contenant des cendres volantes ou du sable. La résistance en compression diminue dès 130°C avec une résistance en compression résiduelle comprise entre 46 et 62 % de celle à température ambiante. A 1000°C, la résistance en compression résiduelle est comprise entre 16 et 34 % de celle à température ambiante. Ceci est dû à la décomposition de la K-Struvite selon la réaction suivante :



Gao *et al.* [58] ont étudié la résistance aux hautes températures de pâtes de ciment MKP contenant 5 à 10% de wollastonite (silicate de calcium cristallisé de formule : CaSiO₃), dans

le but d'améliorer leur résistance thermique. Trois jours après leur fabrication, les échantillons ont été soumis à différentes températures (de 105 à 1000°C) pendant 3h (chauffage jusqu'à la température cible imposée à une vitesse de 3°C/min). Suite à ce chauffage, les échantillons ont été refroidis jusqu'à température ambiante pendant 6h.

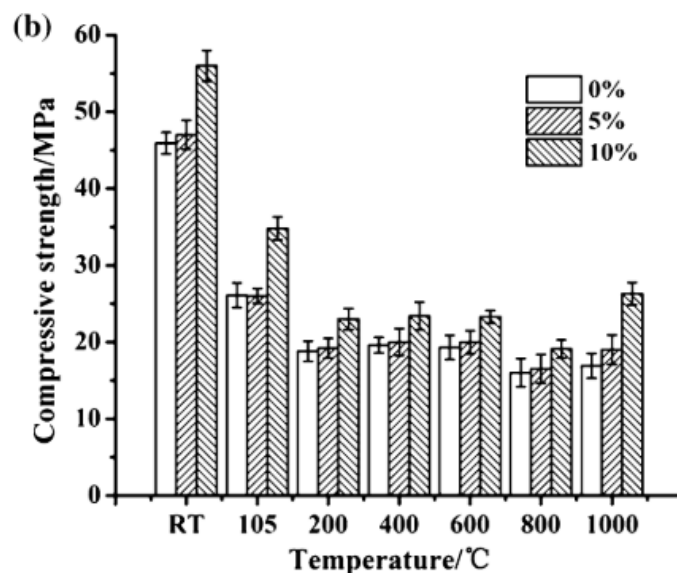


Figure 20 : Evolution de la résistance en compression d'une pâte de ciment phospho-magnésien ($Mg/P=6$, $E/P = 0,15$) en fonction de la température et du taux de substitution en wollastonite

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 20. Ils montrent une nette diminution de la résistance en compression des échantillons dès le chauffage à 105°C, du fait de la décomposition de la K-struvite [59], comme indiqué précédemment (Équation 9). La résistance en compression chute significativement moins pour la pâte de ciment MKP contenant 10% de wollastonite en substitution du ciment. Malgré tout, la résistance en compression passe d'un peu plus de 55 MPa (à 20°C) à 35 MPa à 105°C.

Ainsi, l'utilisation de matrices phospho-magnésiennes à des températures supérieures à 100°C n'est pas recommandée pour des applications où une résistance mécanique élevée (au-delà de 50 MPa) est nécessaire.

II.4. Autres types de ciments

Afin de disposer de matrices cimentaires spécifiquement résistantes en température, et potentiellement compatibles avec l'uranium, d'autres types de ciments existent, qui sont décrits plus en détail en **Annexe I-4**.

III. Métaux lourds, déchets nucléaires et Uranium en matrices cimentaires

Le développement de matrices d'encapsulation, pour la stabilisation/solidification de déchets nucléaires (et de l'uranium en particulier) remonte aux années 1940 avec la production de déchets radioactifs dans le cadre du projet Manhattan³. Ces toutes premières matrices étaient faites à base de ciment Portland, mais sans optimisation de l'incorporation des déchets dans le matériau cimentaire, c'est-à-dire en ne considérant le déchet que comme un supplément à la formulation du matériau cimentaire [60]. Ce procédé est de nature à limiter les quantités incorporées dans le matériau si l'on souhaite maintenir une fluidité et des performances à l'état durci (résistance mécanique, stabilité dimensionnelle, absence de rejets, etc.). Il a toutefois été transposé par la suite au traitement des métaux lourds [61].

Cette partie décrit tout d'abord l'encapsulation de métaux lourds et de déchets nucléaires autres que l'uranium, dans les matrices cimentaires Portland puis MKP. Les performances de ces deux types de matrices sont comparées dans ce contexte. Le cas particulier de l'encapsulation de l'uranium, métal ou sous forme d'oxydes est ensuite présenté. Cette partie se termine avec la présentation des matériaux de blindage existants, incorporant de l'Uapp, et pour lequel cette thèse propose des alternatives.

III.1. Matrices Portland pour l'encapsulation de métaux lourds et déchets nucléaires autres que l'uranium

En matrice cimentaire Portland, l'immobilisation de ces déchets se fait *via* différents processus physico-chimiques, de sorption, précipitation ou d'incorporation chimique. Du fait de leur pH basique, les métaux lourds précipitent sous la forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates et de silicates [62], [63]. Chen *et al.* [64] rapportent que la présence de métaux lourds accélère la réaction d'hydratation des C₃S mais retarde la précipitation de la Portlandite, du fait de la réduction du pH provenant de l'hydrolyse des métaux lourds.

De nombreux travaux [64]–[67] ont été réalisés dans l'objectif d'étudier l'effet des métaux lourds sur les propriétés physico-chimiques des matrices au ciment Portland, telles que la résistance à la compression ou la durabilité chimique (par des essais de lixiviation).

³ Le projet Manhattan est le nom du projet de recherche qui produisit la première bombe atomique durant la Seconde Guerre mondiale, à l'initiative des USA, en collaboration avec le Royaume Uni et le Canada.

Kuterasińska-Warwas et Król [65] ont étudié l'influence de sels de métaux lourds comme le plomb et le chrome sur la résistance en compression de mortiers de compositions différentes. La quantité de cation métallique introduite est de 0,2% en masse par rapport à la masse de liant. Les résultats pour le plomb sont présentés à la Figure 21. Ils montrent que l'ajout de plomb diminue les propriétés mécaniques entre 1% et 12%. L'ajout de chrome diminue jusqu'à 20% les propriétés mécaniques par rapport à la référence.

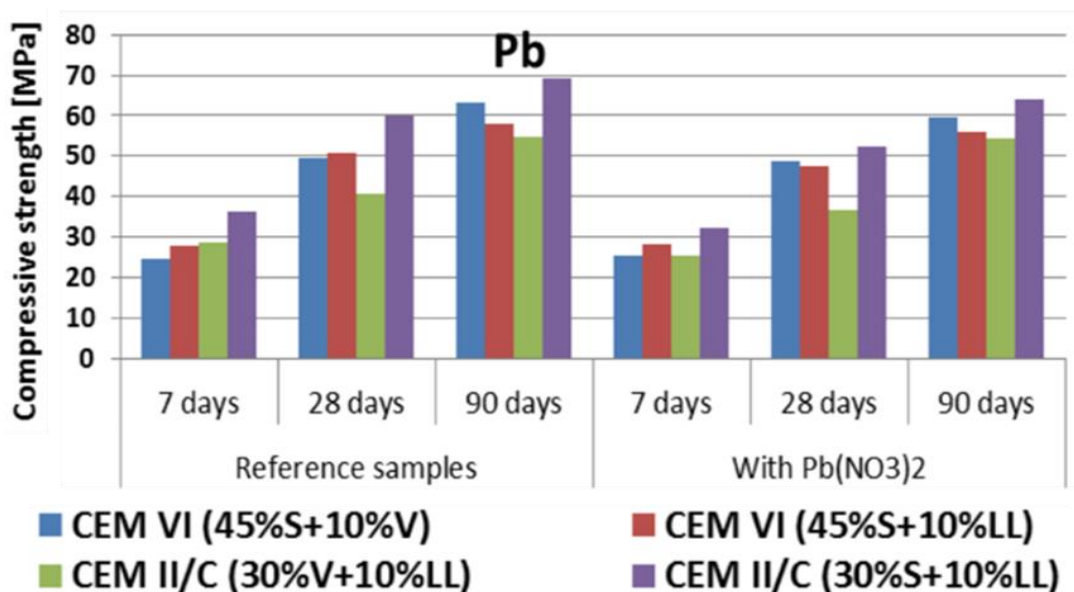


Figure 21 : Comparaison de la résistance en compression de mortiers à 7, 28 et 90 jours avec et sans addition de sels de métaux lourds (Pb) d'après Kuterasińska-Warwas et al. [65] (S correspond à des laitiers de haut fourneau, V à des cendres volantes siliceuses et LL à du calcaire)

El-Kamash *et al.* [68] ont incorporé des radionucléides (^{137}Cs et ^{90}Sr) dans des zéolites, avant de les encapsuler dans une pâte de ciment Portland (à 2, 4, 6, 8 et 10% en masse). Les résultats de résistance en compression montrent que l'incorporation de 4% en masse de zéolite par rapport à la masse de ciment, augmente les performances mécaniques par rapport à la pâte seule.

Glasser [69] décrit les différentes réactions chimiques possibles entre une matrice au ciment Portland et des métaux lourds tels que le chrome, le molybdène ou encore l'uranium. Ces réactions sont dépendantes du degré d'oxydation de l'élément en question. Le chrome (III) réagit pour former des hydrates de calcium. Le chrome (VI) est peu immobilisé. Le Molybdène (VI) forme des molybdates de calcium.

III.2. Ciment phospho-magnésien pour l'encapsulation de métaux lourds et déchets nucléaires autres que l'uranium

Les matrices phospho-magnésiennes se caractérisent par une eau interstitielle (contenue dans les pores de la pâte) dont le pH est compris entre 4 et 8. Elle peut donc servir à l'encapsulation de métaux possédant des domaines de passivation dans cet intervalle de pH. Cette propriété est utilisée dans le domaine du nucléaire [31], pour la gestion de déchets radioactifs pouvant réagir avec les matrices de ciment Portland, dont l'eau interstitielle possède un pH de l'ordre de 13. C'est le cas notamment de l'aluminium métallique.

III.2.a. Aluminium métallique

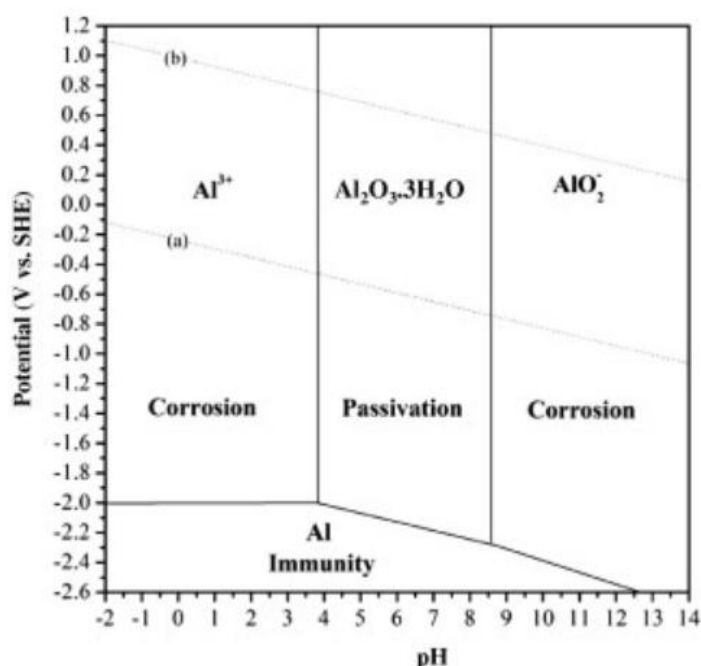


Figure 22 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH) de l'aluminium, d'après Pourbaix [70]

Dans une gamme de pH entre 4 et 8,5, l'aluminium métallique se passive en formant une couche protectrice de formule $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Figure 22). Les travaux de Cau-dit-Coumes [71] montrent que la quantité de dihydrogène dégagée à 7 jours par de l'aluminium métallique provenant du démantèlement de réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) est 40 fois plus faible par incorporation dans une matrice phospho-magnésienne que dans un ciment Portland. Ces résultats peuvent être encore améliorés en utilisant un inhibiteur de corrosion.

De façon complémentaire, les travaux menés dans la thèse de Lahalle [72] ont permis de comprendre les phénomènes ayant lieu à l'interface aluminium métallique – matrice cimentaire MKP et de montrer que l'ajout d'acide borique augmentait la quantité de dihydrogène produite

lors de la passivation de l'aluminium. L'ajout de nitrate de lithium atténue par contre cet effet et inhibe la corrosion.

L'effet de l'introduction d'aluminium en matrice MKP sous forme d'alumine, Al_2O_3 , a été étudié par Liu et al. [59]. Un maximum de résistance en compression est obtenu par substitution de 10% de MgO par l'alumine (Figure 23). L'ajout d'alumine permet de diminuer le pic de chaleur lors de la prise de la pâte de ciment. Lors de l'hydratation, il se forme par ailleurs des phases phosphatées contenant de l'aluminium (ex. $AlH_3(PO_4)_2.H_2O$).

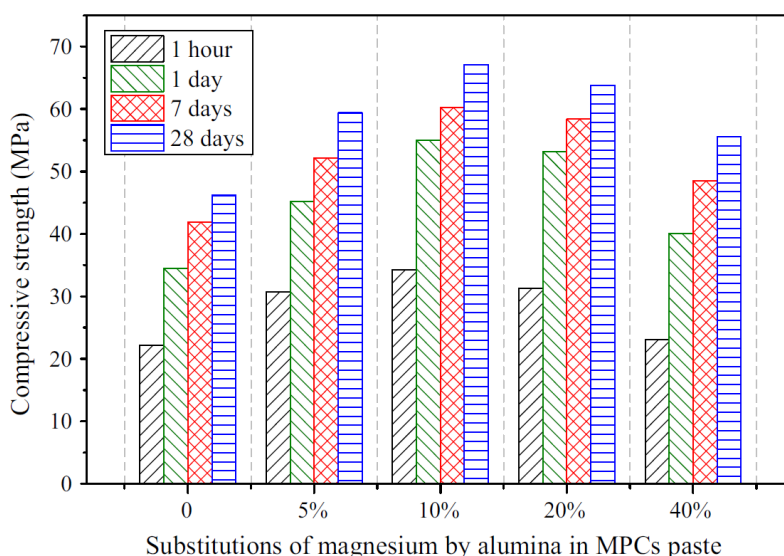


Figure 23 : Evolution de la résistance en compression de pâtes de ciment phospho-magnésien en fonction du taux de substitution massique en MgO par de l'alumine, selon Liu et al. [59]

III.2.b. Métaux lourds

Buj *et al.* [73][74] ont étudié l'influence de l'incorporation de métaux lourds sur les propriétés mécaniques, le volume poreux et la lixiviation de matrices MKP. Les résultats montrent que pour une même formulation avec un faible rapport massique E/C, la présence de métaux lourds améliore la résistance en compression. La coordination des cations métalliques par les molécules d'eau libre contribuerait à diminuer le rapport massique E/C et augmenterait ainsi la résistance mécanique.

Le volume poreux étant dépendant du rapport massique E/C, il est préférable d'utiliser le rapport E/C le plus faible possible pour avoir le plus petit volume poreux possible. Les essais de lixiviation ont montré une rétention accrue en ce qui concerne le nickel Ni(II), le plomb Pb(II), le cuivre Cu(II) et le zinc Zn(II). Avec l'utilisation d'acide nitrique comme agent de lixiviation, la quantité de Pb(II) et de Chrome Cr(III) lixiviée est plus faible, ce qui suggère la

formation de composés insolubles tels que PbHPO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ et Cr_2O_3 .

III.2.c. Matières radioactives

D'autres applications dans le domaine du nucléaire sont également mises en avant pour la matrice MKP. L'équipe de Wagh *et al.* [75] a développé une formulation appelée « Ceramicrete » utilisée pour la stabilisation de radioéléments tels que le césium ^{137}Cs , l'uranium ^{238}U et ^{235}U ainsi que l'américium ^{241}Am . Ces éléments sont présents sous forme d'ions dans l'eau utilisée pour la fabrication de la matrice cimentaire. Leurs résultats de lixiviation montrent une meilleure encapsulation de ces contaminants que les matériaux cimentaires classiques au Portland. D'autres recherches utilisant cette matrice Ceramicrete [76] ont été menées pour la stabilisation et la solidification de déchets contaminés au cobalt ^{60}Co , au césium ^{137}Cs et à l'euporium ^{154}Eu .

La matrice MKP a également été utilisée pour stabiliser des déchets [77] contenant du plutonium Pu sous forme PuO_2 . Les résultats ont montré une micro-encapsulation physique du PuO_2 , alors que dans le cas du plomb et du mercure, utilisés également dans la publication, une immobilisation de nature plutôt chimique est notée.

Par ses nombreuses propriétés, telles qu'une bonne adhésion aux surfaces métalliques, une absence de retrait à long terme et une capacité à stabiliser les radioéléments, la matrice MKP est une matrice d'intérêt pour le démantèlement des centrales nucléaires [78].

III.2.d. Comparaison entre matrices Portland et MKP vis-à-vis de l'encapsulation de déchets hors uranium

La matrice MKP et la matrice au ciment Portland se différencient au moins au travers des deux caractéristiques suivantes :

- La chimie : la prise d'une matrice phospho-magnésienne découle d'une réaction acide-base, alors que celle d'un ciment Portland fait suite à des réactions d'hydratation ;
- Le domaine de pH [72] : la matrice phospho-magnésienne est caractérisée par un pH de son eau interstitielle (eau libre) compris entre 4 et 7, tandis que le ciment Portland possède un pH supérieur à 13.

Wang *et al.* [79] ont étudié l'influence de ces deux types de matrices cimentaires, sous forme de pâte de ciment, sur la stabilisation et la solidification de plomb en terme de performances mécaniques et de quantité de matière lixiviable. Un total de 5 formulations a été testé : trois formulations à base de ciment Portland et deux à base de ciment phospho-magnésien. Pour

Chapitre I :
Etude bibliographique

chaque ciment, une des formulations remplace le ciment par 50% de cendres volantes afin de diminuer l’empreinte énergétique et aussi augmenter la rétention du plomb. Enfin, une formulation au ciment Portland a été substituée par 5% de KH_2PO_4 pour comparer l’effet de l’ajout de phosphate (apporté par le KH_2PO_4) à celui des cendres volantes vis-à-vis de la rétention du plomb. Les matrices MKP sont formulées avec un rapport molaire Mg/P stœchiométrique de 3. Les formulations sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition des formulations pour l’immobilisation du plomb, données extraites de Wang et al.[79]

Liant	Composés (ratio massique)					
	OPC	MgO ^a	KH_2PO_4 ^b	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	CV	E/C ^c
SS1 OPC	1	-	-	0,01	-	0,3
SS2 OPC + 50% CV	0,5	-	-	0,01	0,5	0,3
SS3 OPC + 5% KH_2PO_4	1	-	0,05	0,01	-	0,3
SS4 MKP	-	0,493	0,507	0,01	-	0,3
SS5 MKP + 50% CV	-	0,247	0,253	0,01	0,5	0,3

^a pureté de 90.7% du MgO ; ^b rapport molaire Mg/P = 3 ; ^c rapport massique E/C = 0,3

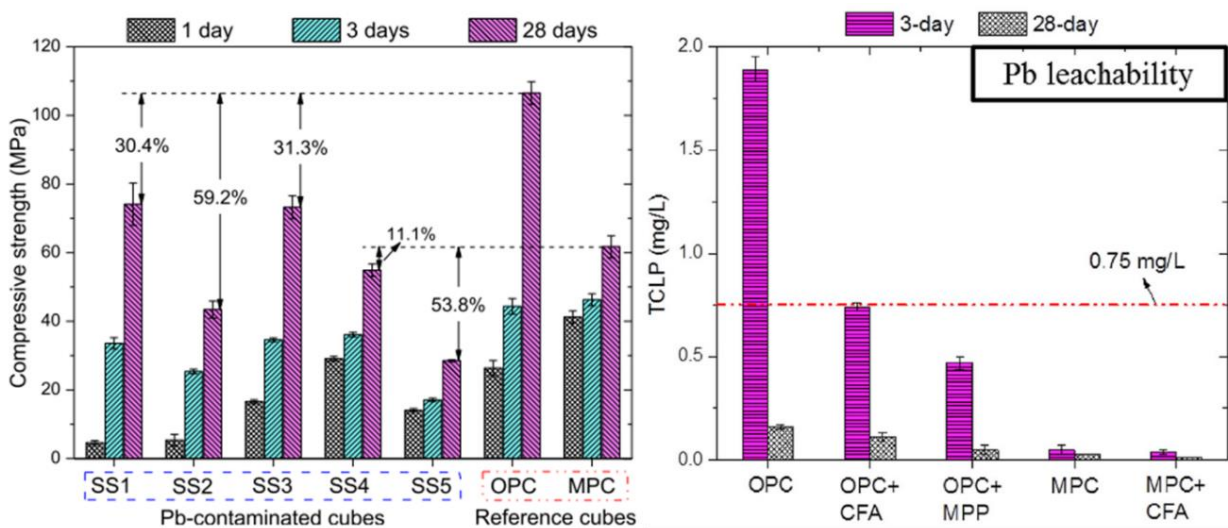


Figure 24 : Influence de type de matrice cimentaire utilisée sur l’immobilisation du plomb ; Gauche : Evolution de la résistance en compression à différentes échéances 1, 3 et 28 jours en fonction de la formulation; Droite : Evolution de la quantité de plomb lixiviée à différentes échéances de 3 et 28 jours en fonction de la formulation, issu de Wang et al. [79]

L’évolution de la résistance en compression en fonction du temps (Figure 24 - gauche) ainsi que l’évolution de la quantité de plomb lixiviée à différentes échéances (Figure 24 - droite) ont été étudiées. L’addition de plomb sous forme de nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ diminue l’ensemble des

résistances en compression à 28 jours par rapport aux références, quelle que soit la matrice cimentaire utilisée. Les performances des matrices de référence, sans cendres volantes ni plomb, à même E/C, sont significativement meilleures dans le cas du Portland par rapport au MKP (rapport de près de 2).

L'ajout de cendres volantes diminue les performances mécaniques de moitié à 28 jours pour les deux types de matrices. La substitution de 5% de ciment Portland par du KH_2PO_4 pour la matrice contenant du plomb n'impacte quasiment pas les performances mécaniques par rapport à la matrice de référence SS1 (au ciment Portland seul).

Les résultats de lixiviation montrent que la matrice Portland de référence (SS1) possède la plus grande quantité de plomb lixiviée. La substitution du ciment par 50% de cendres volantes (SS2) permet d'améliorer ces résultats, en divisant par 2 la concentration de plomb lixiviée. La matrice SS3 contenant 5% de KH_2PO_4 possède une quantité encore plus faible de plomb lixiviée, ce qui s'expliquerait par la transformation du plomb en phosphate de plomb, moins soluble que le nitrate de plomb.

Dans les matrices MKP, ces résultats sont encore meilleurs. Il semble que la présence de phosphate permette d'immobiliser les espèces solubles sous forme de phosphate. Wang et al. [79] ont donc effectué des analyses de diffraction des rayons X pour vérifier la présence (ou non) de phases phosphatées contenant du plomb (Figure 25).

Les analyses par diffraction des rayons X montrent que dans le cas de la matrice MKP (Figure 25- a.), le plomb cristallise sous forme de pyromorphite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et de phosphate de plomb tels que $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Dans le cas de la matrice au ciment Portland, aucune phase cristallisée contenant du plomb n'est observée. Seules les phases cristallisées provenant de l'hydratation du ciment Portland sont observées. Les données de lixiviation (tels que celles de la formulation SS1) permettent de conclure que le plomb subit une encapsulation physique.

Chapitre I :
Etude bibliographique

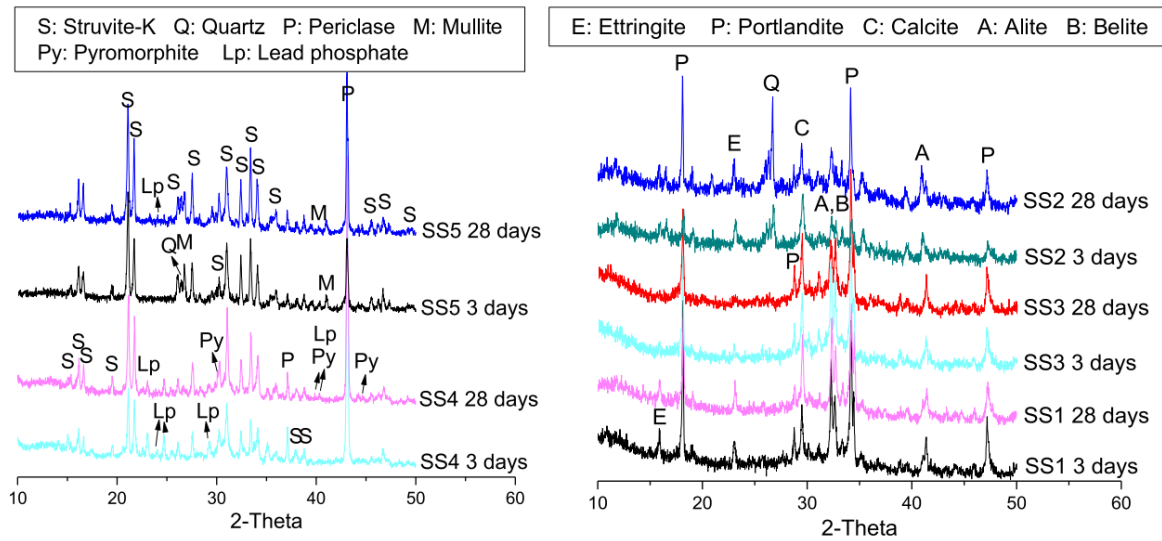


Figure 25 : Diffractogrammes de rayons X des matrices cimentaires à 3 et 28 jours (Gauche : matrice MKP ; Droite : Matrice au ciment Portland) d'après Wang et al.[79]

En résumé les résultats de Wang et al. [79] sur les matrices MKP et Portland montrent que :

- La résistance en compression des deux types de ciments est différente pour un même E/C ;
- La matrice phospho-magnésienne permet le piégeage chimique par la formation de phosphate de plomb ;
- La présence de phosphate dans le ciment Portland permet d'améliorer la stabilisation du plomb ;
- La matrice Portland crée une encapsulation physique du plomb ;
- L'ajout de cendres volantes permet de diminuer la quantité de plomb lixiviée, très probablement par remplissage des pores du matériau.

III.3. Stabilisation de l'Uranium en matrice cimentaire

De nombreux travaux rapportent l'incorporation de déchets contenant de l'uranium [80]–[83]. Ce paragraphe recense les différentes études selon les formes chimiques de l'uranium considérées, métal ou oxyde, ainsi que les éventuelles étapes de mise en forme de l'uranium selon que celui-ci est incorporé sous forme de granulats ou de poudre. Dans toute cette partie, il ne s'agit pas d'utiliser l'uranium pour le blindage, mais seulement pour le stabiliser et l'immobiliser en matrice cimentaire.

III.3.a. Stabilisation de l'uranium métallique (U métal)

Au contact de ciment Portland, l'uranium métallique réagit avec l'eau porale de pH élevé, conduisant à sa corrosion et à la formation de dihydrogène gazeux, pouvant mener à la fissuration du matériau [72],[80],[81].

La matrice MKP a été utilisée dans le but d'éviter ce phénomène. En effet, son domaine de pH plus faible que le ciment Portland permet de limiter la corrosion de l'uranium métallique [81].

Les travaux menés par Covill et al. [80] concernent le développement d'une matrice MKP pour l'encapsulation de l'uranium métallique. Cette équipe de recherche a évalué de nombreux paramètres tels que la résistance en compression, la stabilité dimensionnelle, la porosité et l'avancement de réaction (par analyse thermogravimétrique). Les formulations développées sont présentées dans le Tableau 7. Elles intègrent une quantité significative de cendres volantes dans des matrices sur-stœchiométriques (50% en masse du ciment), pour atteindre des performances mécaniques comprises entre 28 et 38 MPa à un an.

Tableau 7 : Formulations de matrice phospho-magnésienne développées par Covill et al.[80]

Mg/P	E/S	H ₃ BO ₃	Cendres volantes	Résistance en compression à 360 jours
1,5	0,26 *	2%	50% **	38 MPa
1,5	0,28 *	2%	50% **	28 MPa

* rapport massique eau sur solide (E/S), le solide représente l'ensemble des poudres

** en masse par rapport à la masse de ciment (MgO + KH₂PO₄)

Lors de sa thèse réalisée à la suite des travaux menés par Covill *et al.*, Montague [81] a développé une nouvelle formulation possédant de meilleures performances mécaniques que dans [80] (Tableau 8). Cependant, ces travaux ont montré que la passivation de l'uranium à l'intérieur de la matrice phospho-magnésienne n'était pas possible. La corrosion de l'uranium métallique a mené à la formation d'hydruure d'uranium UH₃ hautement pyrophorique.

Tableau 8 : Formulation de matrice phospho-magnésienne pour l'encapsulation d'uranium métallique par Montage [81]

Mg/P	E/C	H ₃ BO ₃	Cendres volantes	Résistance en compression à 360 jours
1,75	0,44 - 0,48	18%*	50%**	61,7 ± 6.5 MPa

* en masse par rapport au MgO

** en masse par rapport à la masse de ciment (MgO + KH₂PO₄) et l'eau

III.3.b. Stabilisation de l'uranium sous forme oxyde (UO₃, UO₂ et U₃O₈)

III.3.b.i Matrice MKP

L'uranium sous forme (VI) peut réagir avec les phosphates présents dans la matrice cimentaire. Les travaux de thèse de Crétaz [84] montrent que l'ensemble des phases phosphatées contenant de l'uranium possèdent une solubilité faible (K_s de l'ordre de 10^{-49}). La présence de potassium et de phosphates permettrait de former préférentiellement de la Méta-Ankoleïte de formule K₂(UO₂)₂(PO₄)₂·6H₂O. Mehta *et al.* [85] ont montré la possibilité de former des phosphates en solution à partir de nitrate d'uranyle.

Des travaux menés par Singh *et al.* [86] sur l'immobilisation de l'uranium (VI) en présence de phosphate montrent que l'uranium peut précipiter sous plusieurs autres formes de phosphates, comme UO₂HPO₄·3H₂O, la chernikovite UO₂HPO₄·4H₂O ou encore (UO₂)₃(PO₄)₂·4H₂O.

III.3.b.ii Matrice Portland

Pour l'uranium en matrice Portland, Glasser [69] montre qu'au degré d'oxydation (VI), il se forme des uranates de calcium hydratés et des silicates de calcium et d'uranyle (Tableau 9).

Tableau 9 : Récapitulatif des réactions chimiques possibles avec la matrice au ciment Portland en fonction de l'élément chimique considéré, issu de Glasser [69]

Reactions of the Cr, Mo, U group with cement			
Element	Species M(III)	Stability M(VI)	Characteristics. Solubility-limiting phase(s)
Cr		Yes	Poorly immobilised, substitutes for SO ₄ ²⁻ to a limited extent
Cr	Yes		Forms calcium (chromium III, aluminium III) hydrates
Mo	No	Yes	Insoluble CaMoO ₄ and Mo analogues of sulfate salts
W	No	Yes	No data
U	No	Yes	Complex: calcium uranate hydrates, CaUO ₄ ·xH ₂ O and calcium uranyl silicates, e.g. uranophane

En complément, Moroni et Glasser [87] ont étudié les réactions chimiques entre l'uranium (VI), sous forme de métaschoepite $UO_3 \cdot 2H_2O$ et les principaux composés du ciment Portland. Leurs résultats ont montré la possibilité de précipiter l'uranium sous forme de silicate de calcium et d'uranium dans les C-A-S-H (synthèse de 4 mois à $85^\circ C$). Atkins et Glasser [88] montrent que le gel de C-A-S-H est responsable de la majeure partie de l'immobilisation physique et chimique de l'uranium.

La métaschoepite $UO_3 \cdot 2H_2O$ n'a pas été retenue dans ce travail de thèse à cause de sa masse volumique ($\sim 4,8 \text{ g.cm}^{-3}$), ce qui procure des propriétés de blindages inférieures aux formes chimiques plus denses tel que U_3O_8 .

III.3.c. Comparaison des matrices MKP et Portland pour la stabilisation de l'uranium

Des stocks importants d'uranium naturel, appauvri et légèrement enrichi, et sous forme d'oxydes, existent au Royaume-Uni. Collier *et al.* [82] ont investigué la tenue à la lixiviation de l' UO_3 et des oxydes d'uranium (UO_2 et U_3O_8) sous forme de poudres, dans des matrices de verre et de ciment. Les deux matrices cimentaires utilisées sont (1) le ciment Portland (OPC) additionné soit de cendres volantes (CV), soit de laitier de haut fourneau (BFS en anglais pour *Blast Furnace Slag*), et (2) la matrice phospho-magnésienne (MKP). Les formulations utilisées sont présentées dans le Tableau 10 et le Tableau 11.

Tableau 10 : Formulations de matrices au ciment Portland étudiées par Collier *et al.*[82]

Système	OPC : CV *	OPC : BFS *	E/S **	% UO_3 ***
OPC : CV	1/3	-	0,45	$24,70 \pm 2,30$
OPC : BFS	-	1/3	0,35	$28,85 \pm 0,95$

* rapport massique

** rapport eau sur solide, le solide est composé du OPC et des additifs (CV ou BFS)

*** pourcentage massique de la matrice cimentaire complète (solide + eau)

Tableau 11 : Formulation de matrice phospho-magnésienne étudiée par Collier *et al.*[82]

Système	Mg/P ^a	% CV ^b	% H_3BO_3 ^b	E/S ^c	% UO_3 ^d
MKP	1,5	50 %	1.8 %	0,30	$29,65 \pm 0,85$

^a rapport molaire Mg/P

^b pourcentage de CV par rapport à la masse de ciment ($MgO + KH_2PO_4$) et l'eau

^c rapport eau sur solide, le solide est composé des CV, du MgO et du KH_2PO_4

^d pourcentage massique de la matrice cimentaire complète (solide + eau)

Les résultats de lixiviation à 28 jours sur les poudres uranifères seules montrent que l'UO₃ possède la plus grande quantité d'uranium lixiviée (1.47% en masse). Les résultats pour UO₂ et U₃O₈ sont du même ordre de grandeur (inférieure à 0,1% en masse).

Dans le cas des matrices cimentaires, deux températures de lixiviation de 40°C et 90°C ont été utilisées. Les résultats de lixiviation à 28 jours (Tableau 12) montrent que la quantité d'UO₃ lixiviée des matrices au ciment Portland est 4 fois inférieure par rapport à la poudre seule. Dans le cas de la matrice MKP, cette valeur passe à 3. La quantité d'UO₃ lixiviée ne dépend pas de la température.

Tableau 12 : *Quantité d'UO₃ lixiviée en fonction de la nature de la matrice cimentaire et de la température issu de Collier et al [82]*

Cement system	Leaching temperature (°C)	Quantity of U leached (wt.%)
BFS:OPC	40	$3.20-3.73 \times 10^{-4}$
BFS:OPC	90	$1.78-4.15 \times 10^{-4}$
PFA:OPC	40	$1.80-2.08 \times 10^{-4}$
PFA:OPC	90	$2.74-4.24 \times 10^{-5}$
MPC	40	$1.11-1.19 \times 10^{-3}$
MPC	90	$1.24-1.40 \times 10^{-3}$

Les données présentées dans les tableaux 10 à 12 ne peuvent être comparées entre elles. En effet, les méthodes de quantifications de la quantité d'uranium lixiviée sont différentes.

III.4. Matrices cimentaires de blindage à l'uranium appauvri

Dans le cadre d'un programme de recherche de l'Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (INEEL, USA), des bétons à l'uranium appauvri ont été développés par Lessing et Quapp [13]:[14], dans le but d'être utilisés comme matériaux de blindage pour la conservation des combustibles usés.

Il s'agit du système DUCRETE™, qui incorpore l'Uapp sous forme de granules DUAGG [13]:[14]. Il permet une augmentation significative du blindage avec des parois moins épaisses et beaucoup plus légère, correspondant à une diminution de 71% des épaisseurs (51% de l'encombrement), et de près de 18% en masse par rapport au béton classique utilisé [89].

Cette partie détaille les modes d'obtention des granulats d'Uapp (DUAGG) et la formulation des bétons DUCRETE eux-mêmes, avant de présenter les principales performances de ces bétons. Les avantages et les inconvénients de ce système sont abordés à la fin de cette partie.

III.4.a. Les granulats à l'uranium appauvri DUAGG

Les granulats DUAGG sont constitués d'oxyde d'uranium appauvri sous forme UO_2 (DUO_2 pour *Depleted UO_2*). La teneur en UO_2 est de 93% [6]. Le DUO_2 provient de UF_6 en U_3O_8 , puis en UO_2 . A la suite de ce processus, la poudre de DUO_2 est stockée avant sa mise en forme.

L'étape suivante consiste à malaxer la poudre de DUO_2 vers un malaxeur en présence d'un additif de frittage et de liant. Le mélange est ensuite envoyé vers une briqueterie afin de fabriquer des blocs (briquettes) de taille désirée. Une fois les briquettes synthétisées, elles sont envoyées vers un trieur. Selon la taille des briquettes, celles-ci sont soit stockées pour un usage ultérieur ou alors renvoyées dans le malaxeur pour répéter le processus.

Les briquettes de dimensions correctes sont densifiées par frittage aux alentours de $1300^{\circ}C$, avant d'être classées selon leur taille. Les particules trop grosses sont renvoyées pour subir une nouvelle étape de broyage, et les autres sont stockées dans des silos avant utilisation.

Un malaxeur permet de créer un prémix⁴ du béton à l'uranium. Il s'agit du mélange des différents constituants prêts à l'emploi, juste avant l'addition d'eau.

La Figure 26 et la Figure 27 présentent les processus de fabrication des DUAGG américain et russe. Les deux protocoles se différencient essentiellement par la position de l'étape de broyage des briquettes. Dans le protocole américain, l'étape de broyage se situe en aval du frittage des briquettes. Dans le protocole russe, l'étape de broyage se situe en amont du frittage des granulats. Le procédé russe ne trie pas les agrégats par taille après l'étape de broyage. L'utilisation de ces briquettes dans une matrice cimentaire au ciment Portland permet de former le béton DUCRETE.

⁴ Prémix : mélange sec des différents constituants solides (ciment, granulats) d'une matrice cimentaire (hors eau)

Chapitre I :
Etude bibliographique

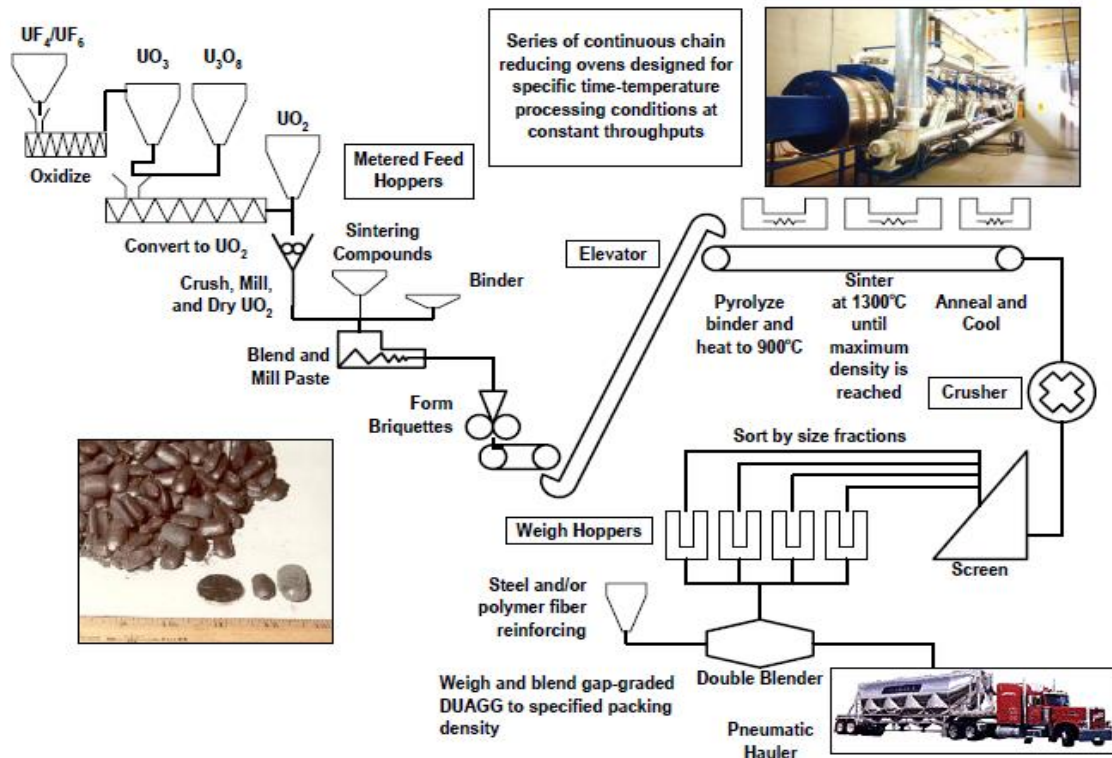


Figure 26 : Représentation de l'ensemble du processus de fabrication américain des agrégats DUAGG d'après Dole et Quapp [90]

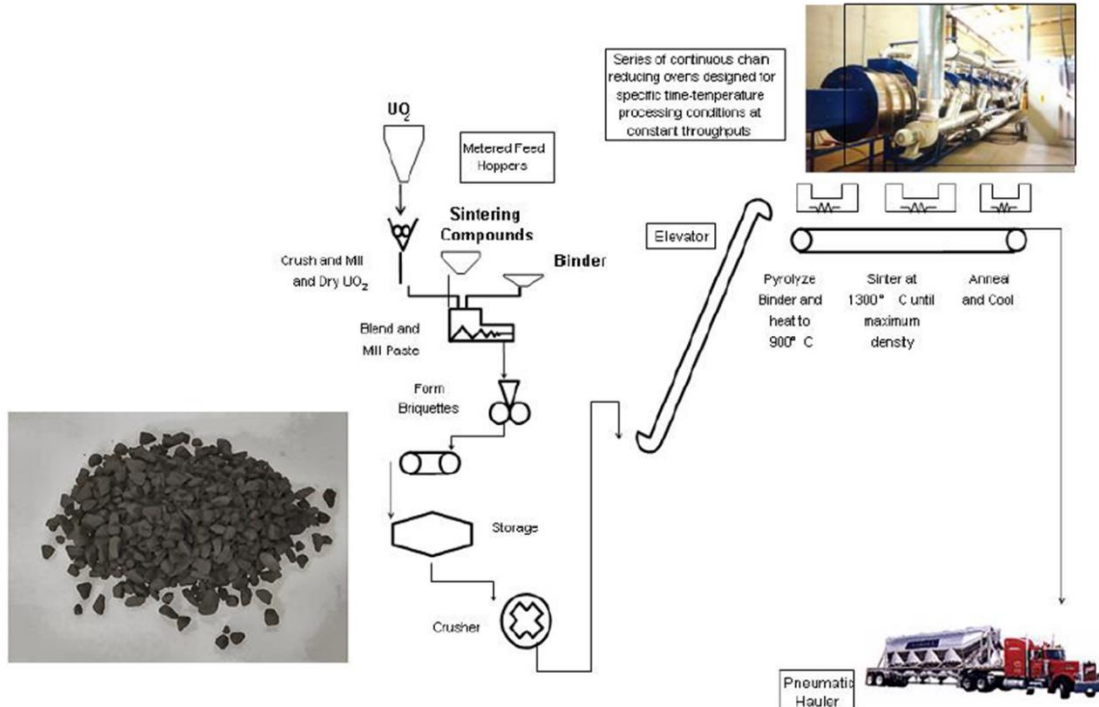


Figure 27 : Représentation de l'ensemble du processus de fabrication russe des agrégats DUAGG d'après Dole et Quapp [90]

III.4.b. Le béton au ciment Portland à l'uranium appauvri DUCRETE (Depleted Uranium conCRETE)

Les bétons à l'uranium appauvri appelés DUCRETE incorporent directement les agrégats DUAGG. Ces bétons sont caractérisés par une densité élevée, de l'ordre de 6. Les travaux présentés par Dole et Quapp [90] montrent une teneur massique en UO_2 de plus de 86%. Ces bétons sont caractérisés par une résistance en compression de l'ordre de 30 MPa à 28 jours.

La formulation de ces bétons implique l'utilisation d'une classe granulaire spécifique des DUAGG. En accord avec la norme ACI⁵, il s'agit de la classe granulaire numéro 8 soit 2,36 mm. Le terme de mortier est donc plus adapté au cas du DUCRETE que celui de béton.

Les caractéristiques et les formulations des DUCRETE sont présentées dans le Tableau 13. L'ajout de cendres volantes à la formulation augmente la demande en eau, pour une ouvrabilité⁶ identique.

Tableau 13 : Composition et caractéristiques des bétons DUCRETE d'après Dole et Quapp [90]

Major ingredient ^a	Sample 7 ratios	Sample 8 ratios	Sample no.	Measured density (lb/ft ³)	Strength, (psi)	DUAGG density ^a (g/cm ³)	Small fines
Cement	1	1	7	5.72	4310	8.1 ^b	Fly ash
DUAGG	9.6	8.18	8	5.87	4430	8.1 ^b	None
Fly ash	0.2	—	^a DUAGG briquettes are crushed and screened to yield American Concrete Institute no. 8 size fraction. ^b Sample contained about 0.36 wt % metal fibers to increase DUCRETE flexural strength.				
Water	0.32	0.29					
Cured density (g/cm ³)	5.72	5.87					

III.4.c. Performances des matrices de blindage DUCRETE à l'Uapp

Le mélange d'une matrice cimentaire Portland à bas numéro atomique Z et du DUAGG à haut Z permet d'atténuer les neutrons et les rayonnements gamma respectivement, ce qui fait de cette matrice un matériau de choix pour des applications de blindage dans le domaine du nucléaire. D'après Ferrada *et al.* [91], les granulats d'oxydes d'uranium frittés composant le DUAGG de

⁵ ACI : American Concrete Institute

⁶ Ouvrabilité : Caractérise la rhéologie, *i.e.* l'étalement ou l'affaissement du béton.

formule UO_2 sont caractérisés par une densité élevée. En conséquence, la densité théorique du béton serait de $7,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les valeurs de blindage de l'étude [6], c'est-à-dire de la couche de demi-atténuation (HVL), sont présentées dans le Tableau 14 pour une énergie de 1,17 MeV. Cette énergie correspond typiquement à l'énergie d'une source au cobalt ^{60}Co . Les résultats montrent une forte dépendance de HVL à la masse volumique du matériau, et au numéro atomique des éléments constituant les matériaux de blindage. L'utilisation du système DUCRETE™ permet de diminuer couche de demi-atténuation jusqu'à un facteur 3.

Tableau 14 : Valeurs de la couche de demi-atténuation HVL pour différents matériaux pour une énergie des photons de 1 MeV

Type de matériaux	Masse volumique du matériau (g.cm^{-3})	Valeur de la couche de demi-atténuation HVL (cm) à 1,17 MeV	Références
Uranium métal	19,1	0,5	
Plomb	11,3	0,9	
Acier	8,0	1,4	
DUCRETE	5 à 7*	2,4 à 1,5*	[6]
Magnétite ⁷	5,2	3,2	
Béton	2,2	4,5	
Béton avec Barite ⁸	2,9 à 3,2*	4,5 à 3,6*	[92]

* dépend de la formulation du matériau utilisé

III.4.d. Avantages et inconvénients

Dole et Quapp [90] montrent que les masses volumiques des bétons à l'uranium appauvri sont multipliées par un facteur de l'ordre de 4 par rapport à un béton incorporant des granulats ordinaires. Les formulations présentées (Tableau 13) sont caractérisées par une masse volumique de $8,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Ceci est dû à la présence de 86% en masse d' UO_2 à l'intérieur de ces bétons. L'utilisation d' UO_2 dans le DUAGG à la place d' U_3O_8 ou d'uranium métal est lié à leurs propriétés physico-chimiques. En effet, ces différentes formes chimiques sont caractérisées par des masses volumiques et des réactivités différentes (Tableau 2).

⁷ Magnétite : minéral de formule Fe_3O_4

⁸ Barite : minéral de formule $BaSO_4$

Chapitre I :
Etude bibliographique

L'uranium métal possède la masse volumique la plus élevée avec $19,1 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $10,97 \text{ g.cm}^{-3}$ pour UO_2 et $8,38 \text{ g.cm}^{-3}$ pour U_3O_8 .

En se basant seulement sur les masses volumiques, l'uranium métal est le plus performant en terme de blindage. Cependant, il est instable à l'air, puisqu'il s'agit d'un métal pyrophorique. Comparativement, UO_2 possède une réactivité moins élevée par rapport à l'uranium métal, mais il peut s'oxyder en UO_3 , voire même en U_3O_8 à l'air. U_3O_8 est plus stable chimiquement que UO_2 et U métallique, mais il possède une masse volumique plus faible.

UO_2 a été choisi dans le cas des DUAGG car il possède une masse volumique plus élevée qu' U_3O_8 . Pour éviter l'oxydation de UO_2 en U_3O_8 , les briquettes sont recouvertes d'un liant inorganique composé d'argiles, de bore, d'oxyde de fer et d'autres matériaux similaires au basalte [91].

Par contre, la fabrication des agrégats DUAGG nécessite de hautes températures, de l'ordre de 1300°C , pour permettre le frittage et la densification de ces agrégats, et des étapes ultérieures de classification granulométrique et de recyclage éventuel, ce qui rend leur fabrication très coûteuse à l'échelle industrielle.

Une étude [6] sur l'atténuation d'un rayonnement de $1,17 \text{ MeV}$ (source au Cobalt ^{60}Co) a permis de comparer l'épaisseur de matériau nécessaire pour atténuer de moitié l'intensité du rayonnement. La combinaison d'un liant à bas numéro atomique et d'agrégats DUAGG permet de diminuer l'épaisseur de béton nécessaire pour atténuer le même rayonnement d'un facteur 2 (i.e. de 50%).

Tableau 15 : Comparaison des résultats de lixiviation selon la norme TCLP de EPA d'après Dole et Quapp [90]

Uranium form ^a	U concentration in leachate (mg-U/L)
DUCRETE	0.42
DUAGG	4
UO_2	172
U_3O_8	420
UF_4	7367
UO_3	6900

Enfin, des essais de lixiviation selon la méthode « Toxicity characteristic leaching procedure » (TCLP) de l'EPA⁹ ont permis de montrer une diminution de la quantité d'uranium lixiviée lors du passage du DUAGG au DUCRETE [90]. Cependant la concentration de 0.42 mg.L⁻¹ d'uranium lixivié est supérieure à la limite fixée de 0.03 mg.L⁻¹ pour l'eau potable.

IV. Bilan et orientations d'étude

IV.1. Bilan

La formulation de matériaux cimentaires est complexe, parce qu'elle fait intervenir tout un ensemble de paramètres de premier ordre, et des phénomènes physiques et chimiques simultanés.

Dans le cas de la matrice phospho-magnésienne (MKP), l'analyse bibliographique montre que l'incorporation de l'Uapp est préférable dans une pâte, l'ajout d'un squelette granulaire n'ayant pas montré un très grand intérêt vis-à-vis des performances mécaniques. Les paramètres primordiaux de formulation sont le rapport molaire Mg/P et le rapport massique E/C. Ceux-ci gouvernent notamment les propriétés mécaniques. L'incorporation d'U₃O₈ (forme préférentielle de l'Uapp, ne nécessitant pas de procédé chimique pour être obtenu, et de bonne stabilité chimique) se fera dans la pâte MKP afin d'optimiser la quantité présente. Cette intégration peut se faire de deux manières : par ajout à une formulation avec un Mg/P > 1 ou alors par ajout à une matrice stœchiométriques (Mg/P = 1). Dans le cas de la matrice stœchiométrique, l'U₃O₈ pourrait remplacer le MgO sur-stœchiométrique habituellement utilisé, si sa présence n'induit pas de désordres dans la matrice. Du fait de sa composition chimique avec la présence de phosphates, l'uranium appauvri pourrait réagir pour former des phosphates d'uranium hydratés ou non.

Dans le cas de la matrice Portland, la littérature montre qu'une incorporation en mortier est à privilégier pour atteindre des performances mécaniques élevées (au-delà de 50MPa), tout en conservant une bonne stabilité dimensionnelle, comparativement à la pâte de ciment seule. De nombreux paramètres influencent les propriétés du mortier, tels que les rapports massiques E/C et S/C, la nature des additifs minéraux utilisés (cendres volantes, etc.) et la composition du squelette granulaire. En première approche, l'incorporation de l'uranium appauvri se fera dans un mortier au ciment Portland avec un rapport S/C de 3, qui donne des performances

⁹ U.S. Environmental Protection Agency (l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement)

mécaniques optimales. L'uranium peut être rajouté en tant que filler (fines), afin d'optimiser la compacité de la matrice cimentaire. Il peut également substituer les composants du ciment, comme le ciment ou le sable. Dans le cas présent, il a été choisi de substituer l'uranium au sable. En effet, une substitution partielle du ciment revient à une diminution de la phase liante responsable du développement des performances mécaniques, et donc à un risque réel de diminution de celles-ci. Une autre solution consiste à substituer les plus grandes classes granulométriques du squelette granulaire par mise en forme d'une poudre d' U_3O_8 sous forme de granules. Le caractère basique de la solution interstitielle des ciments Portland et la présence de calcium soluble rendent possible la formation d'uranates de calcium à partir de l'uranium appauvri.

IV.2. Orientations d'étude

Du fait de sa stabilité chimique et de l'absence de mise en œuvre chimique nécessaire, il a été choisi d'incorporer l'uranium préférentiellement sous sa forme U_3O_8 . Les objectifs consistent, d'une part, à incorporer le maximum d'uranium pour permettre un blocage des rayonnements ionisants, et d'autre part, à optimiser la formulation des matrices cimentaires vis-à-vis de leur ouvrabilité, de leurs propriétés mécaniques, de résistance thermique et de blindage.

IV.2.a. Formulation des matrices cimentaires

Cette étude de formulation doit permettre d'optimiser les propriétés physiques des matériaux cimentaires. Elle se fera à deux échelles, d'une part, une « grande échelle » pluri-centimétrique où des formulations analogues seront utilisées, et caractérisées au moyen d'essais normalisés (notamment sur cubes de 4 cm de côté). Ces formulations analogues utiliseront des fines proches en granulométrie et surface spécifique de l' U_3O_8 , qui se présente, à réception du fournisseur (Orano), comme un solide en poudre. La deuxième échelle utilisée est une échelle miniature, avec les matériaux contenant U_3O_8 , pour respecter les mesures de radioprotection en vigueur. Cette partie nécessitera le développement de moyens d'essai miniatures, pour évaluer l'ouvrabilité et les performances mécaniques. Cette miniaturisation impacte les phénomènes physico-chimiques à l'intérieur des matériaux, ainsi une cure thermique devra être mise en place afin d'avoir des résultats similaires dans le temps aux échantillons à plus grande échelle. Les volumes de matière à la petite échelle étant insuffisants, seule la caractérisation rhéologique se fera à grande échelle sur les formulations analogues.

Un cahier des charges fourni par notre partenaire industriel (Orano) permet de qualifier l'utilisation des formulations dans le contexte de l'entreposage de combustibles usés. En plus

des caractéristiques à température ambiante (ouvrabilité, stabilité dimensionnelle, performances mécaniques), ce cahier des charges comporte une caractérisation mécanique des matériaux cimentaires après différentes cures thermiques, similaires aux températures au contact de ces assemblages de combustibles usés.

IV.2.b. Mise en forme de l'uranium appauvri

L'incorporation physique de l'uranium dans la matrice cimentaire peut se faire en considérant l'uranium sous forme de poudre. Dans le cas du développement des bétons à l'uranium DUCRETE, la mise en forme a été effectuée par frittage. Cependant, cette méthode est très énergivore. En se basant sur le développement de matériaux écoresponsables comme les bétons utilisant des agrégats recyclés, il est possible de développer des agrégats contenant de l'uranium. Pour cela, la technique de la granulation humide semble être une voie prometteuse. Elle permet de diminuer les risques de dissémination de matière pulvérulente. Des travaux menés par Motahari Karien et al. [93] sur l'utilisation de granules de fumées de silices dans des bétons montrent des performances mécaniques similaires aux bétons avec fumées de silice sans granulation humide.

IV.2.c. Caractérisation du mode d'incorporation

L'intégration d'uranium appauvri dans une matrice cimentaire peut se faire de différentes façons. Une incorporation chimique permet de former de nouvelles phases contenant de l'uranium. L'incorporation physique correspond à une encapsulation physique des particules d'uranium sans réactivité avec la matrice cimentaire. Enfin, l'incorporation physico-chimique correspond à la réaction surfacique des particules d'uranium et à leur blocage dans la matrice cimentaire. L'incorporation physico-chimique est un cas particulier de l'incorporation chimique. Elle correspond à l'encapsulation de grosses particules d'uranium ayant réagi de manière surfacique. L'ensemble des modes d'intégration possibles est schématisé dans la Figure 28. Le travail de thèse doit permettre de déterminer suivant lequel de ses modes l' U_3O_8 s'intègre en matrice cimentaire.

A l'issue de l'optimisation des performances à l'état frais puis durci (ouvrabilité, temps de prise, performances mécaniques, thermiques et de blindage), la caractérisation des modes d'incorporation d' U_3O_8 dans les matrices cimentaires optimales se fera à l'aide d'analyses par diffraction de rayons X, par thermogravimétrie (ATG-ATD), et par l'observation de la microstructure, en particulier pour déterminer l'homogénéité de la répartition de l' U_3O_8 et les phases éventuellement formées. La réactivité de U_3O_8 sera également étudiée par des réactions

accélérées en température et sous pression (en bombe hydrothermale), et à l'air libre, par immersion dans des eaux cimentaires caractéristiques des matériaux cimentaires étudiés (essais de lixiviation à température ambiante).

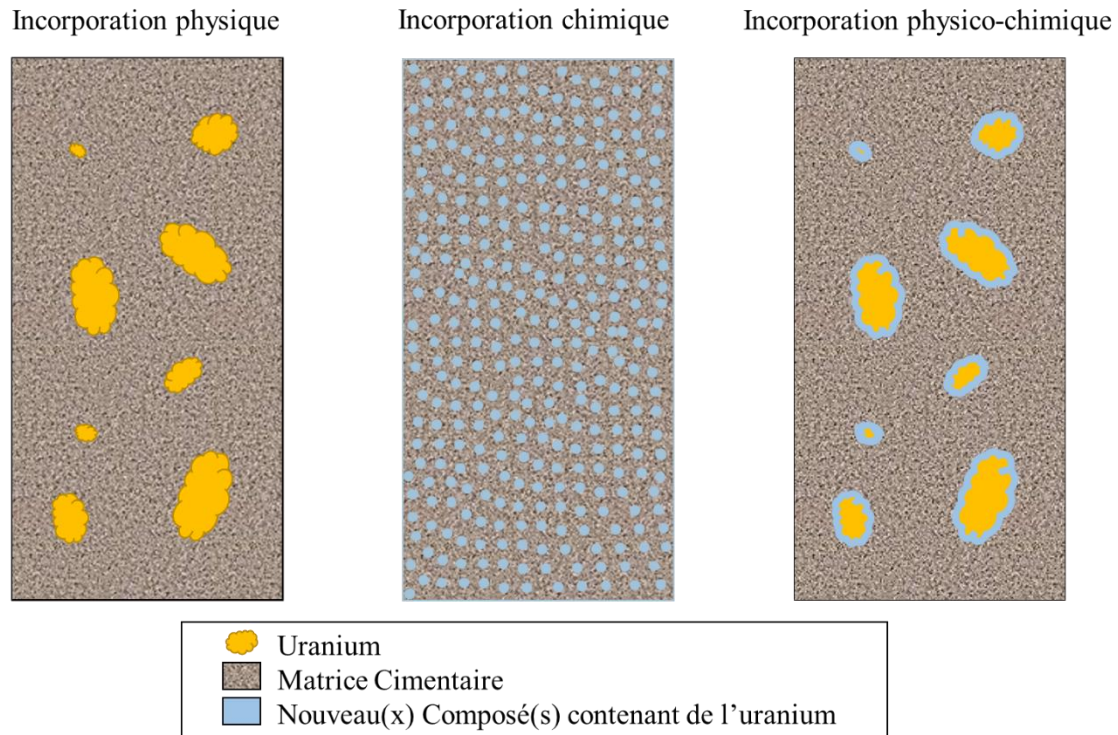


Figure 28 : Les différents modes d'incorporation possibles de l'uranium

IV.2.d. Qualification comme matériau de blindage

L'incorporation de l'uranium appauvri dans les matériaux cimentaires doit augmenter leurs capacités de blindages. Ainsi, des simulations numériques seront effectuées sur les formulations optimales développées dans le cas du ciment phospho-magnésien et du ciment Portland, pour permettre de juger leurs performances vis-à-vis de l'atténuation des rayonnements ionisants. En particulier, les distances de demi-atténuation et d'atténuation au dixième (HVL et TVL) seront évaluées en fonction de l'énergie du rayon ionisant incident

Chapitre II :

Matériaux et méthodes expérimentales

Plan du chapitre

I. Matériaux	62
I.1. L'uranium appauvri	62
I.2. Composants des matrices phospho-magnésiennes	65
I.3. Composants des matrices Portland	66
I.4. Les additifs minéraux	68
I.5. Choix d'un analogue non radioactif pour les essais à grande échelle	70
II. Méthodologies expérimentales	71
II.1. Méthodes de malaxages	72
II.2. Méthodes de caractérisations à l'état frais et à l'état durci des matrices cimentaires	72
II.3. Miniaturisations des essais mécaniques	76
II.4. Protocole d'essais en température : Cas du système NUHOMS®	83
II.5. Simulation des propriétés de blindage des matrices cimentaires	84

Annexes du chapitre

Annexe II-1	Méthodes de caractérisations physiques	253
Annexe II-2	Méthodes de caractérisations chimiques	255
Annexe II-3	Mesure du temps de prise au prisomètre Vicat	257
Annexe II-4	Essais mécaniques miniaturisés	258
Annexe II-5	Description des systèmes d'entreposage de combustible usé NUHOMS®	265
Annexe II-6	Mise en forme des poudres par granulation humide	268

Ce chapitre présente les différents matériaux et les méthodes expérimentales utilisées et éventuellement mises au point pour permettre la formulation de matrices cimentaires (pâtes ou mortiers), et la caractérisation physico-chimique des formulations les plus prometteuses (Figure 29). Les ciments phospho-magnésiens sont utilisés sous forme de pâtes, et le ciment Portland sous forme de mortiers.

Les matrices cimentaires incorporant de l'uranium appauvri sont formulées dans l'objectif de disposer de propriétés de blindage accrues par rapport aux matrices cimentaires classiques. En effet, le numéro atomique élevé de l'uranium ($Z=92$) lui confère des propriétés de blindage supérieures à celle du plomb par exemple. Ceci est dû aux interactions entre les rayonnements et le noyau de l'uranium. Ces phénomènes sont l'effet Compton, l'effet photoélectrique et la création de paires (Chapitre I). Une utilisation de l'uranium appauvri en matrice cimentaire permettrait, *in fine*, de diminuer l'épaisseur de matériau nécessaire pour atténuer un rayonnement ionisant à énergie équivalente.

Le fait de travailler avec des radioéléments, même faiblement radioactifs, limite les quantités manipulables à l'échelle du laboratoire. En effet, les quantités usuelles dans le domaine du génie civil, pour formuler des matrices cimentaires, ne permettent pas un travail dans un laboratoire classé zone publique. Il s'agit de miniaturiser les échantillons pour permettre de les caractériser à l'état frais et durci en toute sécurité vis-à-vis de la radioprotection.

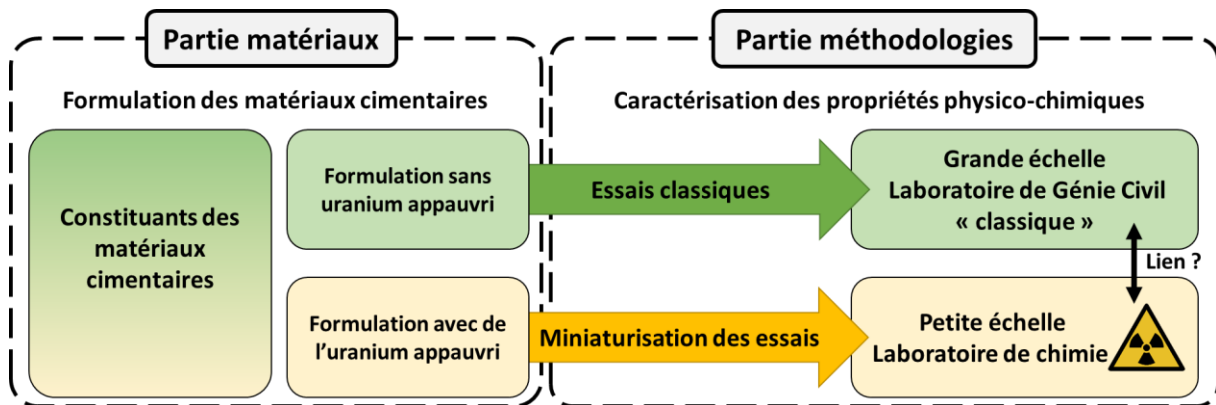


Figure 29 : Schématisation de l'organisation du chapitre II

Enfin, pour maximiser la quantité d'uranium appauvri incorporée au matériau, des granules de poudre d'uranium ont été mises en forme pour être intégrées à la formulation de mortiers, en remplacement des plus grandes classes granulaires du squelette granulaire. La méthode de mise en forme des poudres par granulation humide à froid est présentée en **Annexe II-6** à ce chapitre.

I. Matériaux

Cette partie présente les propriétés physico-chimiques des matières premières qui entrent dans la composition des matrices cimentaires formulées au cours de cette étude (*i.e.* ciments, sable, fines, retardateur de prise, superplastifiant, uranium sous différentes formes chimiques) (Figure 30). Elle décrit les différentes formes chimiques de l'uranium en première partie. Les caractéristiques physico-chimiques des constituants des matrices au ciment phospho-magnésien et au ciment Portland pur sont présentées dans un deuxième temps. L'Annexe II-1 et l'Annexe II-2 présentent respectivement les méthodes de caractérisations physiques et les méthodes de caractérisations chimiques utilisées au cours de cette thèse.

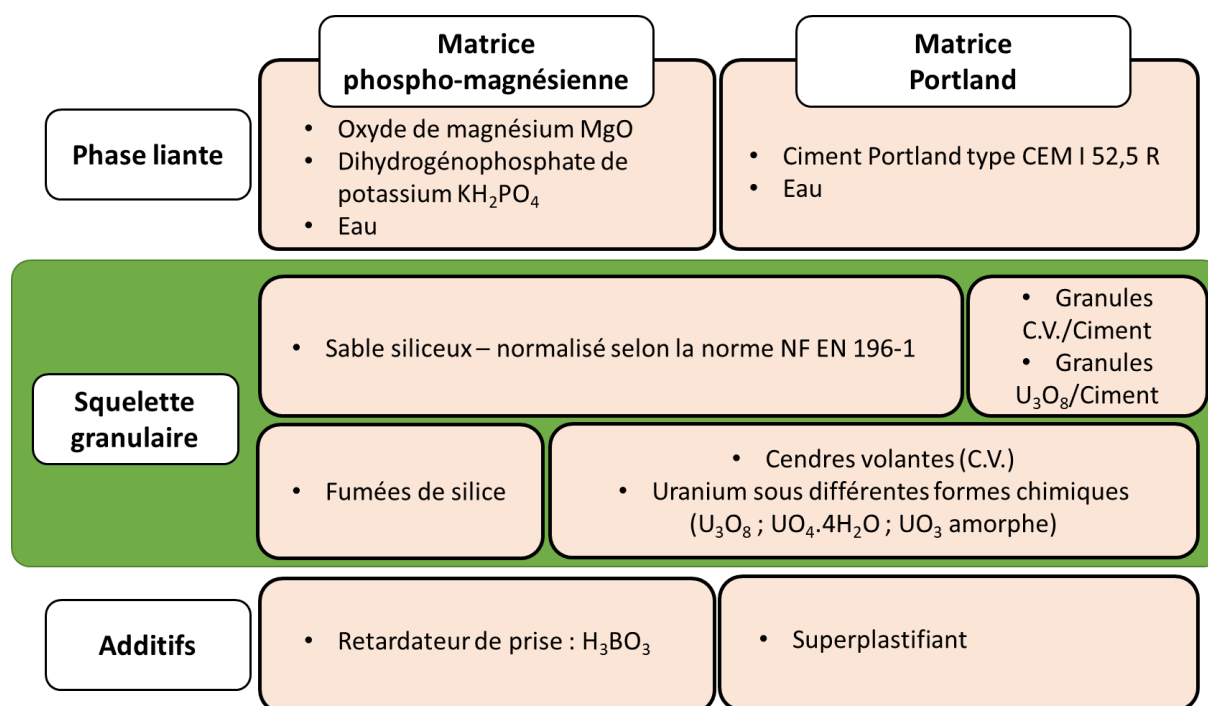


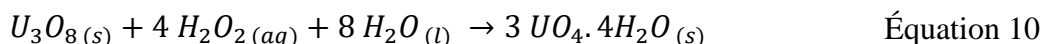
Figure 30 : Composition des matrices cimentaires utilisées

I.1. L'uranium appauvri

Comme on l'a vu au chapitre I, les différentes formes chimiques de l'uranium retenues sont l'oxyde d'uranium U_3O_8 , le peroxyde d'uranyle ou Studtite $(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de formule simplifiée $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et une phase amorphe obtenue par chauffage thermique de la Studtite, appelée UO_3 amorphe [94]. Dans le cadre de ces travaux, l'ensemble de ces composés a été synthétisé à partir d' U_3O_8 fourni par Orano, et issu des stocks français actuels.

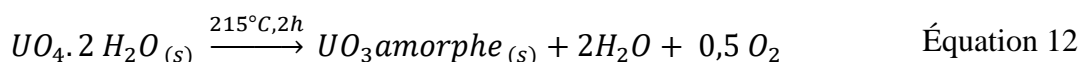
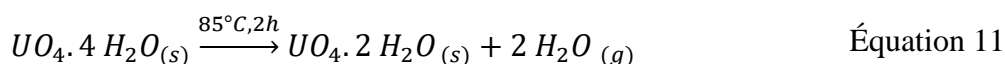
I.1.a. Synthèse des différentes formes chimiques de l'uranium

Dans cette thèse, le peroxyde d'uranyle est formé par réaction d'une suspension d' U_3O_8 avec du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , selon l'équation bilan indiquée ci-après. Le peroxyde apporte les ions H_3O^+ nécessaires à la dissolution et à l'oxydation de l'uranium contenu dans U_3O_8 au degré d'oxydation V.



La Studtite ainsi obtenue est un solide de couleur jaune qui sert de précurseur à la synthèse de l' UO_3 amorphe.

La réaction de décomposition thermique donnant l' UO_3 amorphe s'effectue en deux étapes, qui se composent de la déshydratation de la Studtite en Méta-Studtite $(UO_2)(O_2)(H_2O)_2$, par chauffage à $85^\circ C$ pendant 2h, suivie de la formation de l' UO_3 amorphe par chauffage à $215^\circ C$ pendant 2h [95]. Les réactions de formation des différents composés d'uranium à partir du peroxyde d'uranyle sont les suivantes :



La transformation chimique complète des différents composés est vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 31).

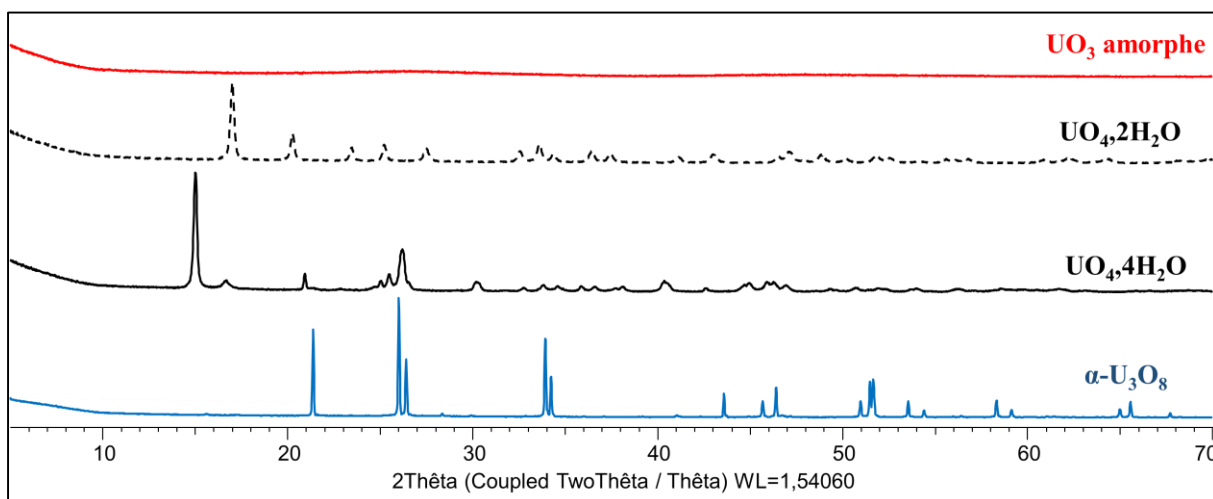


Figure 31: Diffractogrammes sur poudre des différents composés d'uranium synthétisés

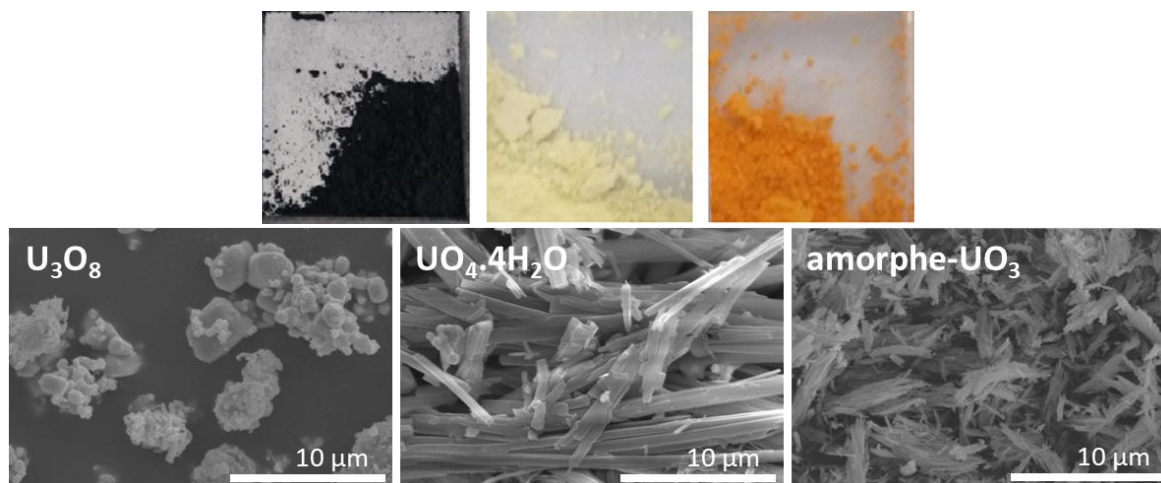


Figure 32 : Haut : macrophotographie des différents composés d'uranium utilisés (de gauche à droite : U_3O_8 ; $UO_4 \cdot 4H_2O$; UO_3 amorphe) ; Bas : Images en électrons secondaires des différents composés d'uranium (de gauche à droite : U_3O_8 ; $UO_4 \cdot 4H_2O$; UO_3 amorphe)

L' U_3O_8 et les composés synthétisés ($UO_4 \cdot 4H_2O$ et UO_3 amorphe) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (Figure 32) et par morpho-granulométrie (dont le mode opératoire est décrit en **Annexe II-1**), afin d'évaluer leur morphologie et leur distribution granulométrique (Figure 33).

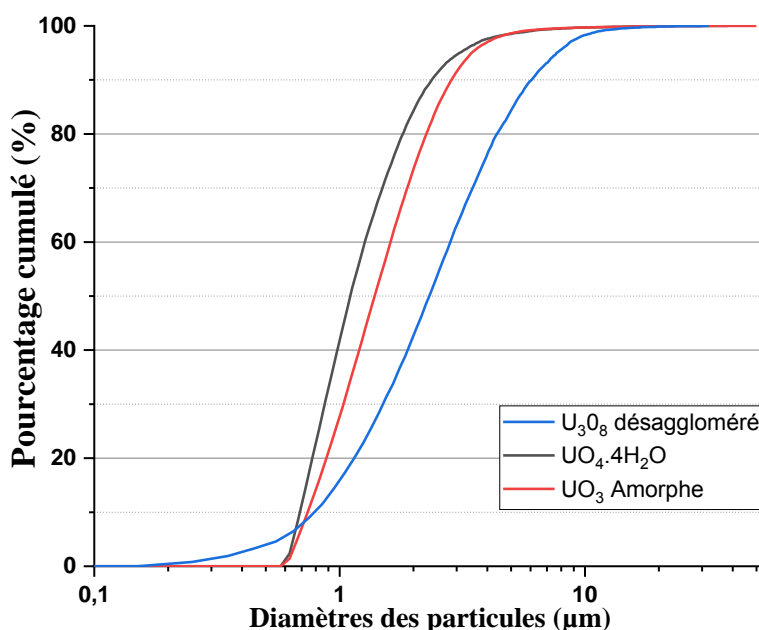


Figure 33 : Courbes granulométriques des différentes formes chimiques de l'uranium investiguées.

Ces analyses (Figure 32 et Figure 33) montrent des résultats très différents selon la variété chimique de l'uranium. U_3O_8 se caractérise par une forme sphérique tandis que la réaction de formation d' $UO_4 \cdot 4H_2O$, associée à un mécanisme de dissolution-précipitation, induit un

profond changement de morphologie et se traduit par la formation d'aiguilles. La décomposition thermique d' $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en UO_3 amorphe étant pseudo-morphique, UO_3 amorphe se présente également sous forme d'aiguilles. Les valeurs de distribution granulaire sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résumé des valeurs de distribution granulométrique des différents composés uranifères

Composés	Forme des particules	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
U_3O_8	Agrégats	$0,80 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,05$	$6,15 \pm 0,15$
$\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aiguilles	$0,69 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,04$	$2,37 \pm 0,11$
UO_3 amorphe	Aiguilles	$0,77 \pm 0,01$	$1,38 \pm 0,04$	$2,83 \pm 0,11$

I.2. Composants des matrices phospho-magnésiennes

I.2.a. L'oxyde de magnésium MgO

En matrice phospho-magnésienne, l'oxyde de magnésium MgO joue le rôle de base lors de la réaction de formation de la K-Struvite $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le MgO provient essentiellement de la calcination du carbonate de magnésium MgCO_3 à plus de 600°C . Cependant, la réactivité des oxydes de magnésium ainsi obtenus varie selon la température de calcination [31].

Cette dernière est prise en compte dans la désignation des oxydes de magnésium de la manière suivante :

- MgO de type « light burnt », entre 700 et 1000°C ;
- MgO de type « hard burnt », entre 1000 et 100°C ;
- MgO de type « dead burnt », entre 1500 et 2000°C .

Le MgO choisi pour cette étude est de type « hard-burned » (MagChem® 10 CR de M.A.F. Magnesite B.V.), car il permet un temps de prise plus long.

Tableau 17 : Caractéristiques de l'oxyde de magnésium utilisé

Composé	Composition chimique (% massique)				Granulométrie			S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
	MgO	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	d_{10}	d_{50}	d_{90}		
Oxyde de magnésium	97,79	1,26	0,74	0,15	$0,69 \pm 0,01$	$3,79 \pm 0,04$	$10,37 \pm 0,11$	0,28	3,58

Sa composition chimique a été déterminée par fluorescence X, sa surface spécifique calculée par méthode BET et sa granulométrie mesurée par morpho-granulométrie. Les résultats (Tableau 17) montrent que l'oxyde de magnésium est pur à 97,8%, son d_{50} est de 3,79 μm , et sa surface spécifique de 0,28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

I.2.b. Le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4

Le dihydrogénophosphate de potassium est la source acide dans la réaction de formation de la K-Struvite. Celui-ci a été choisi préférentiellement au dihydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, pour éviter la formation d'ammoniac lors de la prise du ciment phospho-magnésien. Le KH_2PO_4 utilisé est de grade analytique et provient de Acros Organics®, sa pureté est de 99%. Il possède une granulométrie étendue avec des valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} respectivement égales à 2,24 μm , 5,78 μm et 30,70 μm . Il est également caractérisé par une solubilité de 220 g.L^{-1} dans l'eau à 25°C. Sa masse volumique est de 2,34 g.cm^{-3} .

I.2.c. L'acide borique H_3BO_3

L'acide borique utilisé présente une pureté analytique (Fisher®) de 99,5%. Dans le cadre des formulations des matrices phospho-magnésiennes, il est utilisé à hauteur de 3% de la masse de ciment [36]. Cet additif joue le rôle de retardateur de prise en diminuant la cinétique de dissolution du MgO , grâce à l'adsorption d'espèces borées telles que $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ à la surface des grains [96].

I.2.d. L'eau de gâchage

La matrice phospho-magnésienne est formulée avec de l'eau déminéralisée afin d'éviter toutes interactions potentielles entre les espèces ioniques présentes lors de la prise du ciment phospho-magnésien et avec les ions présents dans l'eau du robinet.

I.3. Composants des matrices Portland

I.3.a. Ciment Portland Ordinaire (OPC)

Le ciment Portland utilisé est un ciment CEM I de type 52.5 R fourni par Lafarge®. Celui-ci se caractérise par le développement rapide des performances mécaniques pour atteindre une résistance minimale de l'ordre de 52.5 MPa en compression pour un mortier normalisé à 28 jours. Ce ciment CEM I respecte la norme NF EN 197-1. Il est composé *a minima* de 95% de clinker et de 5 % d'autres constituants, dont la présence est nécessaire au contrôle de la prise du ciment (notamment le gypse $\text{CaSO}_4,2\text{H}_2\text{O}$). Sa composition chimique a été caractérisée par fluorescence X (Tableau 18). Les résultats montrent que le ciment Portland CEM I est composé

à 63,9 % de CaO et de 17,3% de SiO₂, ce qui représente les silicates de calcium anhydres. La surface spécifique de ce ciment, déterminée par BET, est de l'ordre de 1 m².g⁻¹. Son analyse granulométrique, réalisée par morpho-granulométrie, conduit aux paramètres de distribution granulométrique suivants : d₁₀ =0,73 μm, d₅₀ =2,65 μm et d₉₀ =7,75 μm. Sa masse volumique absolue est de 3,15 g.cm⁻³.

Tableau 18 : Composition chimique du CEM I utilisé

Composé	Composition chimique (% massique)													
	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	MnO	ZnO	
CEM I 52.5R	63,88	17,26	5,14	3,72	3,00	2,79	1,90	1,61	0,17	0,14	0,10	0,10	0,06	

I.3.b. Superplastifiant

L'utilisation de superplastifiant dans les matrices au ciment Portland permet de réduire la demande en eau, et donc d'améliorer à la fois les propriétés à l'état frais et les performances mécaniques. Les superplastifiants sont généralement des polymères à longues chaînes modifiées, dont le mode d'action est basé sur leur pouvoir dispersant. Cette propriété est liée à la répulsion électrostatique et à la gêne stérique des polymères adsorbés à la surface des grains de ciment, qui a pour effet de créer un obstacle physique lors des rapprochements interparticulaires et d'augmenter ainsi la maniabilité des matrices cimentaires. Le superplastifiant utilisé ici est le MasterGlenium 27 de chez BASF©. Il est composé d'éther polycarboxylique modifié. Il est utilisé à hauteur de 3% de la masse de ciment. Le MasterGlenium 27 est caractérisé par une massique volumique de 1,05 g.cm⁻³.

I.3.c. L'eau de gâchage

Comme dans le cas des matrices phospho-magnésiennes, l'eau utilisée est déminéralisée.

I.3.d. Le sable siliceux

Le sable est un composant important des matériaux cimentaires au ciment Portland. Il entre dans la composition des mortiers, et permet de limiter les variations dimensionnelles du matériau. Le sable permet notamment de répartir les forces internes lors de la prise du ciment. En effet, la pâte de ciment seule, lors de son hydratation, subit un retrait dit de Le Chatelier, ce qui peut amener les pâtes de ciment à se fissurer [97].

Pour la fabrication des mortiers (pâte de ciment avec du sable), il a été décidé d'utiliser du sable normalisé qui entre dans la confection de mortiers normalisés selon la norme EN 196-1. Ce sable est un sable siliceux produit par la Société Nouvelle du Littoral (S.N.L.). Sa granulométrie

est comprise entre 80 μm et 2 mm. Un échantillon de sable normalisé a été tamisé jusqu'à stabilisation de la masse en utilisant des tamis d'ouverture de maille : 80 μm ; 160 μm ; 315 μm ; 630 μm ; 1,25 mm et 2,5 mm. La courbe granulométrique est présentée dans la Figure 34. Sa masse volumique absolue est de 2.6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

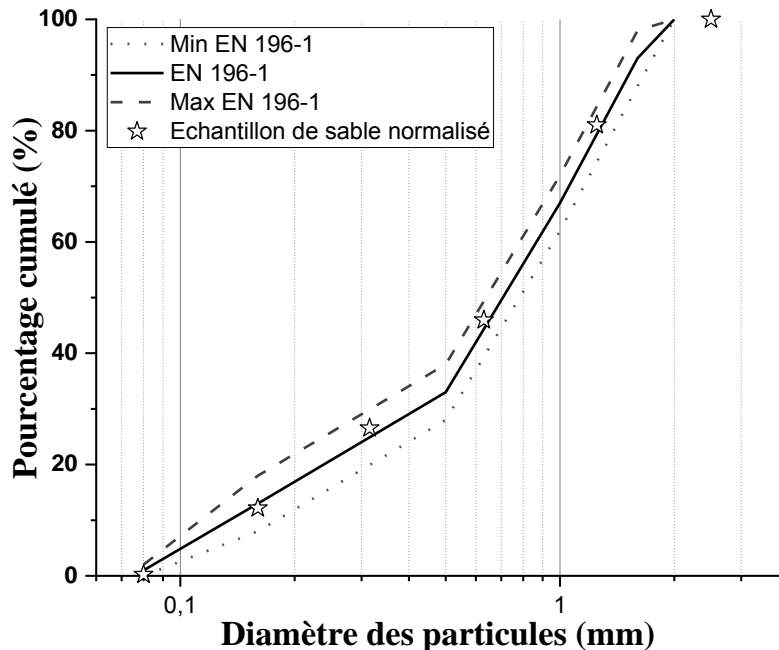


Figure 34 : Courbes granulométriques du sable normalisé selon la norme EN 196-1 et comparaison avec un échantillon de sable normalisé

I.4. Les additifs minéraux

Deux types d'additifs minéraux sous forme de fines (poudres) ont été utilisés. Il s'agit soit de fumées de silice, soit de cendres volantes. Les fumées de silice proviennent de la récupération des fumées issues de la production de ferro-alliage au silicium, et les cendres volantes proviennent de la récupération des fumées lors de la combustion du charbon dans les centrales thermiques.

Ces fines ont été choisies pour leurs propriétés physico-chimiques différentes. En effet, les fumées de silice possèdent une granulométrie plus faible que les cendres volantes. Les paramètres de distribution granulométrique d_{10} , d_{50} et d_{90} des fumées de silice sont respectivement de 0,30 μm , 0,80 μm et 1,40 μm , tandis que ceux des cendres volantes sont de 1,55 μm , 5,75 μm et 12,45 μm .

La composition chimique de ces fines, issues des analyses en fluorescence X, et leurs surfaces spécifiques, déterminées par BET, sont regroupées dans le Tableau 19. Ces données montrent

que les fumées de silice sont constituées essentiellement de silice, SiO_2 . Les cendres volantes sont composées essentiellement de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O et de CaO . Il s'agit donc de cendres volantes silico-alumineuses.

Tableau 19 : Caractéristiques physico-chimique des fines

Fines	Composition chimique (% massique)								S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_3		
Fumées de silice	94,86	0,44	0,18	1,48	1,17	0,30	-	0,90	21,37	2,24
Cendres volantes	43,25	20,37	14,58	7,86	6,58	2,90	2,04	1,02	4,70	1,76

La microstructure des fines a également été analysée par microscopie électronique à balayage (Figure 35). Les fumées de silice possèdent une surface rugueuse, qui, en plus de leur plus petite taille, peut contribuer au fait qu'elles possèdent une surface spécifique plus élevée que les cendres volantes de forme sphérique et de surface peu rugueuse. Cette surface spécifique plus élevée va augmenter la demande en eau lors du malaxage du matériau cimentaire.

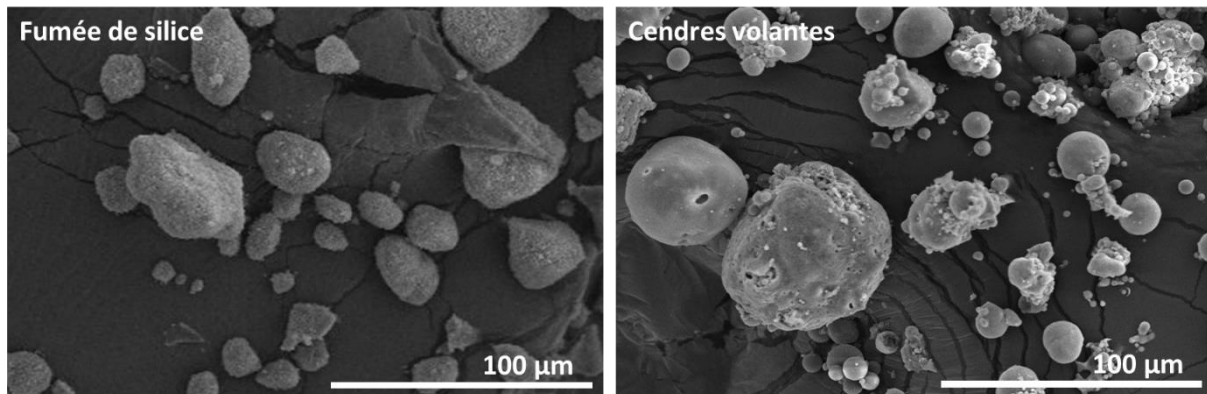


Figure 35 : Images en électrons secondaires des fines utilisées dans la formulation des ciments (gauche : fumées de silice ; droite : cendres volantes)

I.5. Choix d'un analogue non radioactif pour les essais à grande échelle

L'uranium appauvri ne peut pas être manipulé en grande quantité dans un laboratoire sans un équipement et une législation adaptés. Aussi, afin de réaliser une sélection des formulations les plus prometteuses, il a été décidé, d'une part, de simuler l'uranium appauvri par une poudre jouant le rôle d'analogue, et d'autre part, de miniaturiser les échantillons contenant l'uranium appauvri pour travailler en toute sécurité du point de vue de la radioprotection. Le choix d'un analogue permettant des essais normalisés doit répondre à deux critères, qui sont une granulométrie et une surface spécifique proches.

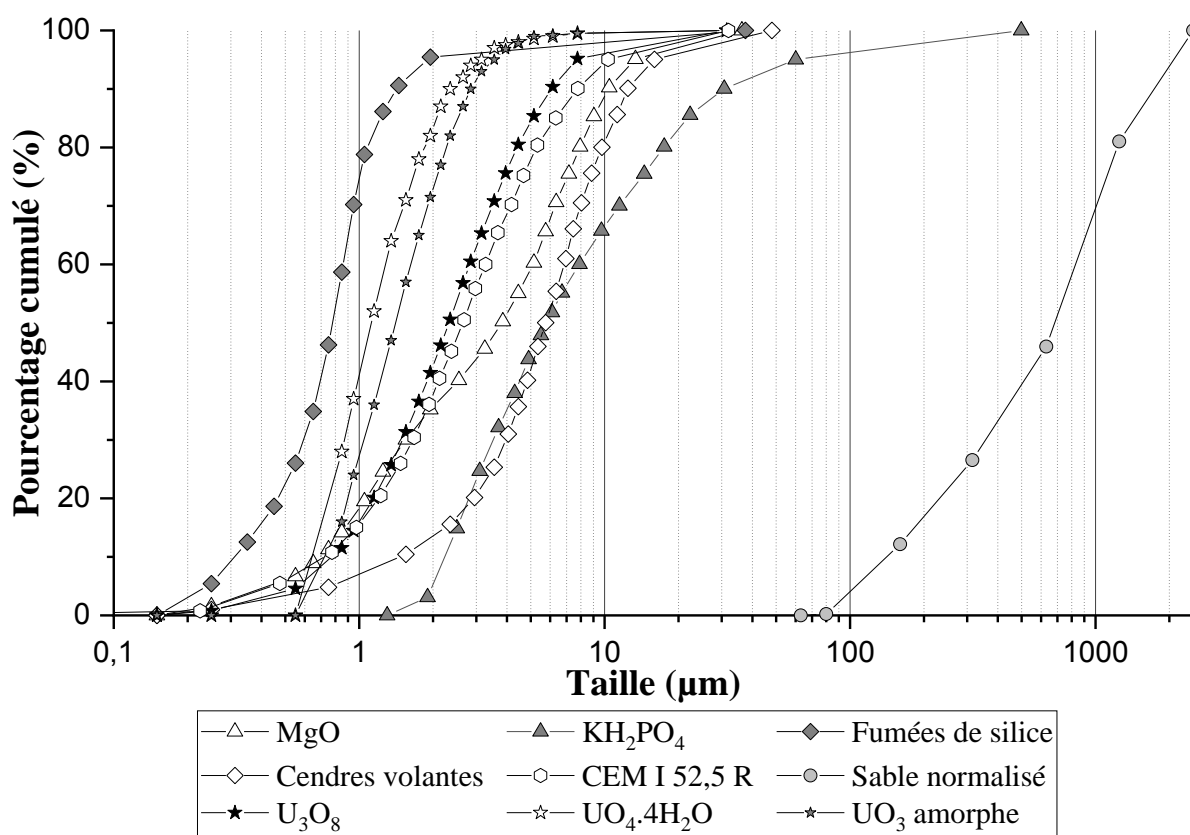


Figure 36 : Courbes granulométriques de l'ensemble des poudres utilisées.

Dans les travaux d'incorporation de l'uranium appauvri, seule la forme chimique U_3O_8 sera utilisée. Sur la base de la Figure 36, qui compare la granulométrie des différentes poudres disponibles, il a été décidé d'utiliser les cendres volantes ($S_{BET} = 4,70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $d_{50} = 5,75 \mu\text{m}$) comme analogue à U_3O_8 ($S_{BET} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $d_{50} = 2,35 \mu\text{m}$). En effet, bien que la surface spécifique des cendres volantes soit légèrement supérieure à celle de l' U_3O_8 , la différence est bien moindre qu'avec la fumée de silice ($S_{BET} = 21,37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $d_{50} = 0,80 \mu\text{m}$). Une utilisation des cendres volantes permettra donc de rendre compte de façon relativement réaliste de la

demande en eau nécessaire au mouillage des particules d' U_3O_8 . L'utilisation de fumées de silice surestimerait cette demande en eau.

II. Méthodologies expérimentales

Cette partie présente les méthodes développées et standards utilisées, pour mesurer les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais et à l'état durci. Les échantillons sans matière radioactive ont été caractérisés à l'échelle normalisée (autrement nommée « grande échelle ») tandis que les échantillons contenant de la matière radioactive ont été caractérisés à l'échelle miniature. Afin de mesurer l'effet d'échelle, les propriétés de mêmes formulations, sans uranium, à petite et grande échelle, ont été comparées. Les propriétés étudiées à l'état frais, avant le durcissement du matériau cimentaire, et à l'état durci, c'est-à-dire après durcissement du matériau, comme la miniaturisation des essais mécaniques, sont détaillées dans ce chapitre. La méthodologie aux deux échelles est résumée dans la Figure 37.

A cette méthodologie s'ajoute la caractérisation mécanique des formulations les plus prometteuses après un protocole de traitement thermique, destiné à simuler une utilisation comme matériau structural dans le domaine de l'entreposage de déchets hautement radioactifs. La méthodologie utilisée pour ces essais en température est également décrite dans ce chapitre.

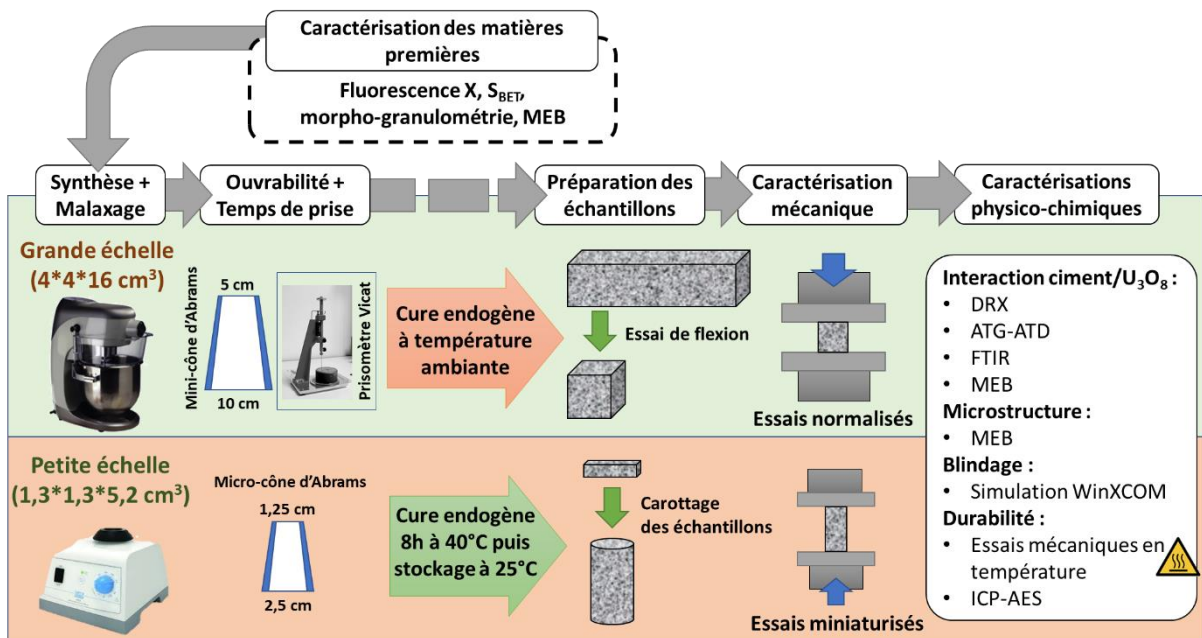


Figure 37 : Schématisation de la méthodologie utilisée selon l'échelle des échantillons

II.1. Méthodes de malaxage

Dans le cas de la fabrication de pâtes et de mortiers à « grande échelle » un malaxeur avec un bol de 5 a été utilisé (Figure 38). Comme indiqué dans la norme EN 196-1 pour la mesure de résistance mécanique des ciments, l'eau est introduite dans le malaxeur, puis le ciment. Après 30 secondes de malaxage à vitesse lente (60 tr/min), les additifs minéraux sont ajoutés en 30 secondes. Un malaxage à vitesse rapide (120 tr/min) est alors réalisé pendant 30 secondes, suivi d'une pause de 1 minute et 30 secondes. Pendant les 15 premières secondes de la pause, un raclage du matériau cimentaire des parois vers le centre du bol est réalisé. Le malaxage est ensuite prolongé de 60 secondes à grande vitesse.

Pour les échantillons miniatures, un agitateur vortex a été utilisé (Figure 38). Dans le cas de l'utilisation de l'uranium appauvri, l'incorporation de la poudre est effectuée en une seule fois sans agitation, pour des raisons de radioprotection. Les matrices cimentaires contenant l'uranium appauvri sont réalisées dans des tubes de centrifugation hermétiques de 50 ml. La vitesse de l'agitateur vortex est respectivement de 2000 tr/min et 3000 tr/min pour les vitesses lente et rapide. Les temps utilisés sont similaires à ceux utilisés pour le malaxeur de 5 litres.



Figure 38 : Photographies des différents appareils de malaxage utilisés (Gauche : pour pâtes et mortiers à grande échelle ; Droite : Agitateur vortex pour les échantillons miniatures)

II.2. Méthodes de caractérisation à l'état frais et à l'état durci des matrices cimentaires

Cette partie s'intéresse aux méthodes de caractérisation des matériaux cimentaires à l'état frais, pour juger de leur facilité de mise en œuvre et de prise, et à l'état durci pour observer l'évolution de leurs propriétés dans le temps.

II.2.a. Caractérisation à l'état frais

- **Mesure de l'ouvrabilité :**

Différents outils tels que le cône d'Abrams, le cône ASTM ou le V-Funnel existent, afin d'estimer les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires [98]. Le cône d'Abrams est le plus utilisé en Europe. En effet, il existe un lien empirique entre le seuil de cisaillement des matériaux cimentaires qui caractérise la fluidité du matériau, exprimée en Pascal, et les mesures d'ouvrabilité (étalement et affaissement).

Pour les mortiers, la mesure d'ouvrabilité s'effectue à l'aide du mini-cône d'Abrams (le cône, de plus grande taille, étant réservé aux bétons), décrit par la norme NF EN 12350-2. La méthode consiste à remplir un mini-cône en 3 fois ; chaque couche de matériau est piquée 25 fois à l'aide d'une tige pour éviter les vides de matière. Une fois cette opération effectuée, le mini-cône est soulevé. En cas d'affaissement, la différence de hauteur de l'échantillon est mesurée. En cas d'étalement, ce sont les deux diagonales perpendiculaires qui sont prises en compte. Cela permet de juger de l'ouvrabilité.

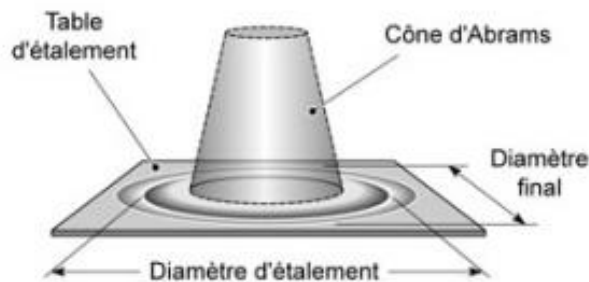


Figure 39: Schéma descriptif de l'essai au mini-cône d'Abrams

D'après Coussot et Roussel [99], le seuil de cisaillement se calcule à partir du volume du cône utilisé et les valeurs d'étalement de la manière suivante :

$$\tau_0 = \frac{225\rho gV^2}{128\pi^2 E t a l^5} \quad \text{Équation 13}$$

Avec τ_0 seuil de cisaillement, ρ masse volumique du matériau, g accélération de la pesanteur, V volume du cône d'Abrams et $E t a l^5$ diamètre d'étalement du matériau à l'état frais.

La littérature rapporte différentes tailles de cône pouvant être utilisées [30], [100]. Un cône standard possède une hauteur de 30 cm, un diamètre haut de 10 cm et un diamètre bas de 20 cm. Une diminution de la taille du cône standard est possible tant que les proportions sont

respectées. Cependant, l'utilisation de cônes de petite taille est limitée aux matériaux cimentaires qui s'étaient. Une diminution de la taille du cône en deçà d'un rapport 12/5 n'est pas possible (Figure 40). En effet, la tension de surface du matériau ne sera plus négligeable [101].

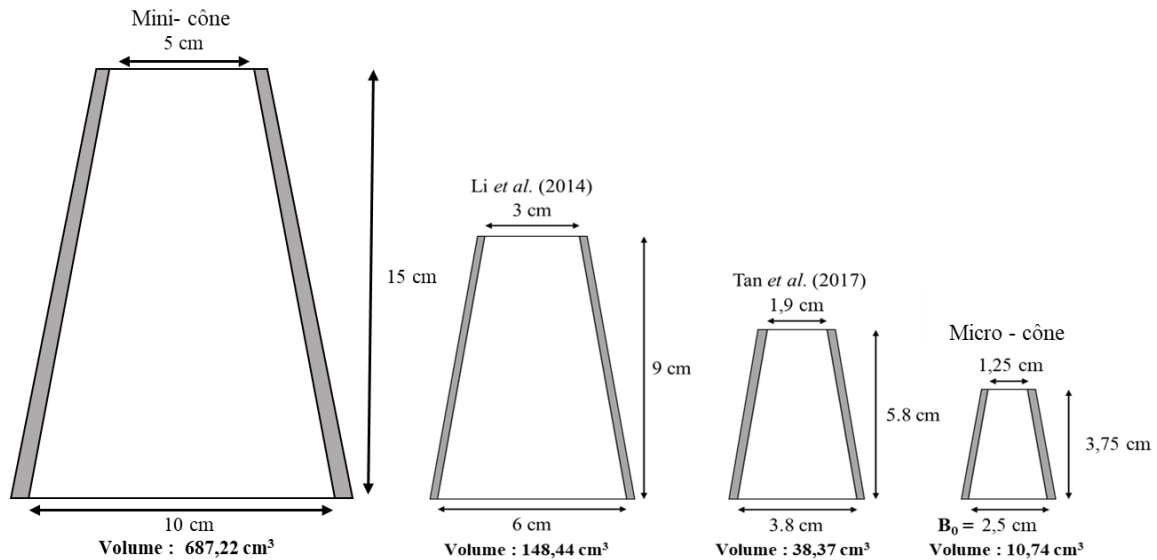


Figure 40 : Comparaison de la taille du micro-cône utilisé dans cette thèse par rapport à la littérature

Le plus petit cône utilisé dans le cadre de cette étude mesure 3,75 cm de haut et possède un diamètre supérieur de 1,25 cm et un diamètre inférieur de 2,5 cm ; il a été fabriqué au laboratoire par impression 3D. Il est appelé micro-cône par la suite. L'utilisation du micro-cône a été réservée aux mesures des propriétés rhéologiques des matrices phospho-magnésiennes. La rhéologie des mortiers au ciment Portland sans uranium appauvri a été évaluée à l'aide d'un mini-cône d'Abrams de hauteur 15 cm, de diamètre supérieur 5 cm et de diamètre inférieur 10 cm.

Afin de comparer plus facilement les résultats, un étalement relatif E_r correspondant au rapport de la moyenne des deux diamètres orthogonaux de l'étalement rapportée au diamètre inférieur B_0 du cône a été défini comme suit :

$$E_r = \frac{E_{tal}}{B_0}, \text{ ici } B_0 = 2,5 \text{ cm pour le micro-cône} \quad \text{Équation 14}$$

La Figure 41 illustre l'évolution de l'échelle de l'étalement relatif en fonction de la forme que prend la pâte de ciment. Lorsque la valeur d'étalement relatif vaut 1, c'est-à-dire B_0 , il n'y a plus d'étalement, mais seulement un affaissement. Au contraire, un étalement relatif E_r de 3 ($3B_0$) correspond à un étalement important de la pâte.

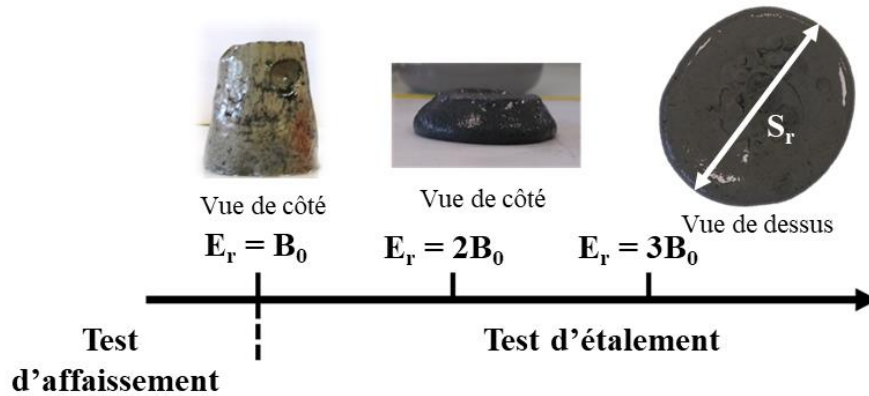


Figure 41 : Echelle d'étalement/affaissement relatif sur des pâtes de ciment ($S_r = \text{Etal}$)

- **Mesure du temps de prise**

La mesure du temps de prise s'effectue à l'aide d'un prisomètre Vicat standard. A l'aide de cet appareil il est possible de mesurer soit le temps de début de prise, soit le temps de fin de prise, selon le diamètre et le type de sonde utilisée. La norme qui régit cet essai est la norme NF EN 196-3. Le protocole suivi est détaillé en **Annexe II-3**.

II.2.b. Caractérisations à l'état durci

- **Caractérisation des performances mécaniques sans uranium appauvri**

Les essais sur mortiers et pâte sont réalisés selon la norme NF EN 196-1. Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes normalisés de $4*4*16 \text{ cm}^3$. Après essais de flexion trois points, un essai de compression uniaxial a lieu sur des échantillons cubiques de $4*4*4 \text{ cm}^3$. L'ensemble des échantillons est testé entre 1 et 28 jours. Dans le cas de ces matériaux, les résultats de résistance en compression correspondent à la moyenne de 6 éprouvettes cubiques.

- **Caractérisation des performances mécaniques avec uranium appauvri**

Les échantillons contenant de l' U_3O_8 sont de forme cylindrique et, pour des raisons de radioprotection, mesurent 7,5 mm de diamètre et 13 mm de haut. Ils proviennent du carottage d'échantillons prismatiques de $1,3*1,3*5,2 \text{ cm}^3$. L'ensemble des échantillons est testé entre 1 à 28 jours. Dans le cas de ces matériaux, les résultats proviennent de la moyenne de 4 éprouvettes cylindriques. La préparation de ces échantillons est décrite dans l'**Annexe II-4**.

- **Mesure du retrait**

Pour chaque formulation, trois échantillons ont été équipés à l'état frais de plots aux deux extrémités, comme le recommandent les normes NF P15-433 et NF P18-427. Les échantillons

sont recouverts d'un film adhésif en aluminium et sont soumis à une cure endogène en sac étanche, dans une pièce climatisée à $21\pm 1^\circ\text{C}$. Ce type de cure a été choisi pour simuler l'utilisation comme matériau de blocage dans des fûts étanches, et éviter également toute dessiccation du matériau.

La variation dimensionnelle ε des échantillons est définie selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_t - L_0}{L_0} \quad \text{Équation 15}$$

Où L_t correspond à la longueur de l'échantillon à t jours, et L_0 sa longueur après démoulage (à 1 jour). Si la valeur de ε est positive, il y a un gonflement du matériau. Au contraire, si elle est négative, le matériau présente un retrait. Par convention, le numérateur est généralement exprimé en μm et le dénominateur en mètre, donc ε , bien que sans unité, est exprimé en $\mu\text{m}/\text{m}$.

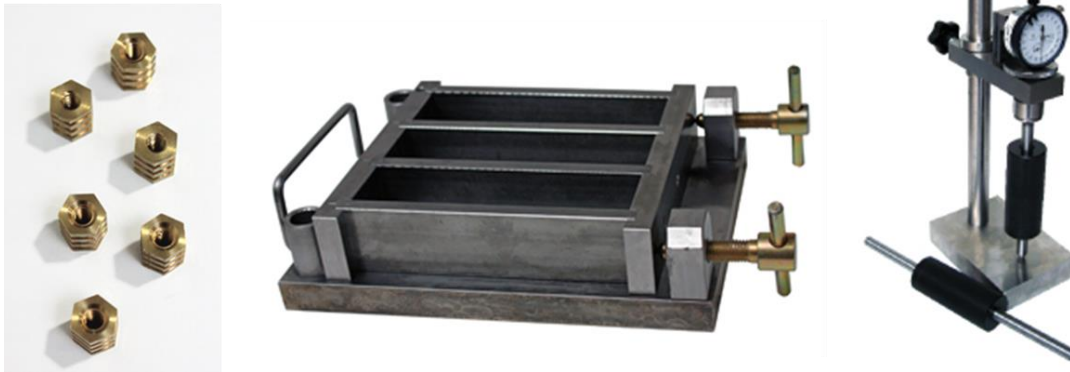


Figure 42: Matériels nécessaires pour la caractérisation du retrait (de gauche à droite : plots de mesures, moules pour la fabrication des éprouvettes et déformomètre)

II.3. Miniaturisation des essais mécaniques

La formulation de matériaux cimentaires contenant de l'uranium appauvri nécessite une miniaturisation des essais afin de travailler avec très peu de matière. Les étapes de conception des essais en compression et la calibration des mesures sont détaillés en **Annexe II-4**. Des résultats d'essais préliminaires sont présentés ici, afin de documenter les relations inter-échelles entre les résistances mécaniques.

Concrètement, les résultats de résistance en compression des échantillons miniatures (cylindres de diamètre 7,5 mm et hauteur 13 mm) sont comparés avec ceux des échantillons normalisés (cubes de 4 cm de côté). La Figure 43 illustre un essai de mesure de résistance à la compression uniaxiale sur échantillon miniaturisé.

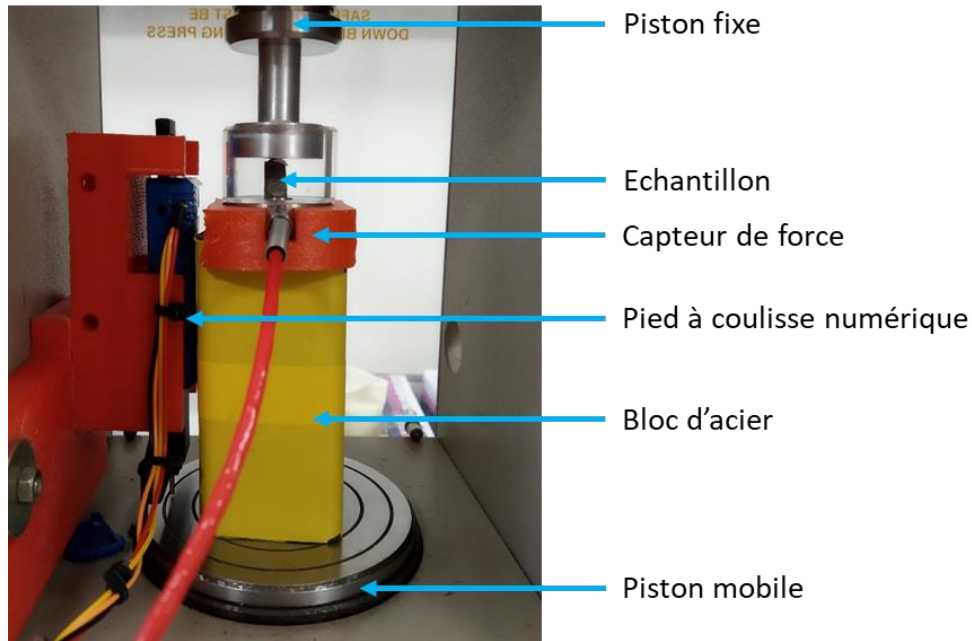


Figure 43 : Photographie d'un essai de mesure de résistance à la compression uniaxiale sur échantillon miniaturisé

II.3.a. Courbes typiques de résistance en compression – déformation :

La Figure 44 donne les courbes de contrainte en compression en fonction du déplacement, qui ont été réalisées pour valider le bon fonctionnement des essais miniatures. Le rapport $\Delta L/L_0$ est la déformation d'ensemble de l'échantillon, qui correspond au rapport du déplacement mesuré sur la hauteur de l'échantillon (13 mm pour les échantillons miniatures et 40 mm pour les échantillons normalisés). La valeur maximale de la contrainte subie est égale à la résistance en compression f_c de l'échantillon.

Les mesures à 28 jours, réalisées pour une même formulation, montrent des résultats très proches. Les échantillons miniatures sont caractérisés par une résistance en compression moyenne f_c de $56,10 \pm 6,75$ MPa, alors que pour les échantillons normalisés, cette valeur est de $58,04 \pm 2,64$ MPa. La seule différence notable est l'écart-type des valeurs mesurées.

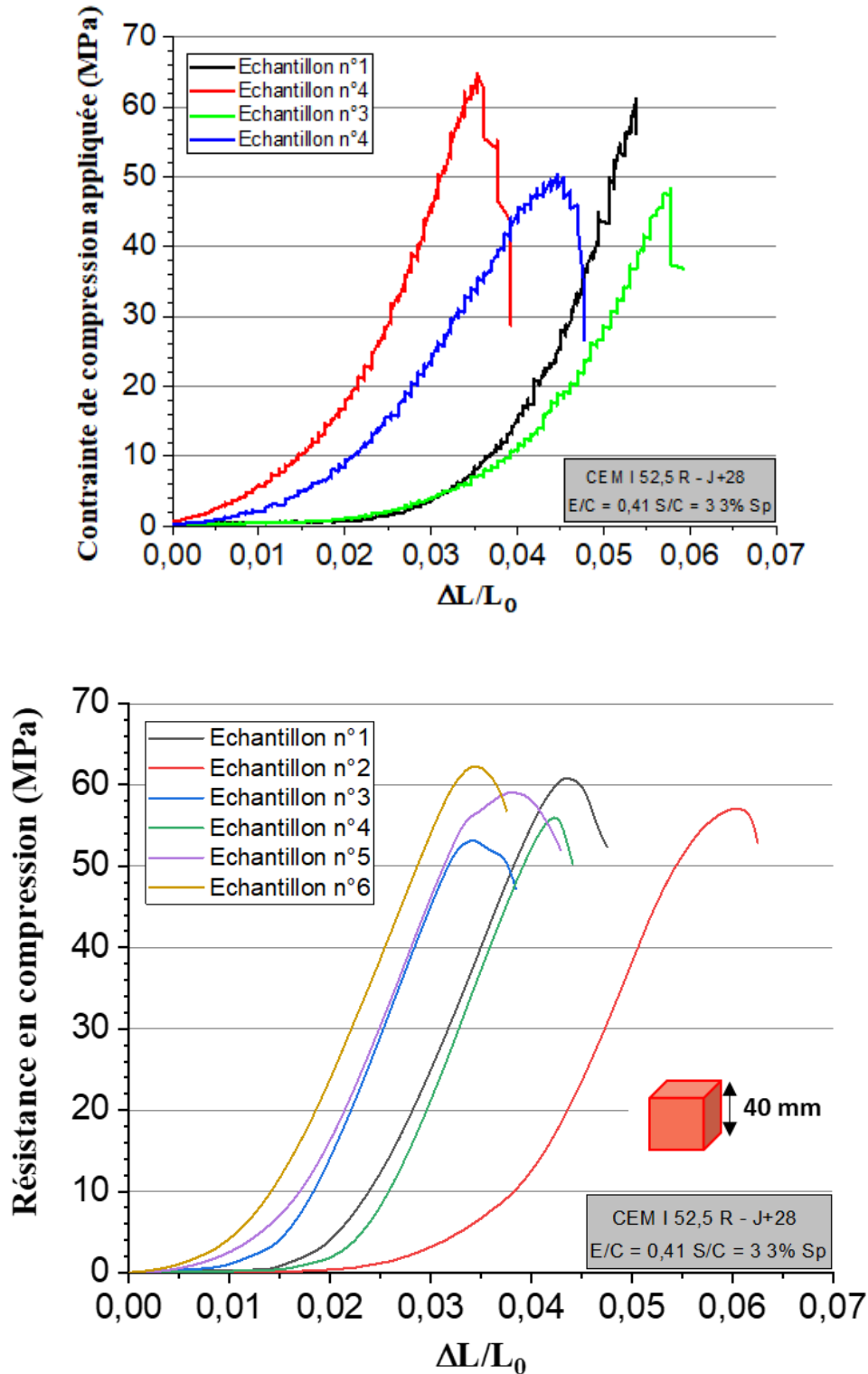


Figure 44 : Evolution des courbes de contrainte en compression appliquée – déformation d'ensemble en fonction de la taille des échantillons testés pour une même formulation de mortier au ciment Portland (Haut : Essais réalisés au moyen de l'essai miniaturisé ; Bas : Essais réalisés sur des échantillons normalisés $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sur une machine d'essais de la marque Instron).

II.3.b. Résistance en compression au jeune âge :

Des échantillons de la même formulation ayant subi une cure endogène d'un jour à 25°C ont été testés aux deux échelles. Les résultats de résistance en compression à 1 et 4 jours sont présentés dans le Tableau 20. Les résultats montrent une différence significative de résistance en compression à 1 jour, qui tend à diminuer avec le temps puisqu'elle passe d'une différence de 67% à un jour à 14% à 4 jours. Ces données montrent que la taille des échantillons joue un rôle important sur la vitesse de développement des performances mécaniques. Cet aspect est pris en compte dans la suite du manuscrit.

Tableau 20 : Comparaison de la résistance en compression à 1 et 4 jours pour une même formulation en fonction de l'échelle

Echelle	Formulation	f_c à 1 jour (MPa)	f_c à 4 jours (MPa)
Miniature (cylindre de Ø = 7,5 mm et H=13 mm)	CEM I 52.5R E/C = 0,41; S/C = 3 3% Sp	15,55 ± 1,23	48,23 ± 5,60
Normalisé (cube de 40 mm de côté)	CEM I 52.5R E/C = 0,41; S/C = 3 3% Sp	47,36 ± 0,70	55,87 ± 0,16

II.3.c. Effets thermomécaniques

La partie précédente montre qu'à temps et température de cure endogène identiques (1 ou 4 jours à 25°C), le développement des performances mécaniques est plus lent à la petite échelle qu'à la grande.

L'objectif de cette partie est donc d'identifier une température et une durée de cure endogène pour les échantillons à la petite échelle (de volume 0,57 cm³), qui permette un développement de performances mécaniques similaires à la grande échelle de travail (64 cm³).

Dans le cas des matériaux cimentaires de type Portland, il est connu que le développement des performances mécaniques est intrinsèquement lié aux réactions d'hydratation du ciment [102].

II.3.c.i Paramètres influençant la cinétique d'hydratation du ciment

Les réactions d'hydratation peuvent être caractérisées par une constante de réaction globale k', qui est définie par la loi d'Arrhenius [103].

Dans le cas des ciments Portland, de nombreux paramètres influent sur la cinétique d'hydratation : la composition chimique du ciment, le rapport massique eau sur ciment (E/C),

la taille des particules de ciment, la température de cure, le type de cure (sous l'eau, dans un récipient étanche à l'air, c'est-à-dire dans des conditions endogènes, à humidité relative donnée, ou à l'air, etc.), ou encore la pression appliquée [104][105]. Dans notre étude réalisée avec le ciment Portland, seule l'influence du rapport massique E/C et de la température de cure sont importants pour le développement des propriétés mécaniques, car la nature du ciment ne change pas entre les essais normalisés (échelle 4*4*16 cm³) et miniaturisés (1,3*1,3*5,2 cm³).

En conditions endogènes, une pâte de ciment Portland s'hydrate et se densifie avec l'augmentation de la température de cure. Il s'agit à la fois d'une accélération de la cinétique de réaction et d'une amélioration des performances mécaniques.

La littérature rapporte également l'influence de la taille de l'échantillon sur la température atteinte au cœur du matériau, et sur la cinétique d'hydratation du ciment [106]. Ainsi, l'équipe de Lee *et al.* [106] a montré que parmi différents volumes de béton (6, 30 et 50 litres, avec une taille maximale d'agrégat de 25 mm), plus le volume est important, plus la température à cœur augmente également, du fait que le matériau est un mauvais conducteur de chaleur.

Remarque : Pour la matrice phospho-magnésienne (MKP), les paramètres qui influent sur la cinétique d'hydratation sont la composition du ciment (rapport molaire Mg/P), le rapport massique E/C et la température de cure.

Pour les ciments étudiés, la réaction de prise est exothermique. Par conséquent la chaleur générée est associée à une température maximale et à une durée de dégagement de la chaleur. Le pic de température et la durée peuvent être respectivement diminués et augmentés en utilisant des additifs minéraux dans la pâte de ciment, ce qui prévient la fissuration thermique [107][108].

II.3.c.ii Influence de la température de cure sur la résistance en compression

Industriellement, la cure thermique est mise en œuvre pour accélérer le durcissement des matériaux cimentaires. Différents types de cure thermique existent [109][110] tels que l'auto-étuvage, le préchauffage préalable des matériaux cimentaires (granulats, injection de vapeur lors du malaxage), le chauffage après mise en place du matériau cimentaire, le rayonnement infrarouge ou encore l'autoclavage (application d'une pression au matériau). A l'échelle du laboratoire, il a été décidé d'utiliser un chauffage léger du matériau cimentaire après sa mise en place en moule, au début de la cure.

Le choix de la température et du temps de cure sont des paramètres clés. En effet, les travaux de Elkhadir, Palacios et Puertas [111] sur différentes température de cure de 4°C, 22°C, 40°C et 85°C montrent que les meilleures résultats de résistance en compression sont atteints avec une température de cure de 40°C et un temps de cure de 7 jours. A 85°C, la résistance en compression diminue avec le temps. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'augmentation de la porosité totale, ainsi qu'à une discontinuité entre le gel de C-S-H et les grains de ciment non hydratés. Ainsi, dans cette thèse, il a été décidé de travailler avec une température de cure de 40°C. Déterminons le temps de cure adéquat à 40°C.

II.3.c.iii Influence du temps de cure à 40°C sur la résistance en compression de mortier

Les travaux préliminaires n'ont montré aucune différence significative de la résistance en compression à 28 jours entre les échelles miniature et normalisée. La seule différence observée est au jeune âge, à 1 et 4 jours.

Pourtant, pour l'étude de formulation, il est utile de pouvoir retenir les matrices cimentaires les plus prometteuses sur la base de leurs performances mécaniques à 1 ou 4 jours plutôt qu'à 28 jours.

Pour cela, nous avons choisi d'accélérer la cinétique d'hydratation des matériaux à la petite échelle, afin d'obtenir des résultats en compression similaires avec la grande échelle. L'étude est faite sur un matériau de référence, un mortier Portland (CEM I 52.5 R, E/C=0,41 ; S/C=3 et 3% de superplastifiant). Sa résistance en compression a été évaluée à la petite échelle (avec une cure à 40°C pendant des durées variables de 2 à 24h) et à la grande échelle (curée à 25°C), après 1 et 4 jours de cure.

Les échantillons aux deux échelles sont directement mis en cure après avoir été coulés. A la petite échelle, ils sont mis à 40°C pendant différents temps de cure (2, 4, 8 et 24 heures), puis remis à 25°C jusqu'à l'essai mécanique (à 1 ou 4 jours). Les résultats à la petite échelle, avec 2 à 24h de cure à 40°C (Figure 45 – haut) donnent une relation exponentielle entre le temps de cure et la résistance en compression. La relation est la suivante :

$$f_c(t) = -47,02 * \exp\left(\frac{-t}{7,84}\right) + 62,59 \text{ avec } r^2 = 0,99 \quad \text{Équation 16}$$

Les résultats à la grande échelle, avec une cure à 25°C sont donnés à la Figure 45 – bas (en bleu) où ils sont comparés aux résultats à la petite échelle et au même temps de cure (sans cure thermique, en rose, après 2h de cure à 40°C en vert, 4h de cure à 40°C en vert clair, 8h de cure

à 40°C en orange et 24h de cure à 40°C en rouge ; à couleur donnée, la barre de gauche correspond au test à 1 jour de cure et la barre de droite au test à 4 jours). La relation (Eq. 10) permet de déterminer le temps de cure nécessaire à 40°C pour obtenir des résistances en compression à 1 jour entre les deux échelles, soit un temps environ égal à 8 heures.

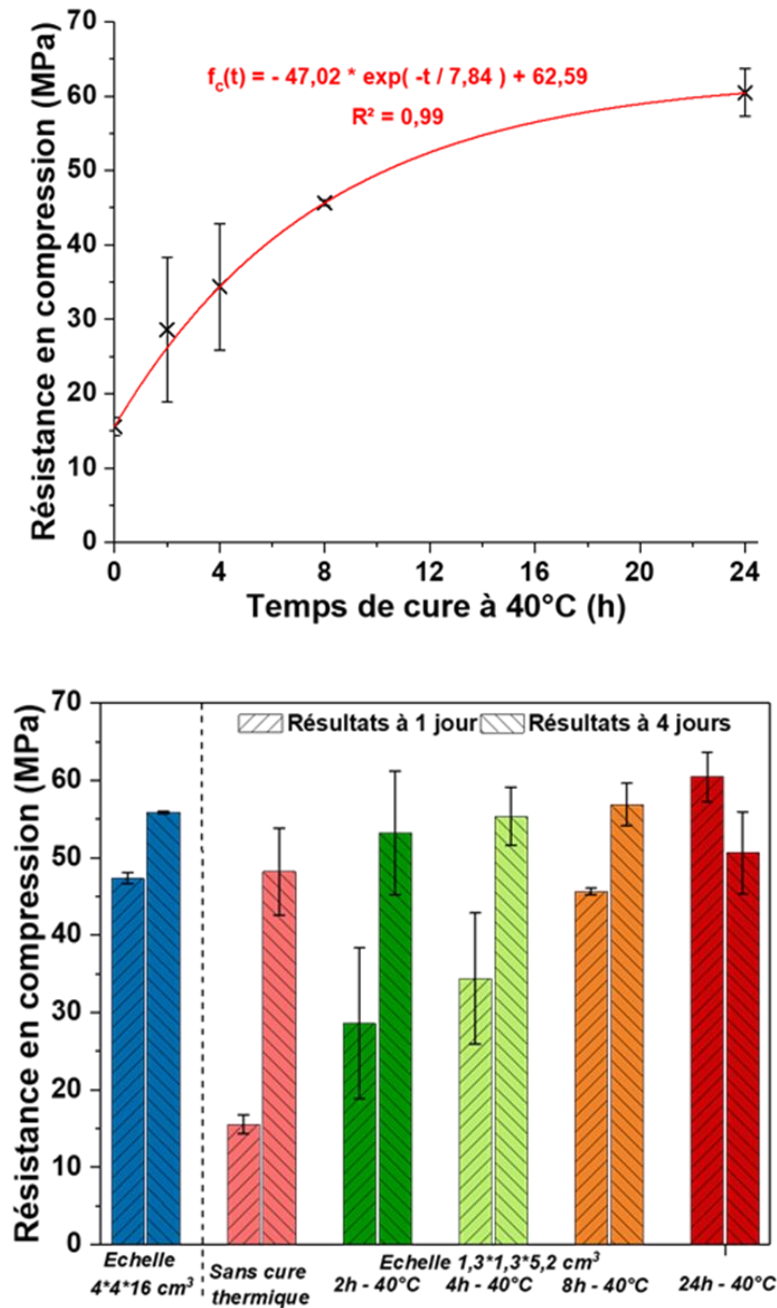


Figure 45 : Haut : Evolution de la résistance en compression à 1 jour des mortiers testés à la petite échelle en fonction du temps de cure à 40°C ; Bas : Comparaison inter-échelle de la résistance en compression à 1 et 4 jours en fonction du temps de cure à 40°C (formulation : CEM I 52.5 R, E/C=0,41 ; S/C=3 et 3% de superplastifiant)

La résistance en compression à 4 jours pour le mortier ayant subi une cure endogène à 40°C pendant 8 heures est également similaire à la résistance de l'échantillon à l'échelle normalisée testé à 4 jours de cure à 25°C. Ce protocole a été utilisé dans le cadre des matrices au ciment Portland, afin d'optimiser les formulations sur la base des résultats obtenus au temps court (4 jours). Ce protocole n'a pas été utilisé dans le cadre des ciments phospho-magnésiens.

II.4. Protocole d'essais en température : Cas du système NUHOMS®

L'un des objectifs des matériaux cimentaires à l'uranium appauvri est d'améliorer les performances de blindage des infrastructures d'entreposage de combustibles nucléaires usés (et donc radioactifs). Les infrastructures existantes, connues sous le terme commercial de NUHOMS® sont composées de murs en béton armé, de plusieurs dizaines de cm d'épaisseur, leur permettant de résister aux agressions extérieures et de diminuer les rayonnements ionisants provenant des combustibles. L'**Annexe II-5** décrit ces systèmes plus en détail.

Un protocole existe au sein d'Orano afin de valider l'utilisation d'une formulation de matériau cimentaire pour les modules NUHOMS®. Ce protocole, décrit en Figure 46, fait intervenir 3 étapes. Pour être validé expérimentalement, il concerne 3 lots d'échantillons différents, testés à chaque étape de cure thermique, de la manière suivante :

- Etape 1 : Caractérisation mécanique à 28 jours. Les échantillons subissent une cure endogène à température ambiante (25°C) ;
- Etape 2 : Caractérisation mécanique après 28 jours de cure endogène à 25°C (étape 1) suivis de 28 jours à 107°C (étape 2). La montée en température varie entre 25°C et 107°C, et dure entre 24 et 48 heures ;
- Etape 3 : Caractérisation mécanique après 28 jours de cure endogène à 25°C (étape 1), suivis de 28 jours à 107°C (étape 2) et 40 heures à 232°C (étape 3). La montée en température varie entre 25°C et 107°C (étape 1 vers 2) et puis entre 107°C et 232°C (étape 2 vers 3) et dure entre 24 et 48 heures.

Dans notre cas, la montée en température entre les étapes 1 vers 2 et 2 vers 3 est fixée à 24 heures. La résistance en compression à 28 jours doit être supérieure à 34,5 MPa, et la résistance en compression à l'issue du protocole d'essai en température doit être au minimum égale à 31 MPa. La température de 107°C simule la température à l'intérieur du module NUHOMS® en plein été. La température de 232°C simule une obstruction des aérations supérieures (207°C, cf. Tableau 55 en **Annexe II-5**). Le temps à cette dernière température (étape 3) est fixé à 40

heures. Ce temps fixé par Orano correspond au temps maximal d'intervention dans cette situation accidentelle.

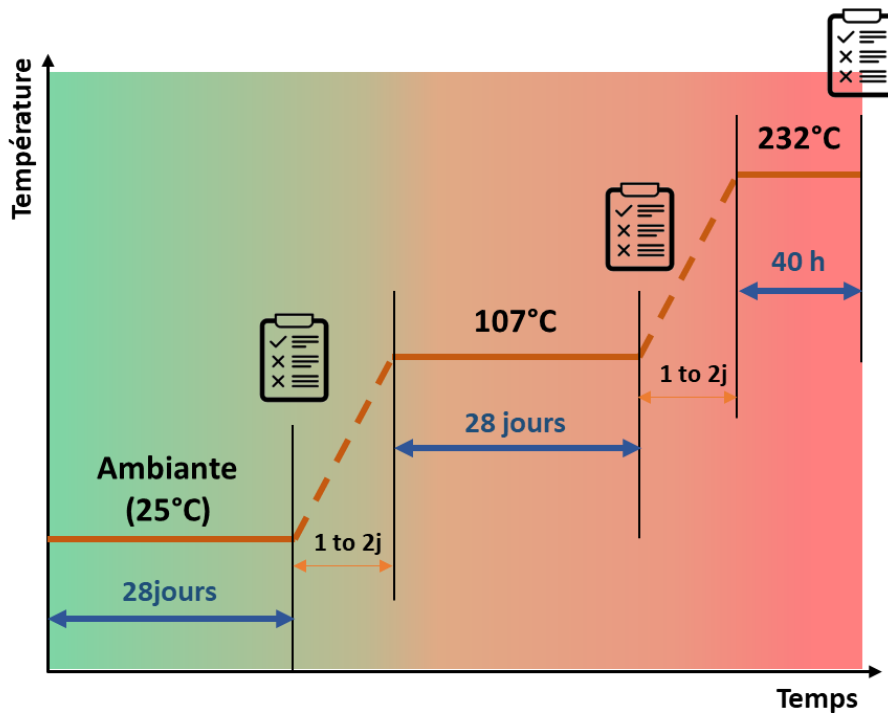


Figure 46 : Protocole thermique utilisé pour la caractérisation mécanique des échantillons dans le cas d'une utilisation dans le système NUHOMS®

II.5. Simulation des propriétés de blindage des matrices cimentaires

Les propriétés de blindage des matériaux cimentaires sont évaluées en fonction de l'intensité I du photon émis lors d'un rayonnement ionisant. L'énergie incidente I_0 d'un faisceau ionisant de photons est atténuée au travers d'un matériau selon une loi exponentielle de la forme :

$$I = I_0 * \exp(-\mu * x) \quad \text{Équation 17}$$

A partir de cette relation, il est possible de calculer (1) la Couche de Demi-Atténuation (ou Half Value Layer HVL, exprimée en cm), c'est-à-dire la profondeur de matériau à traverser pour que l'énergie du faisceau soit divisée par deux, et (2) la couche d'atténuation au dixième (Tenth Value Layer TVL, exprimée en cm) pour laquelle 90% de l'énergie incidente est atténuée (il n'en reste plus qu'un dixième). HVL et TVL sont déduites de l'Équation 17.

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{\ln 2}{\mu_p * \rho} \quad \text{Équation 18}$$

$$TVL = \frac{\ln 10}{\mu} = \frac{\ln 10}{\mu_p * \rho} \quad \text{Équation 19}$$

Avec :

μ_p coefficient d'absorption massique (en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$)

ρ masse volumique du matériau (en $\text{g}.\text{cm}^{-3}$)

μ coefficient d'absorption (ou atténuation) linéaire du matériau (en cm^{-1})

Ces équations montrent également que les grandeurs HVL et TVL sont inversement proportionnelles à μ_p et ρ . Dit autrement, les propriétés d'absorption linéaire du matériau augmentent avec sa masse volumique ρ , et avec son coefficient d'absorption massique μ_p . Plus un matériau est dense, plus il atténue les rayonnements. Plus son coefficient d'absorption massique est élevé, plus il atténue également les rayonnements.

Les coefficients d'absorption massique des matériaux, notés μ_p (exprimés en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) sont calculés à l'aide du logiciel XCOM[112] (XCOM: *Photon Cross Sections Database of National Institute of Standards and Technology*) sur la base des coefficients linéaires d'absorption des éléments et de la composition massique des matrices. Les coefficients linéaires d'absorption massique μ (exprimés en cm^{-1}) sont déduits de ces valeurs par prise en compte de la masse volumique ρ absolue puis apparente des matériaux et de la relation $\mu_p = \mu/\rho$.

En effet, les matériaux cimentaires étant poreux, une partie de leur microstructure se compose de vides supposés remplis d'air, qui ne contribuent pas à l'atténuation des rayons ionisants. En toute rigueur, il faut donc tenir compte de la masse volumique apparente de la matière traversée, qui a été mesurée dans l'étude, plutôt que de la masse volumique absolue.

Ainsi, en première approximation, la masse volumique absolue de chaque matériau a été calculée avec différentes hypothèses sur la porosité du matériau, à partir de données de la littérature. Pour les matrices phospho-magnésiennes, la porosité est comprise entre 14% et 20% [113] et entre 9% et 13% [41] selon la maturation et la formulation exacte.

La porosité typique d'une pâte de ciment Portland E/C de 0,4, mesurée à 90 jours, est de 21%. Cette valeur diminue avec le temps : après deux ans, elle atteint une valeur de l'ordre de 18%[114].

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Dans ce qui suit, les résultats de blindage (HVL et TVL) seront calculés avec la masse volumique apparente théorique, déduite à partir de la masse volumique absolue et des valeurs minimales et maximales de 10% et 20% de porosité (cas des pâtes de ciment MKP), sinon pour les masses volumiques apparentes des matériaux lorsqu'elles sont connues (cas des mortiers Portland).

Chapitre III :

Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

Plan du chapitre

I. Introduction : les ciments phospho-magnésiens	89
I.1. Qu'est-ce qu'un ciment phospho-magnésien ?	89
I.2. Formation du ciment phospho-magnésien	90
I.3. Mécanismes réactionnels proposés par la littérature	91
II. Réactivité chimique de l'uranium dans la matrice phospho-magnésienne : étude expérimentale préliminaire	92
II.1. Réactivité chimique de l'uranium	93
II.2. Choix de la forme chimique de l'uranium appauvri la plus adaptée aux ciments MKP	94
III. Incorporation d'uranium appauvri en matrice MKP stœchiométrique	95
III.1. Compréhension du gonflement de la matrice stœchiométrique (Mg/P=1 ; E/C=0.51)	96
III.2. Inhibition du gonflement au moyen d'additions minérales	101
IV. Optimisation et caractérisation à l'état durci des matrices MKP avec additions minérales	119
IV.1. Performances mécaniques	119
IV.2. Stabilité dimensionnelle	121
IV.3. Caractérisation microstructurales	124
IV.4. Performances en blindage des pâtes MKP à l' U_3O_8	127
IV.5. Comportement en température des ciments phospho-magnésiens	129
V. Conclusions sur la matrice phospho-magnésienne avec U_3O_8	134

Annexes du chapitre

Annexe III-1	Calculs théoriques pour l'incorporation de l'uranium appauvri	277
Annexe III-2	Analyses infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) du gonflement des matrices MKP	281
Annexe III-3	Etude des performances mécaniques des matrices MKP	284

L'objectif premier des travaux présentés dans ce chapitre est de développer une matrice performante au ciment phospho-magnésien (MKPC pour *Magnesium potassium K Phosphate Cement*), qui incorpore le maximum d'uranium appauvri. L'idée de ces travaux est basée sur le fait que ce type de composé est susceptible de réagir chimiquement avec les phosphates du ciment.

Tout d'abord, la notion de MKPC (ou MKP) est présentée. Elle est suivie de l'exposé des résultats préliminaires d'incorporation d'uranium appauvri ayant servi à déterminer sa forme la plus adaptée à une incorporation chimique (en cas de réactivité) ou physique (en cas d'absence de réactivité) dans ce type de matrice.

L'étude a ensuite été menée dans l'objectif de déterminer les mécanismes de gonflement d'un ciment MKP stœchiométrique qui font qu'il n'est pas utilisé tel quel, mais en sur-stœchiométrie (avec un rapport molaire Mg/P de l'ordre de 4 à 6) dans la majeure partie des études. L'objectif à terme est de remplacer le MgO sur-stœchiométrique par un maximum d'uranium appauvri, tout en ayant des performances mécaniques aussi élevées que possible. Une étude de formulation est menée, qui utilise des analogues de l'uranium appauvri (cendres volantes principalement) pour permettre la réalisation d'une grande quantité de compositions différentes et en déterminer l'optimum.

Enfin, les meilleures formulations développées font l'objet de caractérisations physico-chimiques, et sont comparées avec la littérature.

I. Introduction : les ciments phospho-magnésiens

Cette partie rappelle l'historique et le contexte de l'utilisation des matrices phosphomagnésiennes, et décrit également plus en détail les différents mécanismes réactionnels selon la littérature responsable de la prise des ciments phospho-magnésiens.

I.1. Qu'est-ce qu'un ciment phospho-magnésien ?

Les problèmes environnementaux actuels exigent une réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre. Dans ce contexte, l'industrie des matériaux de construction se tourne vers des liants alternatifs qui émettent moins de CO₂ lors de leur fabrication. Les ciments de phosphate de magnésium (*Magnesium Phosphate Cements* ou MPC en anglais) répondent à ces préoccupations. Ce sont des céramiques résultant de la réaction acide-base entre une source alcaline (MgO) et une source d'acide phosphaté. Les premiers ciments de phosphate de magnésium ont utilisé le dihydrogénophosphate d'ammonium (NH₄H₂PO₄) comme source

d'acide[45], [50], [115], [116]. Cependant, l'utilisation de ces ciments était limitée à l'extérieur, car de l'ammoniac gazeux (NH₃) est libéré pendant le processus de prise. Le principal produit de réaction est la Struvite (NH₄MgPO₄.6H₂O). D'autres sources acides ont ensuite été utilisées pour éviter ce problème.

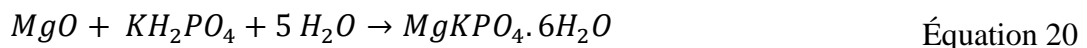
Actuellement, le dihydrogénophosphate de monopotassium KH₂PO₄ est l'acide le plus largement utilisé pour la préparation des MPC. Le ciment est alors appelé ciment de phosphate de magnésium et de potassium (MKPC pour *Magnesium potassium K Phosphate Cement* en anglais).

Les MKPC présentent un temps de prise rapide, une résistance élevée à la compression à un âge précoce et une bonne stabilité chimique[29], [42], [117]. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour la réparation des routes et pour la solidification/stabilisation des matières dangereuses, par exemple les déchets de plutonium [118].

La littérature[96] rapporte l'utilisation de borates tels que le borax et l'acide borique pour maîtriser le temps de prise des MKPC. Cependant, d'autres auteurs[119], [120] utilisent une source d'acide différente, de l'hydrogène-phosphate de di-potassium de formule K₂HPO₄. Selon ces auteurs, celui-ci permet d'allonger le temps de prise, mais il diminue les performances mécaniques.

I.2. Formation du ciment phospho-magnésien

Le produit de réaction stœchiométrique des MKPC est le phosphate de magnésium et de potassium hexa-hydraté, appelé K-Struvite, de formule MgKPO₄.6H₂O, qui est iso-structural à la Struvite. L'ensemble du mécanisme de prise des MKPC est résumé par la réaction chimique globale suivante :



Cette réaction est caractérisée à la stœchiométrie par un rapport molaire magnésium/phosphate (Mg/P) de 1, et un rapport massique eau/ciment (E/C) de 0,51 (où le ciment C correspond au MgO et au KH₂PO₄).

Cependant, la formulation des ciment MKP nécessite certaines précautions. En effet, la matrice de phosphate de magnésium formulée à la stœchiométrie présente des changements de volume importants lors de la prise[43]. Le Rouzic *et al.*[38] et Xu *et al.*[41] montrent que le gonflement de la pâte MKCP disparaît pour des Mg/P supérieures à 3.

I.3. Mécanismes réactionnels proposés par la littérature

Différents mécanismes de réaction, expliquant le gonflement potentiel de la pâte et conduisant à la K-struvite, ont été proposés dans la littérature [31], [39], [40], [115]. Ils dépendent du rapport molaire Mg/P, du rapport massique E/C et du pH en solution.

En particulier, Qiao[40] suggère un mécanisme en cinq étapes successives, basé sur des phénomènes de dissolution et de précipitation successifs. Plusieurs espèces intermédiaires sont impliquées pour un pH de 6,3 et plus (Tableau 21). Il s'agit notamment de la phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ qui se forme pour une gamme de pH comprise entre 6,3 et 7,4 et d'un phosphate de magnésium et de potassium hydraté $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, qui se forme dans une gamme de pH entre 7,3 à 9,5.

Tableau 21 : Mécanisme de réaction conduisant à la formation de K-struvite dans un système MKPC dilué avec un rapport de masse eau/ciment W/C = 10 et un Mg/P = 4, 6, 8 et 10, d'après Qiao [40] et les variations de volume des solides qui en résultent, après Xu et al.[41]

Etapes	Phénomène <i>Réaction chimique</i>	Zone de pH (d'après Qiao[40])	Variation volumique (% vol) (d'après Xu et al. [41])
I	Dissolution du KH_2PO_4 $KH_2PO_4 \rightarrow K^+ + H_2PO_4^-$	< 6,3	-
II	Formation de la phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ $MgO + H_2PO_4^- + 7H_2O \rightarrow MgHPO_4 \cdot 7H_2O + HO^-$	6,3 à 7,4	+ 104
III	Transformation de la phosphorösslerite en $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ $2MgHPO_4 \cdot 7H_2O + K^+ + HO^- \rightarrow Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$	7,4 à 7,3	+ 20
IV	Formation directe de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ $2HPO_4^{2-} + 2MgO + K^+ + 16H_2O \rightarrow Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O + 3HO^-$	7.3 à 9.4	+118
V	Transformation de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ en K-struvite $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O + K^+ + HO^- \rightarrow 2KMgPO_4 \cdot 6H_2O + 4H_2O$	9,4 à 8,5	- 6

En complément, Le Rouzic *et al.*[39] montrent expérimentalement qu'il y a formation de Newbéryite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, comme phase intermédiaire vers la formation de K-Struvite, à un pH inférieur à 6. Les études thermodynamiques menées par Lothenbach *et al.*[116] montrent que la seule précipitation de la Newbéryite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ est attendue pour des valeurs de pH plutôt inférieures à 7. Selon ces auteurs, pour des valeurs de pH légèrement supérieures, il y a formation de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ou $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$. Pour un pH

supérieur à 8 et une forte concentration de potassium (K^+), la précipitation de K-struvite commence.

En utilisant des mélanges de MKPC dilués, Lahalle *et al.*[36], [121] montrent une augmentation de la diversité des phases hydratées intermédiaires lorsque le rapport E/C diminue. Le rapport Mg/P a également un impact significatif sur les variations de volume : une augmentation de la quantité de MgO, se traduit par des variations de volume moins importantes. En effet, une quantité plus importante de MgO disponible accélère la réaction acide-base[41], [116]. Cela empêche ainsi la formation d'hydrates intermédiaires, qui sont responsables des variations de volume de la pâte.

II. Réactivité chimique de l'uranium dans la matrice phospho-magnésienne : étude expérimentale préliminaire

Différentes formes d'uranium appauvri ont été retenues suite à l'étude bibliographique[122]–[124] pour une incorporation en matrice MKP. Il s'agit de α - U_3O_8 , du peroxyde $UO_2(O_2)(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ (de formule simplifiée $UO_4 \cdot 4H_2O$) et d' UO_3 amorphe (voir Chapitre II). Ces différentes variétés chimiques ont été choisies afin de limiter les étapes de transformation de l'uranium appauvri, actuellement stocké sous forme U_3O_8 , et de restreindre les mécanismes réactionnels à des procédés connus de l'industrie Orano. Ainsi, $UO_4 \cdot 4H_2O$ peut être obtenu par dissolution-précipitation d' U_3O_8 en présence d' H_2O_2 et UO_3 amorphe se forme par simple chauffage d' $UO_4 \cdot 4H_2O$ vers $300^\circ C$. Il est à souligner que la formulation chimique exacte du composé UO_3 amorphe reste sujette à caution puisque la présence de groupements peroxyde résiduels comme celle de molécules d'eau lui est parfois attribuée [122], [124]. Les composés $UO_4 \cdot 4H_2O$ comme UO_3 amorphe sont des variétés réactives de l'uranium offrant la possibilité de former des phosphates d'uranium. Les phosphates d'uranium attendus sont caractérisés par un produit de solubilité K_S négatif [125], ainsi ceux-ci peuvent être considérés comme très peu solubles une fois formés.

Le but premier de cette étude préliminaire est de formuler une matrice phospho-magnésienne possédant de bonnes propriétés mécaniques, et incorporant de l'uranium réactif chimiquement à l'intérieur de la matrice (formation de phosphate d'uranium insoluble), afin d'éviter une dissémination lors de contact avec un liquide : il s'agit d'une intégration chimique de l'uranium. Dans le cas contraire, l'uranium sera intégré seulement physiquement, comme une addition minérale non réactive dans le ciment.

Ces travaux effectués en stage de M2 recherche ont montré des réactivités différentes selon la forme chimique de l'uranium appauvri utilisé dans la matrice MKP.

II.1. Réactivité chimique de l'uranium

Cette réactivité a été testée avec deux acides phosphatés, l'acide phosphorique H_3PO_4 et le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 .

Lors de l'ajout de MgO , l'ordre d'incorporation des différents composés peut être primordial. En effet, si l'uranium est mis en contact avec la source d'acide phosphaté *avant* ou *après* la mise en contact avec l'oxyde de magnésium (source alcaline), des phases différentes peuvent se former.

Tableau 22 : Récapitulatif de la réactivité des différentes formes chimiques de l'uranium en fonction des réactifs utilisés

		Forme chimique de l'uranium			
Réactifs utilisés	Ordre d'introduction du MgO	α - U_3O_8	$UO_4.4H_2O$	UO_3 – amorphe	
Phases contenant de l'uranium observées par diffraction des rayons X	H_3PO_4	Pas de MgO	Même phases observées pour les différentes formes chimiques d'uranium : $UO_2(H_2PO_4)_2.xH_2O$; $UO_2HPO_4.xH_2O$; $(UO_2)_3(PO_4)_2.xH_2O$		
	KH_2PO_4	Pas de MgO	Pas de réactivité à 7 jours	γ - UO_3	$K_2(UO_2)_2(PO_4)_2.6H_2O$
	$MgO + H_3PO_4$	1 ^{er}		Composés identiques avec H_3PO_4 seul	$Mg(UO_2)_2(PO_4)_2.10H_2O$
		2 nd	Pas de réactivité à court terme	Composés identiques avec H_3PO_4 seul	
	$MgO + KH_2PO_4$	1 ^{er}			$K_2(UO_2)_2(PO_4)_2.6H_2O$ $UO_3.xH_2O$
		2 nd		$UO_4.4H_2O$	$UO_2(H_2PO_4)_2.xH_2O$; $UO_2HPO_4.xH_2O$; $(UO_2)_3(PO_4)_2.xH_2O$

Ceci a été observé dans le cas de UO_3 amorphe activé avec de l'acide phosphorique. En effet, si l' UO_3 amorphe est mis en contact avec l'acide en premier, celui-ci forme préférentiellement des phosphates d'uranium. Par contre, si le MgO est ajouté à l'acide en même temps que l' UO_3 amorphe, des phosphates de magnésium et d'uranium se forment. Cette différence provient

d'une plus grande réactivité de UO_3 amorphe [95] vis-à-vis de l'acide phosphorique, par rapport au MgO . Les résultats de l'étude sont résumés dans le Tableau 22. Ils proviennent de mesures qualitatives de diffraction des rayons X sur des échantillons âgés de 7 jours ayant subi une cure endogène.

Avec l'acide phosphorique, toutes les formes chimiques de l'uranium sont réactives. Elles forment alors des phosphates d'uranium. Dans le cas du KH_2PO_4 , seul l' UO_3 amorphe forme des phosphates d'uranium. Ces résultats montrent donc une réactivité plus importante de UO_3 amorphe.

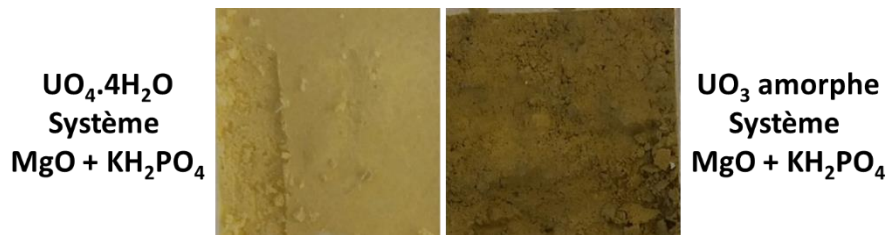


Figure 47 : Photographies à 7 jours des échantillons du système MKP ($\text{MgO}+\text{KH}_2\text{PO}_4$) avec $\text{UO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ (à gauche) et UO_3 amorphe (à droite). La formulation utilisée est caractérisé par un rapport $\text{Mg}/\text{P}=6$ et un rapport massique $\text{E}/\text{C}=0,51$ et un rapport massique $\text{U}/\text{C} =0,33$.

Différents types de phosphates d'uranium sont formés, principalement avec $\text{UO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ et UO_3 amorphe, cependant la réaction de $\text{UO}_4.4\text{H}_2\text{O}$, comme celle de UO_3 amorphe, s'accompagne d'une consommation des groupements phosphate au détriment de la formation de K-struvite. La formation de ces phosphates d'uranium s'accompagne de la consommation de molécules d'eau, cette consommation entraîne une demande en eau plus importante dans les formulations, puisque la formation de la K-Struvite est dépendante l'eau non consommée dans la formation des phosphates d'uranium. Ce phénomène peut altérer les performances mécaniques de l'ensemble à l'état durci dans la mesure où les phosphates d'uranium formés ne présentent pas de caractère liant. Ainsi, pour les pâtes fabriquées pendant cette étude, un phénomène d'effritement est observé (Figure 47), ce qui indique des performances mécaniques limitées.

II.2. Choix de la forme chimique de l'uranium appauvri la plus adaptée aux ciments MKP

Comme les phases formées à partir de $\text{UO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ ou d' UO_3 amorphe conduisent en première approche à des ciments durcis insuffisamment cohésifs, leur emploi n'est pas pertinent en incorporation de ciments MKP. Dans le cas de U_3O_8 , il n'y a pas de réactivité à court terme avec les groupements phosphate, ce qui signifie qu'ils restent disponibles pour la formation de

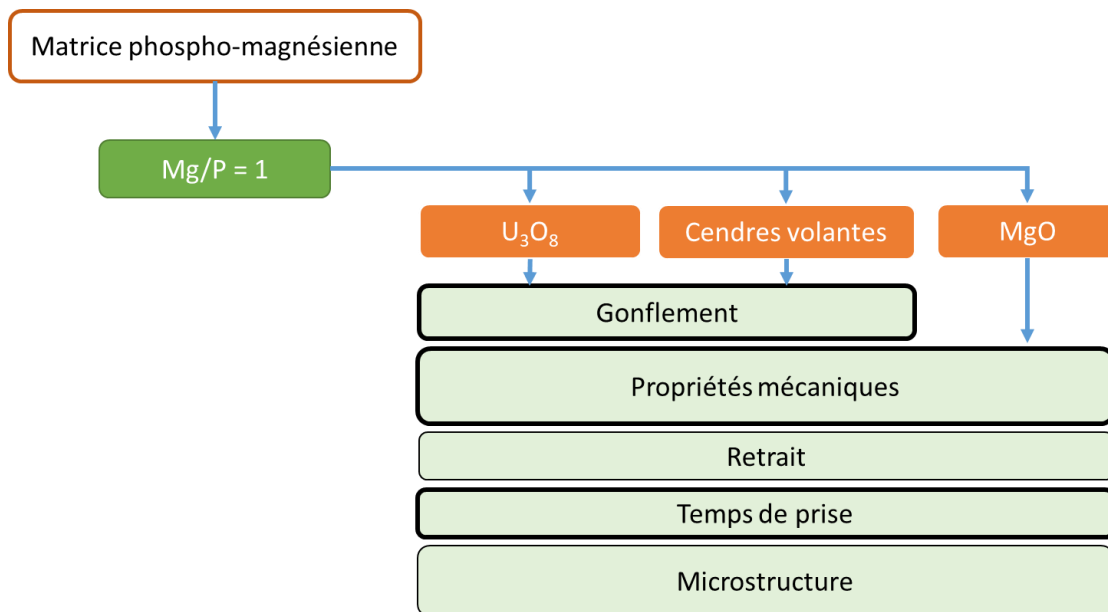
la K-Struvite seule, U_3O_8 sera alors bloqué dans la matrice cimentaire, ce qui correspond à une intégration physique de l'uranium.

Ainsi dans la suite de ce chapitre, il a été décidé d'utiliser l'uranium appauvri sous sa forme originelle, c'est-à-dire sous forme U_3O_8 , en intégration physique seule.

III. Incorporation d'uranium appauvri en matrice MKP stœchiométrique

Les matrices MKP sur-stœchiométriques incorporent du MgO en excès, c'est-à-dire qu'il ne réagit pas chimiquement avec l'acide KH_2PO_4 . Ce MgO sur-stœchiométrique pourrait donc être remplacé par de l'uranium appauvri, idéalement dans des conditions n'empêchant pas la formation de la K-struvite. Dans ce contexte, la matrice MKP stœchiométrique est celle qui permet d'incorporer la plus grande quantité d' U_3O_8 . Cependant, cette matrice stœchiométrique est caractérisée par un gonflement important.

Cette partie s'intéresse donc aux mécanismes donnant lieu à l'apparition d'un gonflement, mais également aux moyens de l'éviter, afin de pouvoir introduire le maximum d' U_3O_8 sans nuire aux performances du matériau.



+ Caractérisation de la résistance thermique et des propriétés de blindage

Figure 48 : Méthodologie utilisée dans le chapitre III

L'**Annexe III-1** présente l'évolution de la masse volumique du matériau en fonction du pourcentage massique d' U_3O_8 introduit par rapport au ciment ($MgO+KH_2PO_4$). La méthodologie utilisée au cours de ce chapitre est résumée dans la Figure 48.

III.1. Compréhension du gonflement de la matrice stœchiométrique (Mg/P=1 ; E/C=0,51)

La matrice MKP stœchiométrique est notée M1W51-Mg dans ce qui suit. Sa composition massique est donnée dans le Tableau 23. La notation M1 signifie qu'un rapport Mg/P = 1 est utilisé. Le terme W51 correspond quant à lui à un rapport E/C de 0,51. La matrice M1W51-Mg présente un ressuage immédiat après le mélange, ce qui empêche toute mesure de la rhéologie de la pâte. De plus, une fois placée dans un moule, une ségrégation de phase apparaît et se développe au fil du temps. De l'eau est également présente à la surface, mais elle n'est plus décelable après 7 jours de durcissement (Figure 49).

Tableau 23 : Composition massique de la matrice MKP stœchiométrique

Nom	Mg/P	E/C	Masse de MgO (g)	Masse de KH_2PO_4 (g)	Masse d'eau (g)
M1W51-Mg	1	0,51	15,1	51,1	33,8

Après quelques minutes de cure et jusqu'à 7 jours, l'observation visuelle montre la présence de trois couches solides distinctes, une dans le bas (probablement de grosses particules blanches de KH_2PO_4), une au milieu, et une dans le haut (attribuée aux particules de MgO). Ceci est analysé plus en détail par analyses thermogravimétriques, diffraction des rayons X, et analyses par spectroscopie infra-rouge (en **Annexe III-2**), en prélevant soigneusement des parties de chacune des trois couches solides.

Matrice stœchiométrique

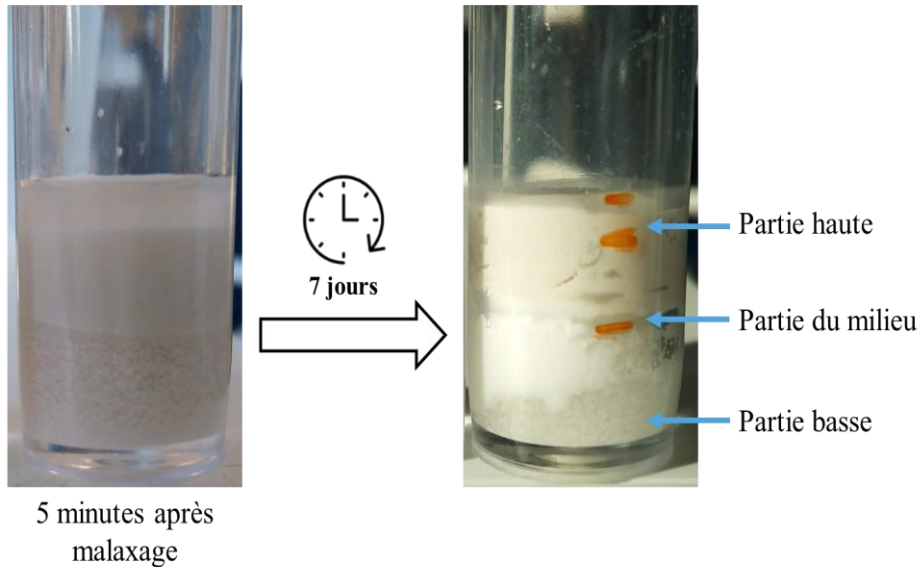


Figure 49 : Photographies de l'évolution de la matrice MKP stœchiométrique après malaxage (à gauche) et après 7 jours de cure endogène (à droite)

III.1.a. Analyse ATG-ATD du gonflement

Les analyses des trois parties de la matrice MKP stœchiométrique révèlent une différence significative dans la composition des phases (Figure 50).

La partie supérieure de l'échantillon présente un seul pic endothermique à 104°C. Selon la littérature[36], [41], cela correspond à la décomposition de la K-Struvite avec libération d'eau.

La partie intermédiaire présente deux pics endothermiques à 86°C et 118°C. Selon la littérature[121], le premier pic correspond à la décomposition d'une phase hydratée de formule $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ et le second à la décomposition de la Newbéryite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, qui provient elle-même de la décomposition de la phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$.

La partie inférieure de l'échantillon est caractérisée par la présence de 2 pics endothermiques, un premier à 73°C et un second à 226°C. Le premier pic est attribué au phosphate de magnésium et potassium hydraté de formule $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, également présent dans la partie médiane de l'échantillon. De plus, l'analyse thermique préliminaire du KH_2PO_4 seul permet d'attribuer le pic à 226°C à un changement de phase du KH_2PO_4 [126]. La présence de KH_2PO_4 au fond de l'échantillon s'explique par sa solubilité limitée dans l'eau (226g/l à $T = 20^\circ C$ [4]) par rapport à sa quantité impliquée pour fabriquer la matrice MKP (égale à 1528g/l d'eau au départ).

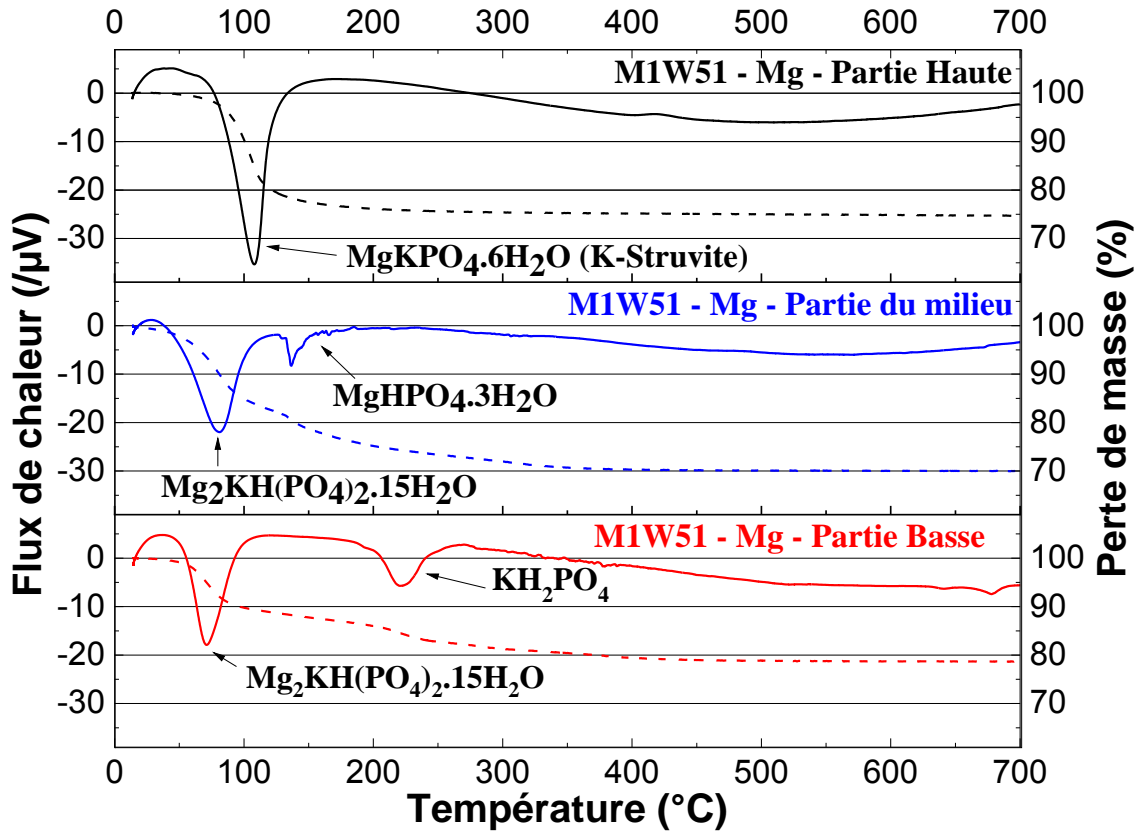
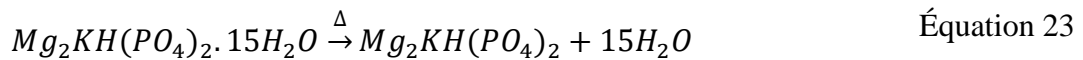
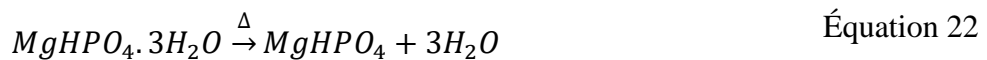
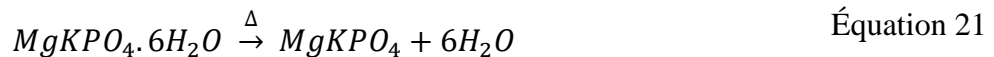


Figure 50 : Analyses thermogravimétriques à 7 jours des différentes parties de la matrice MKP stœchiométrique : partie haute (en haut), partie du milieu (au milieu) et partie basse (en bas)

Les réactions de décompositions sont les suivantes :



III.1.b. Analyses par diffraction des rayons X du gonflement

L'analyse par diffraction des rayons X permet une analyse plus précise de la composition minéralogique des échantillons. Le diagramme expérimental est comparé avec le fichier PDF de la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Les diffractogrammes sont présentés dans la Figure 51 et les résultats d'analyse sont résumés dans le Tableau 24.

Chapitre III :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

Tableau 24 : Résumé de l'identification par diffraction des rayons X des 3 parties de la matrice stœchiométrique M1W51-Mg à 7 jours. X correspond à la présence de la phase et () à une phase mineure.*

Phases	Partie du haut	Partie du milieu	Partie du bas
MgO (ICSD 158103)	X		(*)
KH ₂ PO ₄ (ICSD 201374)		X	X
MgHPO ₄ .7H ₂ O (ICSD 107677)	(*)	(*)	(*)
Mg ₂ KH(PO ₄) ₂ .15H ₂ O (ICSD 32527)		X	X
Mg ₃ (PO ₄) ₂ .22H ₂ O (ICSD 100365)		(*)	(*)
MgKPO ₄ .6H ₂ O (ICSD 5289)	X		
MgHPO ₄ .3H ₂ O (ICSD 8228)		(*)	(*)
Espèces non identifiées		X	X

À la surface de l'échantillon (couche du haut), la présence de deux phases cristallines, la K-Struvite (MgKPO₄.6H₂O) et l'oxyde de magnésium MgO, est confirmée. Aucun pic de diffraction caractéristique de KH₂PO₄ n'est détecté.

Dans la partie centrale de l'échantillon, un total de 6 phases est révélé, dont 5 sont connues dans la littérature : la K-Struvite (MgKPO₄.6H₂O), la Phosphorrösslerite MgHPO₄.7H₂O, la Newbéryite MgHPO₄.3H₂O, Mg₂KH(PO₄)₂.15H₂O et KH₂PO₄. A ces phases s'ajoute une phase non identifiée également présente dans la phase inférieure (couche du bas). Elle n'est pas identifiée précisément par l'ATG, car ses pics de décomposition sont probablement superposés à ceux déjà identifiés. La partie inférieure de la pâte contient trois phases principales, dont KH₂PO₄. Cette dernière est présente majoritairement et en quantité plus importante que dans la partie centrale.

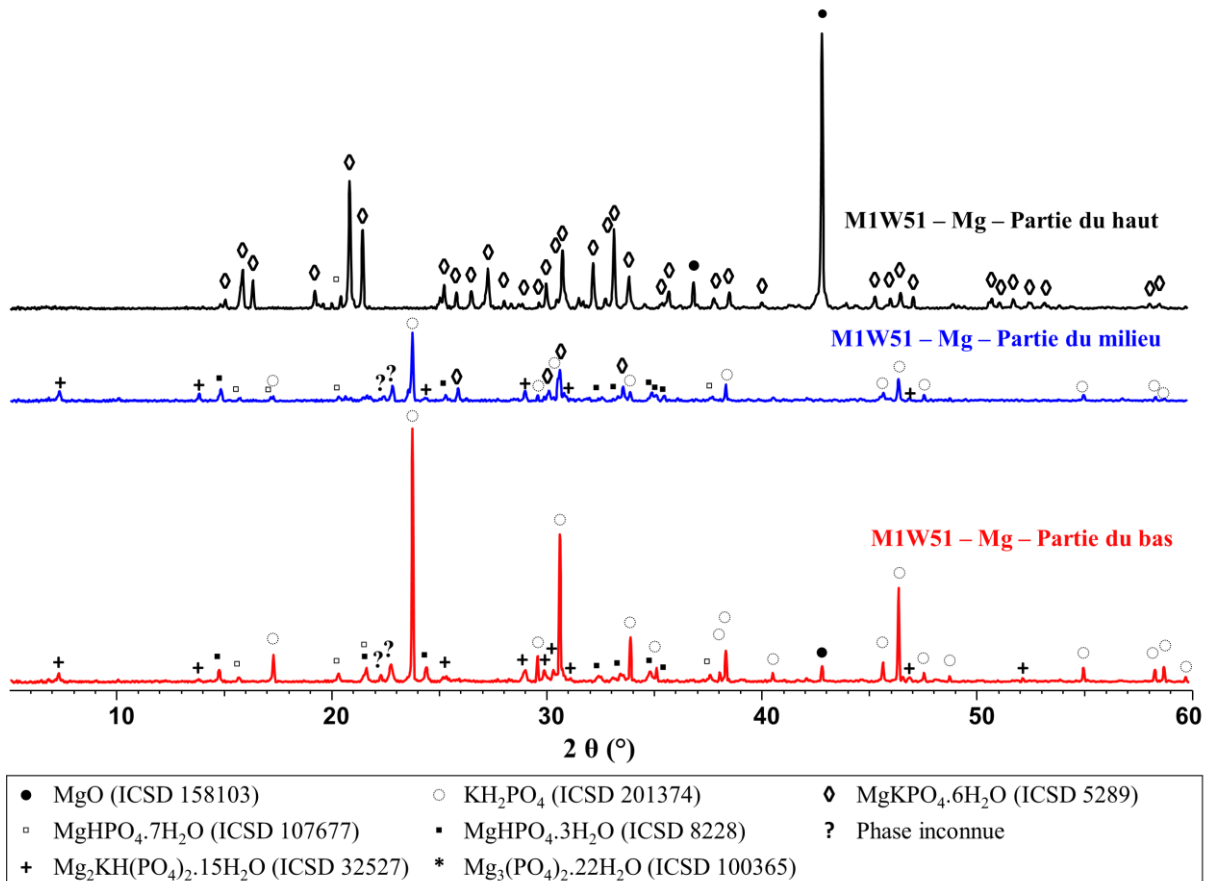


Figure 51 : Diffractogrammes des différentes parties de la matrice MKP stœchiométrique à 7 jours

Ces analyses sont complétées par une analyse infra-rouge à transformée de Fourier effectués sur des échantillons de plus de 28 jours (*Fourier Transform InfraRed spectra* ou *FTIR spectra*) présentée en **Annexe III-2**. Elle corrobore bien les résultats d'ATG/ATD et de DRX.

III.1.c. Interprétation

Sur la base de ces résultats, un scénario de formation de la pâte MKP stœchiométrique peut être proposé, comme suit. Au départ, juste après homogénéisation des matières premières, le volume d'eau présent dans le mélange est nettement plus important que le volume des poudres solides. En particulier, la quantité de KH₂PO₄ présent est supérieure à sa solubilité dans l'eau à 25°C (250g/l). Cela explique que, juste après le mélange, bien que le KH₂PO₄ et le MgO se dissolvent et commencent à réagir, le KH₂PO₄ reste en quantité significative sous forme de poudre dans le liquide.

Juste après le mélange, les réactifs dissous sont uniformément répartis dans la pâte. Le pH étant d'environ 6-7 (du fait du KH_2PO_4 en excès et en accord avec l'étape II du Tableau 21), la phosphorösslerite $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commence à se former dans tout le volume de l'échantillon, à la surface des particules de MgO non dissoutes. Malgré cela, le volume initial de solides en poudre est trop faible pour éviter le ressuage de l'eau *i.e.* ségrégation de l'eau observable au-dessus du mélange (Figure 52-a). En parallèle, alors que la phosphorösslerite se forme progressivement dans le liquide, les particules non dissoutes de KH_2PO_4 et de MgO sédimentent. Les grosses particules non dissoutes de KH_2PO_4 se déposent plus rapidement que les petites particules de MgO (Figure 52-b). Ceci est cohérent avec les résultats de la diffraction des rayons X où MgO est principalement présent dans la partie supérieure de l'échantillon et KH_2PO_4 se trouve plutôt au milieu et en bas (Figure 51 et Tableau 24).

La plus grande quantité de KH_2PO_4 au fond de l'échantillon entraîne un gradient de pH (avec un pH plus faible au fond de l'échantillon), de sorte que progressivement, en fonction de la hauteur considérée dans l'échantillon, un seuil est atteint, permettant la transformation de la Phosphorösslerite de formule $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Cette transformation donne lieu à une augmentation de l'ordre de 20 % du volume des solides[41]. Avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur seuil de 7,3 (Tableau 21), la K-Struvite peut se former à partir de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (selon l'étape V du Tableau 21). Cela provoque une diminution de 6% du volume des solides et donc une contraction entraînant une fissuration. Ceci est observé dans la partie centrale de l'échantillon (Figure 52-c).

En raison de la sédimentation différentielle entre KH_2PO_4 et MgO , la plage de pH qui permet la formation de la K-struvite est atteinte plus rapidement dans la partie supérieure de l'échantillon, de telle sorte que la K-Struvite est observée en plus grande quantité à cet endroit (Figure 52-d et Tableau 24).

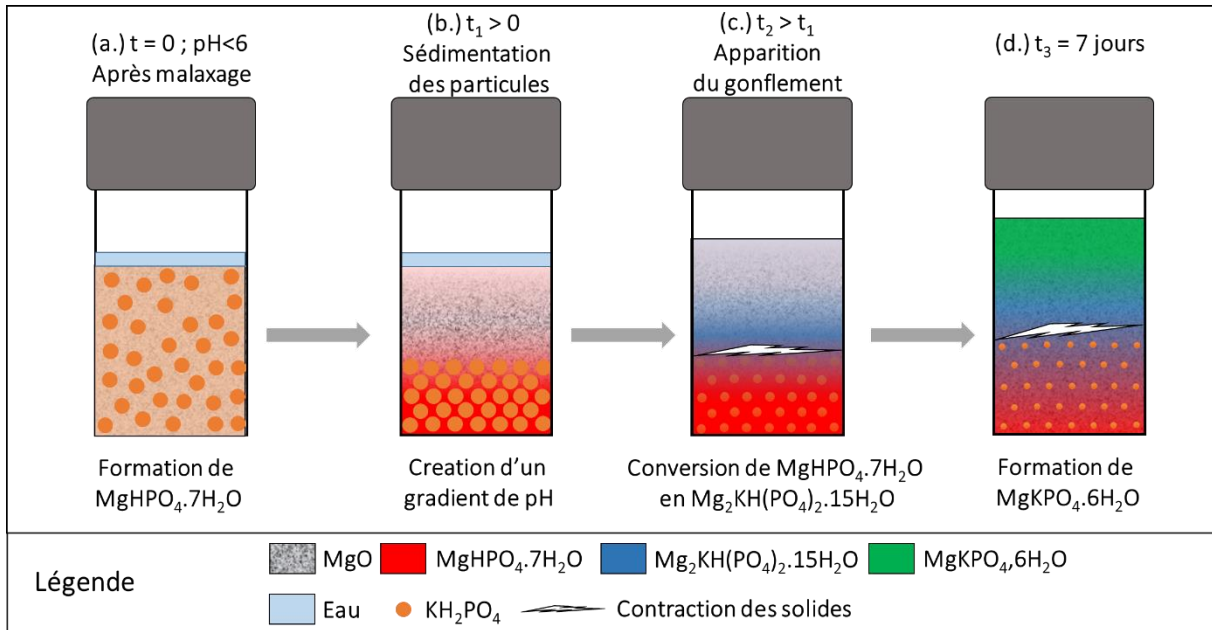


Figure 52 : Mécanisme proposé pour le développement du gonflement dans la matrice MKP stœchiométrique

Conséquences. Lors de la solidification d'une matrice MKP, l'utilisation de MgO sur-stœchiométrique permet d'obtenir une homogénéité de phase, notamment en créant des obstacles qui limitent la sédimentation des poudres, responsables du gonflement de la matrice stœchiométrique. L'utilisation de MgO sur-stœchiométrique signifie aussi que le rapport molaire (Mg/P) augmente. Cela augmente le pH et favorise la formation de la K-struvite, plutôt que les phases intermédiaires dont le volume est très différent de celui des réactifs de départ.

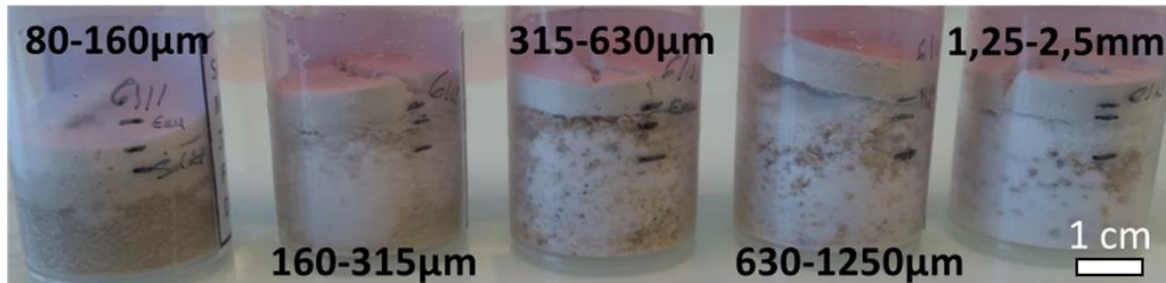
III.2. Inhibition du gonflement au moyen d'additions minérales

L'utilisation de MgO sur-stœchiométrique dans les ciments MKP permet d'éliminer le gonflement[41], mais cet effet peut être obtenu avec d'autres types de particules, telles que les cendres volantes [127][71]. Dans cette partie, il s'agit de compléter l'état de l'art sur l'incorporation de particules aux matrices MKP pour éviter leur gonflement, et de l'étendre au cas de l'uranium appauvri. Pour cela, le MgO sur-stœchiométrique est remplacé par différentes additions minérales (sable siliceux, cendres volantes, ou fumée de silice). La stabilité dimensionnelle de la matrice MKP est analysée en fonction de la nature, de la granulométrie et de la quantité d'additions minérales utilisée. Enfin, la meilleure formulation développée est transposée à l'utilisation de U_3O_8 . Commençons par l'incorporation des particules les plus grossières, celles du sable siliceux normalisé.

III.2.a. Impact des classes granulométriques du sable sur la matrice stœchiométrique

Cette première étude incorpore différentes classes granulaires de sable siliceux (80-160 μm ; 160-315 μm ; 315-630 μm ; 630-1250 μm et 1250-2500 μm) dans la matrice stœchiométrique, à différents rapports massique sable/ciment (S/C) de 0,5, 1, 1,5, 2, 2/5 et 3. Les différentes classes granulaires du sable sont obtenues par tamisage préalable de sachets de sable normalisé. Les échantillons subissent une cure endogène à 25°C. Les résultats à 7 jours sont représentés dans la Figure 53 pour les valeurs extrêmes de S/C (0.5 et 3). L'ensemble des résultats est donné dans le Tableau 25.

a) S/C = 0.5



b) S/C = 3

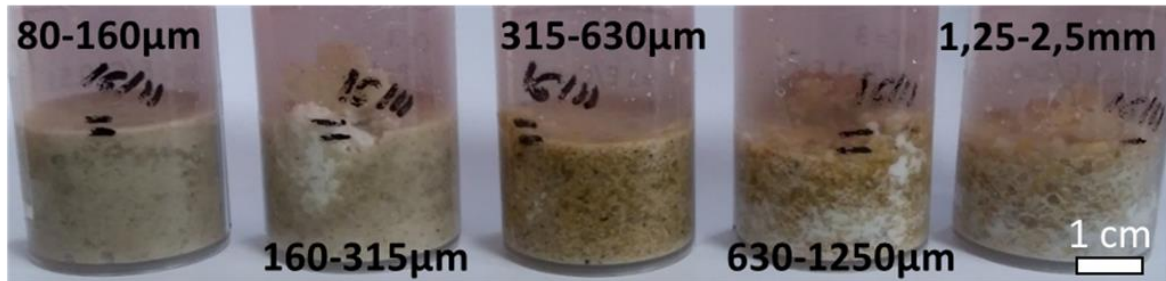


Figure 53: Photographies des échantillons de mortiers MKP avec différents rapport massiques sable sur ciment (S/C) et différentes granulométries de sable, obtenus après 7 jours de cure endogène.

Les résultats montrent que pour de faibles rapports S/C (de 0,5 et 1), il n'y a pas d'inhibition du gonflement, quelle que soit la classe granulométrique utilisée. Le gonflement se produit dans tout le volume de matériau (Figure 53). Pour des rapports S/C plus élevés (1,5 à 3), seule la plus petite classe granulométrique du sable normalisé (80-160 μm) permet l'inhibition du gonflement de la pâte MKP stœchiométrique. Les résultats montrent que plus la classe granulométrique est fine, plus le gonflement est inhibé, ce qui tend à montrer que l'incorporation de U_3O_8 semble possible, du fait de sa finesse encore plus grande (le d_{50} de ce

dernier est de 2,35 μm). Toutefois, pour la suite de l'étude, l'utilisation du sable n'a pas été retenue, l'utilisation de fines plus proches a été retenue.

Tableau 25: Résumé des résultats de l'inhibition du gonflement obtenus avec différentes classes granulométriques de sable à 7 jours. (G) correspond à la présence d'un gonflement et (IG) à l'inhibition du gonflement

S/C	Classe granulaire du sable normalisé				
	80 à 160 μm	160 à 315 μm	315 à 630 μm	630 à 1250 μm	Supérieur à 1.25 mm
0.5	G	G	G	G	G
1	G	G	G	G	G
1.5	G	G	G	G	G
2	IG	IG	G	G	G
2.5	IG	IG	G	G	G
3	IG	G	G	G	G

Pour les classes plus grandes, le gonflement est toujours visible et se situe au fond de l'échantillon (Figure 53). Ces résultats montrent également que lorsque le gonflement est inhibé, il n'y a pas de sédimentation de la pâte de ciment MKP (bonne homogénéité).

III.2.b. Impact des fines sur le gonflement de la matrice stœchiométrique

Cette expérience vise à évaluer le gonflement de la matrice MKP stœchiométrique lors de l'ajout de particules plus fines que le sable (cendres volantes ou fumées de silice), en quantifiant le changement relatif de volume de la pâte après un temps de maturation donné. Les cendres volantes ($d_{50} = 5,75\mu\text{m}$) sont plus fines que le sable et d'une granulométrie proche de l' U_3O_8 ($d_{50} = 2,35\mu\text{m}$). Les fumées de silice sont les particules les plus fines testées dans cette étude ($d_{50} = 0,80\mu\text{m}$). L'ensemble des courbes granulométriques est présenté dans le Chapitre II.

Comme pour le mélange de MKP avec du sable, la pâte est placée dans un récipient cylindrique de 2,5 cm de diamètre. La hauteur initiale H_0 de la pâte (au moment de sa synthèse) est mesurée et le tube est ensuite scellé pendant 28 jours (cure endogène) et maintenu à 25°C. Après 28 jours, la hauteur de l'échantillon H_{28} est mesurée. Les valeurs de H_0 et H_{28} permettent de définir ΔH , qui correspond au pourcentage de variation du volume de l'échantillon (**Figure 56**) comme :

$$\Delta H(\%) = \frac{H_{28} - H_0}{H_0} \times 100 \quad \text{Équation 24}$$

En pratique, du fait de la rigidité du récipient, si l'échantillon change de volume, cela n'affecte que sa hauteur. Les valeurs de ΔH déterminent trois cas distincts. Si ΔH est négatif, l'échantillon

a subi un retrait, et si ΔH est positif, l'échantillon a gonflé. Si ΔH est égal à 0, l'échantillon présente une stabilité dimensionnelle à l'échelle macroscopique (Figure 54).

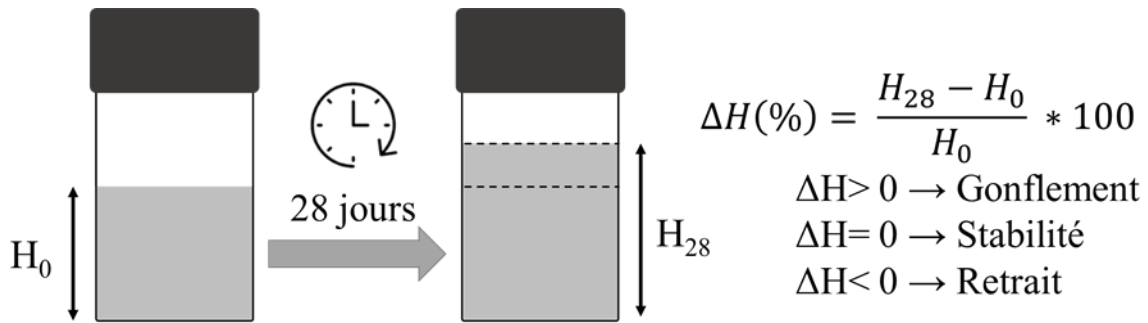


Figure 54 : Représentation schématique du calcul de ΔH pour la mesure du gonflement relatif des pâtes MKP

- **Cas des cendres volantes et de la fumée de silice**

En incorporant des particules plus fines que le sable à la matrice MKP stœchiométrique, les résultats montrent que le gonflement diminue lorsque le rapport massique fine sur ciment (F/C) augmente (Figure 55), et disparaît pour (F/C) autour de 1 et plus. Les valeurs des variations dimensionnelles ΔH (après 28 jours de durcissement) sont présentées dans la Figure 56.

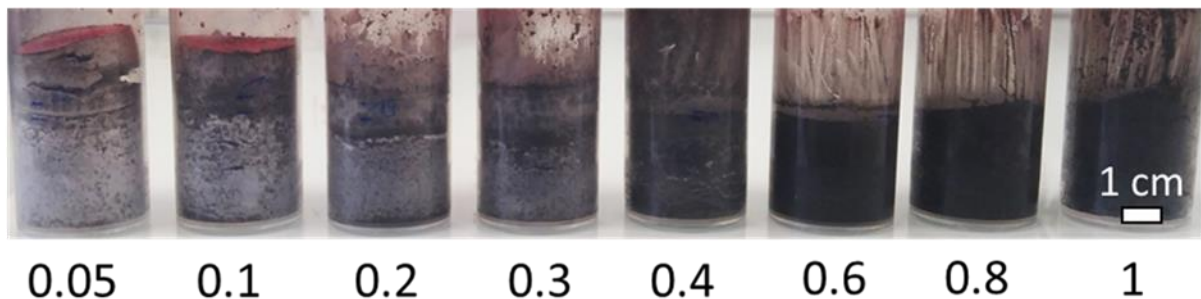


Figure 55 : Photographies des échantillons de MKP stœchiométrique en fonction du rapport massique F/C en fumées de silice

L'élimination du gonflement est obtenue à un minimum (F/C) de 0,6 pour les fumées de silice, et de 0,8 pour les cendres volantes. Pour des valeurs (F/C) supérieures à ces valeurs, aucun gonflement n'est observé, comme dans les travaux de Cau-dit-Coumes et al[71] avec F/C=1. Dans ce qui suit, la formulation retenue pour éviter le gonflement de la matrice stœchiométrique est donc caractérisée par un rapport massique F/C égal à 1. L'Annexe III-1 donne des éléments de calcul de la masse volumique des matrices MKP stœchiométriques en fonction de la proportion de fines ajoutées.

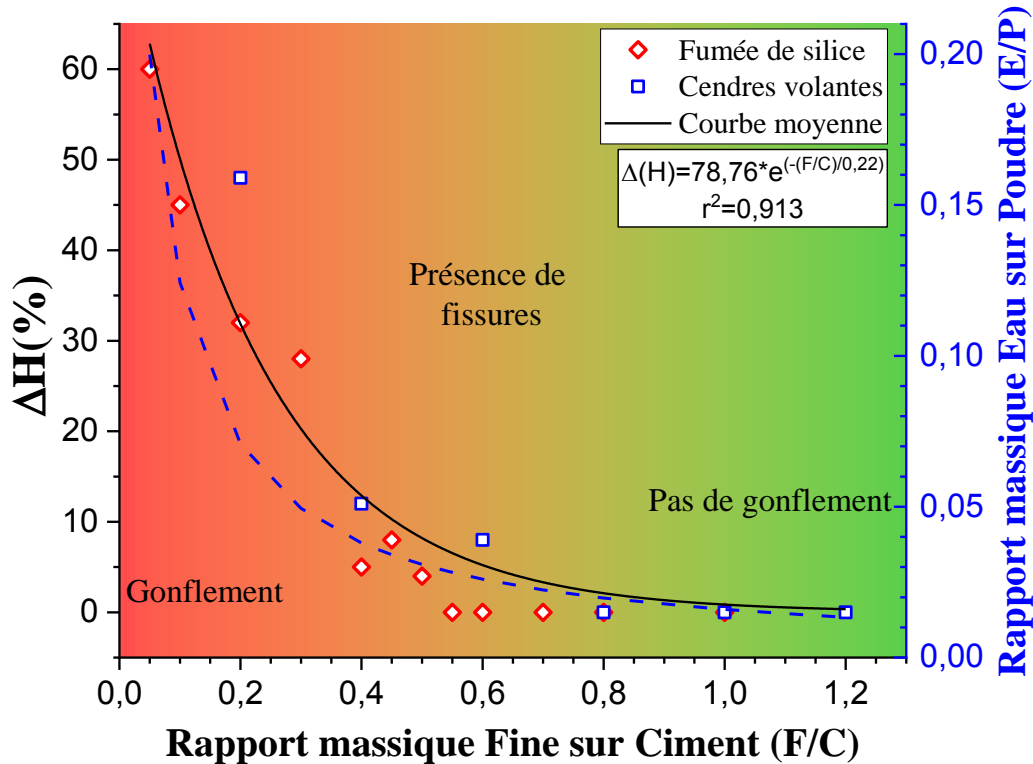


Figure 56 : Evolution du ΔH en fonction du rapport massique F/C et évolution du rapport eau sur poudre (E/P) en fonction du rapport massique F/C dans la matrice stœchiométrique

- Cas de U_3O_8

Les masses volumiques des fumées de silice et des cendres volantes étant très inférieures à la masse volumique de U_3O_8 la formulation F/C égal à 1 a été transposée à l'aide de deux méthodes l'une considérant une fraction massique identique, l'autre une fraction volumique identique. Ainsi, la première formulation utilise un rapport massique U_3O_8 sur ciment de 1 et la deuxième formulation correspond au remplacement volumique des fines par U_3O_8 . Pour travailler à volume constant (2nde formulation), une masse volumique moyenne des fines (cendres volantes ou fumées de silice) est choisie à une valeur de 2 g.cm^{-3} . Elle est comprise entre celle des fumées de silice et celle des cendres volantes. Le rapport massique U_3O_8 /Ciment vaut alors 4,2. L'Annexe III-1 donne des éléments de calcul de la masse volumique des matrices MKP stœchiométriques en fonction de la proportion d' U_3O_8 ajouté.

Les compositions des deux formulations retenues sont présentées dans le Tableau 26. Dans le cas de la matrice avec un rapport massique F/C de 1, il y a l'apparition d'un gonflement, ce qui n'est pas le cas de la matrice avec le F/C de 4,2 (Figure 57). La masse de fine introduite n'est donc pas le paramètre clé pour l'inhibition du gonflement. La quantité d' U_3O_8 pour la

Chapitre III :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

formulation en remplacement massique, avec F/C de 1, n'est pas suffisante pour éviter la sédimentation des particules de KH_2PO_4 .

Tableau 26 : Composition massique des formulations de MKP stœchiométrique avec U_3O_8 en poudre pour 10 grammes de pâte.

Formulation en remplacement	F/C	Mg/P	E/C	Masse de MgO (g)	Masse de KH_2PO_4 (g)	Masse d'eau (g)	Masse d' U_3O_8 (g)	Masse H_3BO_3 (g)
Massique	1	1	0,51	0,91	3,08	2,04	3,98	0,12
Volumique	4,2	1	0,51	0,40	1,35	0,90	7,35	0,05



F/C = 1



F/C = 4,2

Figure 57 : Photographies des échantillons de MKP stœchiométrique avec U_3O_8

Ces résultats montrent que le paramètre clé, pour la formulation d'une matrice MKP stœchiométrique qui ne gonfle pas, est le volume des fines introduites. Celui-ci doit être suffisamment important pour éviter la sédimentation des particules. La formulation avec le rapport F/C de 4,2 a donc été utilisée pour la suite de notre étude. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Caractéristiques des formulations avec U_3O_8

Formulation	Masse volumique théorique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Pourcentage massique d' U_3O_8 dans la matrice totale (%)
Massique	2,45	39,8
Volumique	4,06	73,5

III.2.c. Rhéologie par essai au micro-cône

Seules les pâtes de MKP contenant des fines (cendres volantes, fumées de silice et U_3O_8) sont caractérisées dans cette partie. En effet, pour la matrice stœchiométrique contenant les différentes classes de sable, des phénomènes de ressuage ont lieu.

Les résultats de l'étalement relatif E_r (défini dans le chapitre II) sont présentés à la Figure 58. Comme attendu, ceux-ci montrent une diminution de l'étalement relatif avec l'augmentation de la quantité de fines introduites (quel que soit leur type).

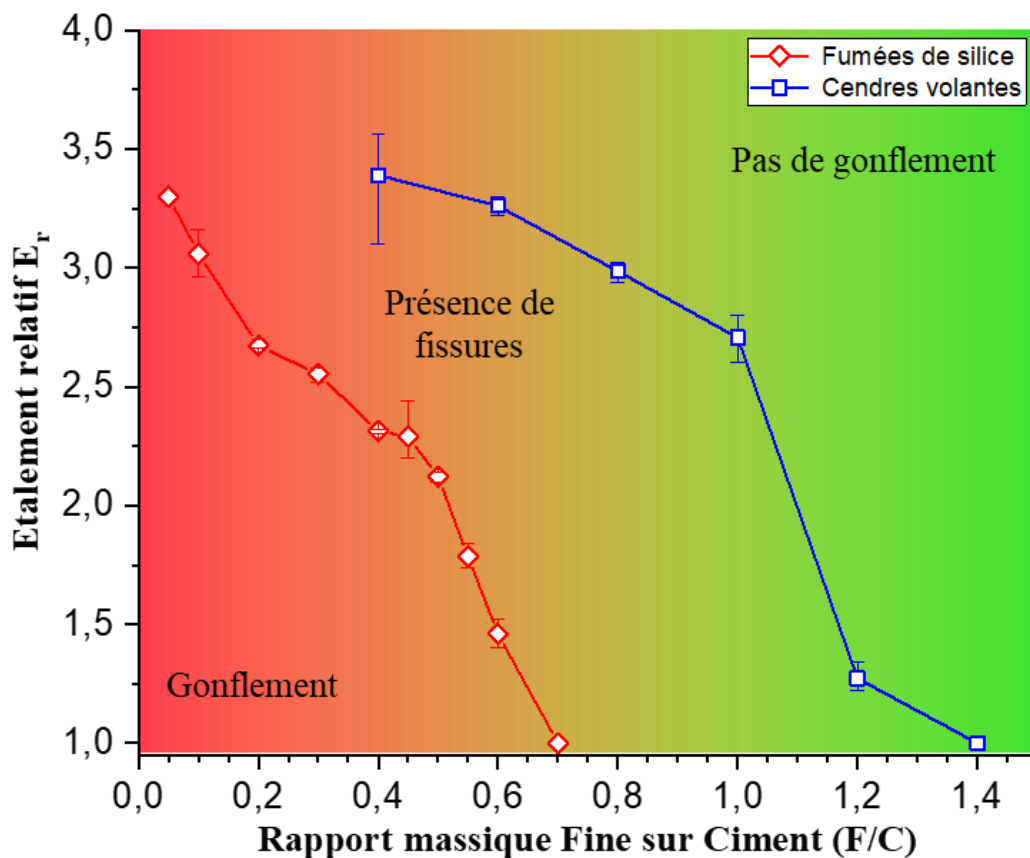


Figure 58 : Evolution de l'étalement relatif E_r en fonction du rapport massique F/C et de la fine utilisée

En effet, en augmentant la quantité de fines, la demande en eau nécessaire pour mouiller la surface des particules introduites est augmentée. Cela réduit l'eau disponible pour permettre à la pâte de ciment MKP de s'étaler. Les fumées de silice se caractérisent par une surface spécifique plus importante et un diamètre moyen des particules d_{50} plus petit par rapport aux cendres volantes. Ainsi, une diminution plus rapide de l'étalement est observée avec les fumées de silice. En particulier, avec un F/C de 0,6 et plus, il n'y a plus d'étalement de la pâte de MKP contenant des fumées de silice.

Dans le cas des cendres volantes, il est possible d'incorporer une quantité allant jusqu'à $F/C=1,4$ avant que la pâte de MKP ne s'étale plus.

Dans le cas de la formulation avec U_3O_8 , l'étalement relatif n'a pu être mesuré pour des raisons de radioprotection. En effet, la quantité manipulable en une seule fois est inférieure à la quantité nécessaire pour un essai d'étalement au micro-cône. Cependant, la pâte à l' U_3O_8 est plus difficile à mettre en œuvre que celle aux cendres volantes. Cette observation est attribuée à la masse volumique élevée de l' U_3O_8 , ce qui influence la masse volumique de la matrice MKP avec U_3O_8 , et influence ainsi l'ouvrabilité (seuil de cisaillement, voir chapitre II).

III.2.d. Temps de prise

Le temps de prise de deux formulations de MKP a été évalué à l'aide d'un prisomètre selon la norme NF EN 196-3. Il s'agit d'une formulation sur-stœchiométrique en MgO, notée M6W20 ($Mg/P=6$ et $E/C=0,20$), et de la matrice stœchiométrique M1W51FA1 (aux cendres volantes, avec un $Mg/P=1$, $E/C=0,51$ et $F/C=1$).

La formulation M6W20 est caractérisée par un temps de fin de prise de l'ordre de 20 min. Pour la matrice MKP stœchiométrique, ce temps de fin de prise est beaucoup plus élevé : il est de 3 heures et 45 minutes, soit 11 fois supérieur à celui de la matrice M6W20.

Cette différence s'explique par la plus grande quantité de MgO dans la formulation M6W20 avec un rapport molaire Mg/P de 6, cette quantité favorise la formation de la K-struvite, et diminue donc le temps de prise.

III.2.e. Analyses à l'état durci

III.2.e.i ATG-ATD de matrices stœchiométriques avec addition minérale

Lors de l'utilisation de MgO sur-stœchiométrique, son rôle dans la pâte de MKPC peut être physique ou chimique, c'est-à-dire qu'il peut agir comme une poudre réactive ou non réactive[41], [71].

Dans cette partie, le rôle du MgO sur-stœchiométrique est déterminé par l'analyse thermogravimétrique de 4 formulations de pâte de MKP, dont 3 formulations stœchiométriques en MgO mais incorporant des fines (cendres volantes, fumées de silice et U_3O_8), voir Tableau 28.

La dernière formulation (M5,39) est une formulation sur-stœchiométrique en MgO, pour laquelle la quantité de MgO utilisée correspond au volume des fines des formulations

Chapitre III :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

précédentes : son rapport molaire Mg/P vaut 5,39. La quantité d'eau introduite dans les 4 formulations correspond à la quantité nécessaire pour la formation de la K-Struvite, requise pour une formulation stœchiométrique, avec un rapport molaire Mg/P de 1. La composition massique des formulations est donnée dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Composition massique des formulations pour évaluer le rôle du MgO sur-stœchiométrique (composition pour une masse totale de 10 grammes)

Nom	Paramètres			Composition massique pour 10 grammes (g)					
	Mg/P	E/C	F/C	MgO	KH ₂ PO ₄	H ₂ O	Fines	U ₃ O ₈	H ₃ BO ₃
M5,39	5,39	0,25*	-	4,79	3,00	1,98	-	-	0,23
M1W51FA1 (cendres volantes)	1	0,51	1	0,90	3,04	2,01	3,93	-	0,12
M1W51SF1 (fumées de silice)	1	0,51	1	0,90	3,04	2,01	3,93	-	0,12
M1W51U	1	0,51	4,2	0,40	1,35	0,89	-	7,31	0,05

* Le rapport E/C de 0,25 pour M5,39 correspond à la quantité nécessaire à la stœchiométrie.

La Figure 59 montre les courbes ATG-ATD correspondantes pour les 4 formulations mûries pendant 7 jours.

Ces courbes rapportent un pic endothermique centré autour de 70-80°C pour les formulations aux cendres volantes (M1W51FA1), aux fumées de silice (M1W51SF1) et avec U₃O₈ (M1W51U), indiquant la présence de l'intermédiaire Mg₂KH(PO₄)₂.15H₂O en plus de la K-Struvite MgKPO₄.6H₂O. Pour les matrices aux cendres volantes et aux fumées de silice, les pertes massiques totales à 200°C sont du même ordre de grandeur (Figure 59). Dans le cas de la matrice MKP avec U₃O₈, la perte en masse est bien inférieure. Cela provient d'une masse plus importante de U₃O₈ par rapport à celle des autres fines : pour une masse d'échantillon similaire, la quantité de pâte MKP (MgO+KH₂PO₄+eau) mise en œuvre est alors bien inférieure dans le cas avec U₃O₈.

En considérant une réaction et une transformation complètes en K-Struvite, le rendement en K-Struvite est de 82,6 % pour la matrice M1W51FA1 (cendres volantes), 81,9% pour la matrice M1W51SF1 (fumées de silice), 82,4% pour la matrice M1W51U (avec U₃O₈) et 81,8 % pour la matrice M5,39 à 7 jours (Tableau 29).

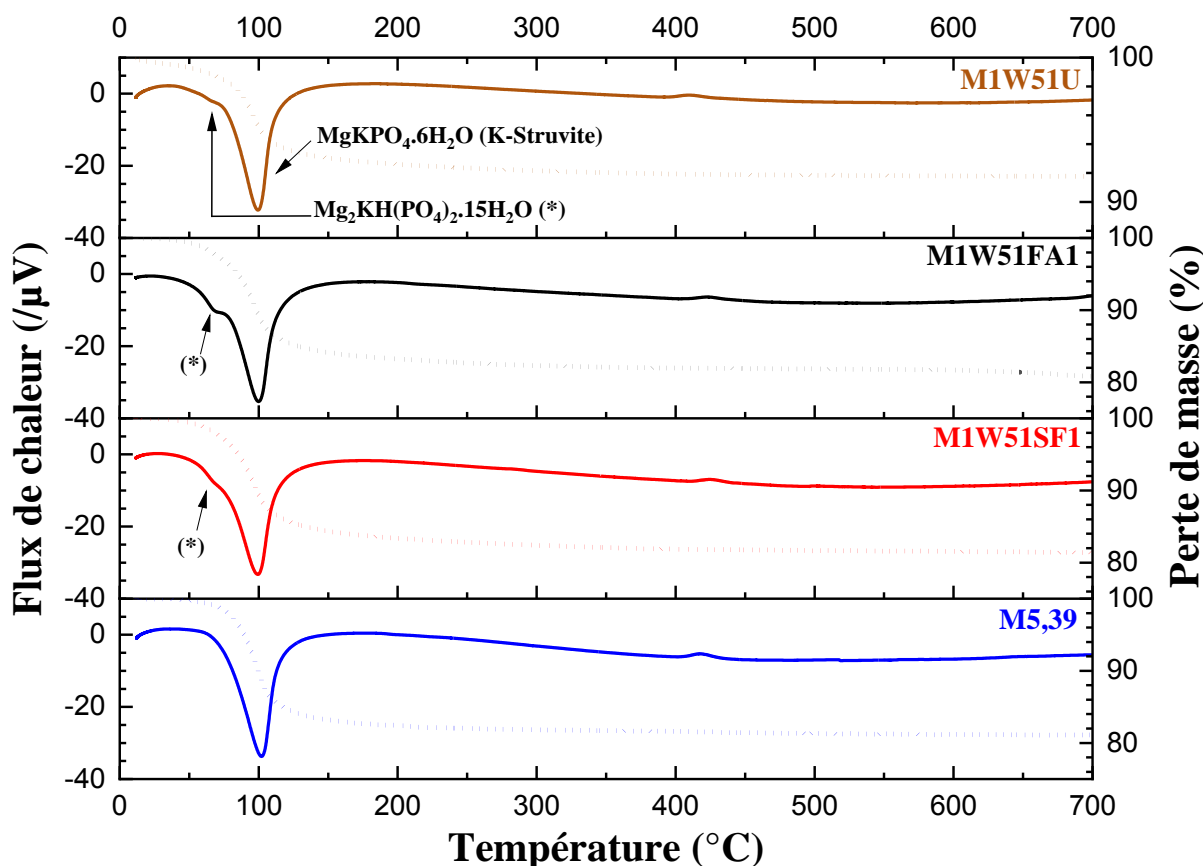


Figure 59 : Courbes ATG-ATD des 4 formulations étudiées (3 stœchiométriques en MgO et une sur-stœchiométrique en MgO) à 7 jours

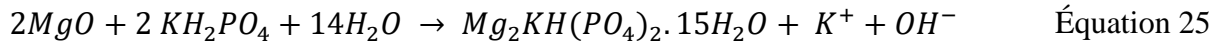
Cependant, l'hypothèse d'une formation complète de K-struvite doit être nuancée. En effet, la Figure 59 montre la présence de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ dans les 3 matrices stœchiométriques en MgO, ce qui a déjà été observé par Xu et al.[41]. Selon le rapport Mg/P, la cinétique de la réaction de formation de la K-Struvite est différente, ainsi que son chemin réactionnel.

Tableau 29 : Récapitulatif des pertes en masse de chacune des matrices investiguées sans prise en compte de la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ à 7 jours

Nom	Fine utilisée	Perte en masse théorique (%)	Perte en masse mesurée à 200°C (%)	Rendement en K-Struvite par rapport au rendement théorique (%)
M5,39	MgO	20,3	16,61	81,8
M1W51FA1	Cendres volantes	20,3	16,76	82,6
M1W51SF1	Fumée de silice	20,3	16,62	81,9
M1W51U	U ₃ O ₈	8,97	7,39	82,4

Chapitre III :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

D'après Xu *et al.*[41], la formation de la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ s'effectue selon la réaction suivante :



En se basant sur une température de décomposition de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ à 80°C, le pourcentage de perte associé a pu être déterminé et séparé de la perte en masse de la K-Struvite. Le Tableau 30 regroupe l'ensemble de ces données. En faisant le rapport des pertes de masse à chaque température (80°C ou 200°C) divisé par la perte de masse totale, on obtient alors le pourcentage de chacune des composés.

Dans le cas de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, le rapport entre la perte à 80°C et la perte expérimentale est du même ordre quelle que soit la fine utilisée. Pour la K-Struvite, le rapport entre la perte à 200°C et la perte expérimentale est également du même ordre quelle que soit la fine utilisée.

Ces informations montrent que quelle que soit la fine utilisée dans la matrice MKP, la formation de la K-Struvite passe par la formation préalable de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, et que les fines n'ont pas d'action différente les unes par rapport aux autres sur ce mécanisme.

La légère différence de perte de masse par rapport à la théorie, comprise entre 1,58 et 3,54% (Tableau 29) peut provenir d'un départ d'eau par évaporation lors de la prise des échantillons ou de la formation de KOH (Équation 25).

Tableau 30 : Evolution de la perte en masse en fonction de la nature des fines utilisées dans la matrice stœchiométrique à 7 jours

Nom	Perte en masse expérimentale (%)	Perte de l'ambiante à 80°C (%)	Perte de 80°C à 200°C	Différence par rapport à la théorie (%)	Rapport de la perte à 80°C sur la perte expérimentale (%)	Rapport de la perte à 200°C sur la perte expérimentale (%)
M1W51FA1	16,76	3,92	12,84	3,54	23,4	76,6
M1W51SF1	16,62	3,79	12,83	3,68	22,8	77,2
M1W51U	7,39	1,85	5,54	1,58	26,0	74,0

Les résultats du Tableau 30 permettent de calculer la proportion de K-Struvite et de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ présents par rapport à la quantité mesurée expérimentalement s'il y avait seulement formation de la K-Struvite (Tableau 29). Le Tableau 31 compare la composition des différentes matrices selon le rapport Mg/P et les fines utilisées.

Tableau 31 : Comparaison de la composition des matrices en fonction du rapport molaire Mg/P et des fines utilisées à 7 jours

Nom	Rendement en K-Struvite par rapport au rendement théorique (%)	Composition avec prise en compte de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$	
		% de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$	% de K-Struvite
M5,39	81,8	-	81,8
M1W51FA1	82,6	19,3	63,3
M1W51SF1	81,9	18,7	63,2
M1W51U	82,4	21,4	61,0

Ces résultats montrent que l'utilisation de MgO en proportion sur-stœchiométrique favorise la formation de K-Struvite puisque la quantité de phase formée est supérieure d'environ 20% par rapport aux matrices stœchiométriques avec des fines. Cet effet est lié à l'augmentation du pH apporté par le MgO en excès, qui n'existe pas pour les matrices stœchiométriques. Ainsi, il faut noter la présence de $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ dans les matrices stœchiométriques comme intermédiaire de formation de la K-Struvite. Cette différence de composition va influencer les propriétés physico-chimiques de ces matrices MKP.

Cette partie est complétée par l'analyse infra-rouge à transformée de Fourier (**Annexe III-2**) de la matrice M1W51FA1 aux cendres volantes de plus de 28 jours, seule la présence de K-Struvite y est révélée. Elle corrobore les principales conclusions des mesures d'ATG/ATD.

III.2.e.ii Diffraction des rayons X de matrices stœchiométriques avec addition minérale

Pour plus de précision sur la composition minéralogique des matrices précédemment analysées par ATG-ATD, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée après 7 jours de maturation. Les diffractogrammes ont été comparés avec les matières premières pour identifier les pics de diffraction les plus intenses. Ensuite, les échantillons ont été comparés avec la base de données ICSD, pour identifier les autres phases minéralogiques présentes. L'ensemble des diffractogrammes est présenté à la Figure 60.

Dans le cas de la matrice sur-stœchiométrique en MgO (M5,39), seule la présence de K-Struvite et de MgO est détectée.

Dans le cas de la matrice aux cendres volantes (M1W51FA1) et aux fumées de silice (M1W51SF1), un total de 4 phases est détecté. Il s'agit, pour les phases majoritaires, de la K-

Struvite et du MgO, et pour les phases minoritaires de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dans le cas de la matrice avec U_3O_8 (M1W51U), 3 phases sont détectées. Il s'agit de la K-Struvite, du MgO et d' U_3O_8 . Du fait de la présence de U_3O_8 en grande quantité (73,5% en masse), les pics de diffraction de très faibles intensités sont masqués. Dans le diffractogramme de l' U_3O_8 testé ici, on note la présence de pics supplémentaires, absents de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ de référence. Ceci est probablement dû à des impuretés cristallines présentes dans l' U_3O_8 de l'étude, car celui-ci, fourni par Orano, provient directement de la défluoration après enrichissement en ^{235}U .

Aucun pic de diffraction du KH_2PO_4 n'est détecté sur l'ensemble des échantillons, signifiant qu'il est intégralement consommé après 7 jours de maturation.

En conclusion, ces résultats de diffraction des rayons X à 7 jours permettent de valider que :

- Le mécanisme de formation de la K-Struvite est favorisé pour des rapport molaires Mg/P élevés (*i.e.* M5,39), du fait de la plus grande quantité de MgO disponible. Ainsi, la formation d'hydrates de magnésium et de potassium n'est pas visible à 7 jours ;
- Les matrices MKP stœchiométriques avec des fines telles que les cendres volantes ou les fumées de silice présentent des phases intermédiaires, préalables à la formation de la K-Struvite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) ;
- L'analyse infra-rouge sur la matrice MKP stœchiométrique aux cendres volantes M1W51FA1 à plus de 28 jours montre la présence seule de K-Struvite.
- Les mesures par DRX ne permettent pas de mettre en évidence les phases intermédiaires éventuelles dans la matrice MKP stœchiométrique avec U_3O_8 , du fait de la forte teneur en U_3O_8 . Cependant, les résultats ATG-ATD montrent la présence de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Cette phase est donc probablement présente, mais masquée par les pics de diffractions de U_3O_8 lors des mesures de DRX.

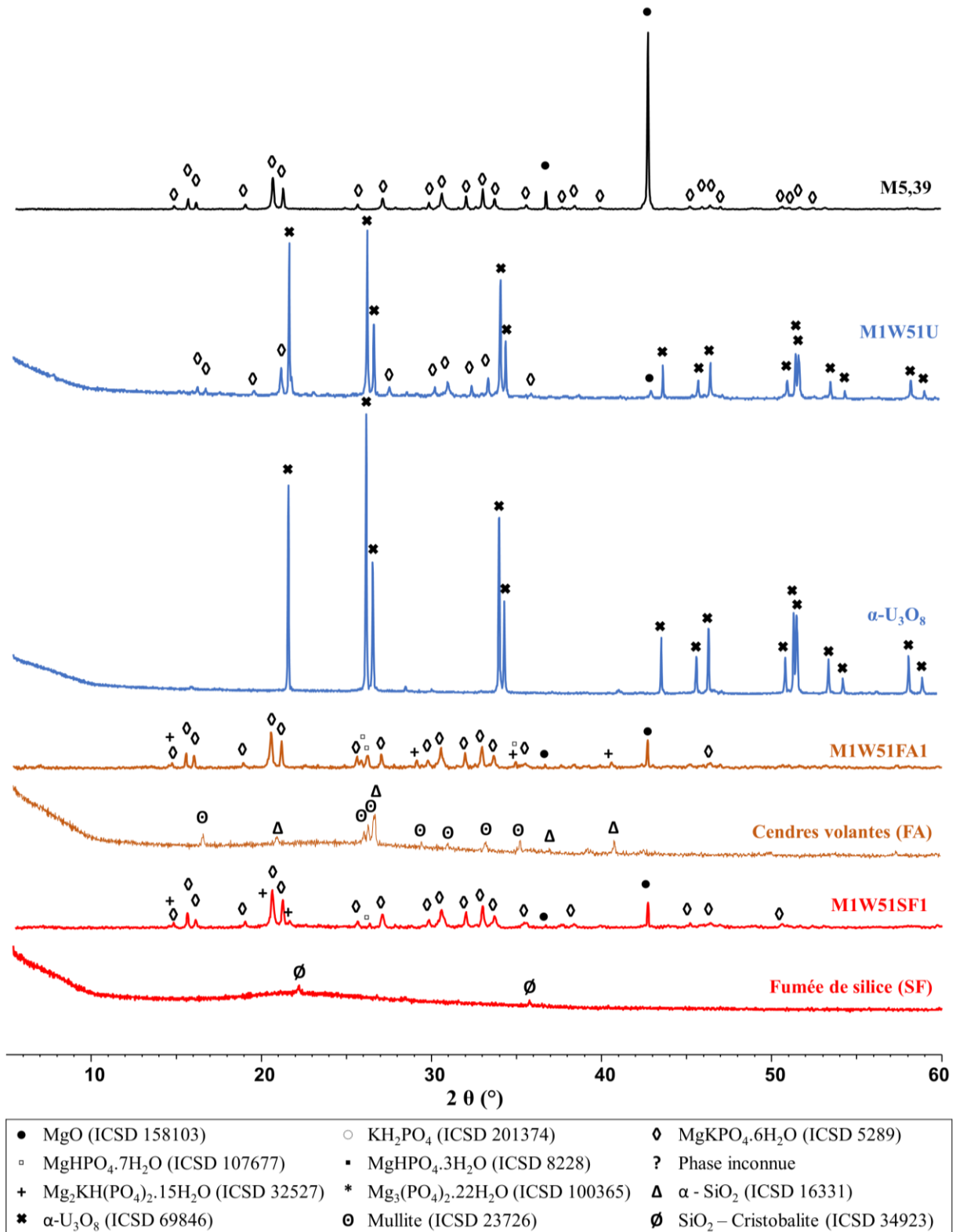


Figure 60 : Diffractogrammes des formulations étudiées (M1W51FA1 aux cendres volantes et M1W51SF1 aux fumées de silice), ainsi que des fines utilisées (cendres volantes FA, fumées de silice SF et α -U₃O₈) après 7 jours de maturation (cure endogène à 25°C)

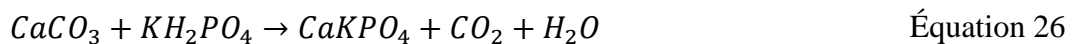
III.2.f. Analyses et discussion sur l'inhibition du gonflement de la matrice MKP stœchiométrique

L'ensemble des expériences présentées (influence du rapport massique F/C sur le gonflement et l'influence du rapport massique F/C sur l'étalement relatif), ainsi que les analyses physico-chimiques à l'état durci (ATG-ATD, diffraction des rayons X) permettent de tirer les conclusions suivantes :

- **Influence de la nature physico-chimiques des additifs minéraux sur l'inhibition du gonflement :**

Les travaux menés ont montré que la nature chimique des fines utilisées n'a pas d'importance sur le gonflement. En effet, les fumées de silice sont essentiellement constituées de SiO₂, et les cendres volantes sont composées en majeure partie de SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ (Les analyses sont présentées plus en détail dans le Chapitre II). Aucune de ces compositions n'est réputée comme étant significativement réactive en présence d'un mélange de MgO et KH₂PO₄. Seuls les travaux de Xu *et al.*[127] montrent une réactivité de cendres volantes riches en calcium avec les composés de la matrice MKP, avec la formation de phosphates de calcium tels que CaK₃(PO₄)₂ et CaHPO₄.2H₂O.

Par contre, des résultats (non détaillés ici) avec des fillers calcaires, c'est-à-dire du CaCO₃, montrent une incompatibilité de ces fines dans la matrice MKP. En effet, leur incorporation conduit à la formation d'une mousse de MKP. Les fines calcaires réagissent avec l'acide KH₂PO₄ pour former du CO₂ selon la réaction suivante :



Par ailleurs, pour inhiber le gonflement, la taille des particules utilisées est l'un des paramètres primordiaux, avec la quantité de fines. Les résultats obtenus en présence de sable montrent qu'il faut une taille inférieure à 160µm pour éviter le gonflement.

- **Quantité de fine à introduire pour inhiber le gonflement :**

L'inhibition du gonflement de la matrice MKP stœchiométrique est possible. Cela nécessite une quantité minimale de fines à incorporer : pour des fines ayant une masse volumique de 2 g.cm⁻³, le rapport massique F/C minimal est de 1.

- **Ouvrabilité de la matrice MKP stœchiométrique avec des fines :**

L'inhibition du gonflement ne nuit pas à la rhéologie de la pâte de ciment MKP. En effet, selon les propriétés physico-chimiques des fines utilisées (granulométrie et surface spécifique), il est possible de formuler une matrice stœchiométrique qui s'étale sans gonflement. C'est le cas de la formulation aux cendres volantes avec un F/C de 1, pour lequel l'étalement relatif est de 2,7. Les cendres volantes sont caractérisées par un d_{50} de 5,75 μm et une surface spécifique de 4,70 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

- **Spécificité de l'incorporation de U_3O_8 dans la matrice MKP :**

L'utilisation d' U_3O_8 doit se faire en remplacement volumique des fines et non massique. En effet, en présence d' U_3O_8 , un rapport massique F/C minimal de 1 n'est pas suffisant pour inhiber le gonflement. Nos travaux montrent que dans le cas d' U_3O_8 , le gonflement est inhibé avec un F/C de 4,2. La quantité minimale à utiliser fait plutôt intervenir le rapport entre le volume de fines incorporé (V_F) et le volume de ciment (V_C) :

$$V_F/V_C = V(\text{Fines}) / [V(\text{MgO}) + V(\text{KH}_2\text{PO}_4)] \quad \text{Équation 27}$$

Le rapport volumique eau sur poudre (ciment + fine) (V_E/V_P) peut également être utilisé, et défini par :

$$V_E/V_P = V(\text{Eau}) / [V(\text{MgO}) + V(\text{KH}_2\text{PO}_4) + V(\text{Fines})] \quad \text{Équation 28}$$

Le Tableau 32 donne la relation entre le rapport massique F/C et les rapports volumiques (V_F/V_C) et (V_E/V_P) pour les différentes fines précédemment utilisées. Ces deux rapports ont des valeurs proches, avec un (V_F/V_C) moyen de $1,28 \pm 0,16$, et un (V_E/V_P) moyen de $0,57 \pm 0,03$.

Tableau 32 : Lien entre le rapport massique F/C, le rapport volumique V_C/V_F et le rapport volumique (V_E/V_P) selon la fine utilisée

Nom	Fines utilisées	F/C	Masse volumique de la fine (g.cm^{-3})	V_F/V_C	V_E/V_P
M1W51	-	-	-	-	1,29
M1W51FA1	Cendres volantes	1	1,76	1,44	0,53
M1W51SF1	Fumées de silice	1	2,24	1,13	0,60
M1W51U	U_3O_8	4,2	8,38	1,27	0,57

L'ajout de fines à la matrice stœchiométrique permet de diminuer le rapport volumique V_E/V_P . Cela permet d'éviter la sédimentation des poudres, et d'homogénéiser l'ensemble des composés présents. Ainsi les particules de KH_2PO_4 sont mieux distribuées à l'intérieur du matériau, et la K-struvite peut alors se former selon le mécanisme présenté dans la Figure 61.

Le mécanisme proposé est composé de 4 grandes étapes. La première étape est l'absence de sédimentation des particules après malaxage (Figure 61 - a). La deuxième étape consiste en la formation de $\text{MgKHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec augmentation progressive du pH, du fait de la dissolution du MgO (Figure 61 - b). Avec la poursuite de l'augmentation du pH, le $\text{MgKHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se transforme en $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Cet hydrate peut aussi se former directement (Figure 61 - c). La dernière étape est la formation de la K-Struvite à partir de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Ce mécanisme se différencie de celui proposé dans la Figure 52 : ici, la présence des fines empêche la ségrégation et évite la création d'un gradient de pH, et donc la formation préférentielle de certaines phases et le phénomène de fissuration qui en découle.

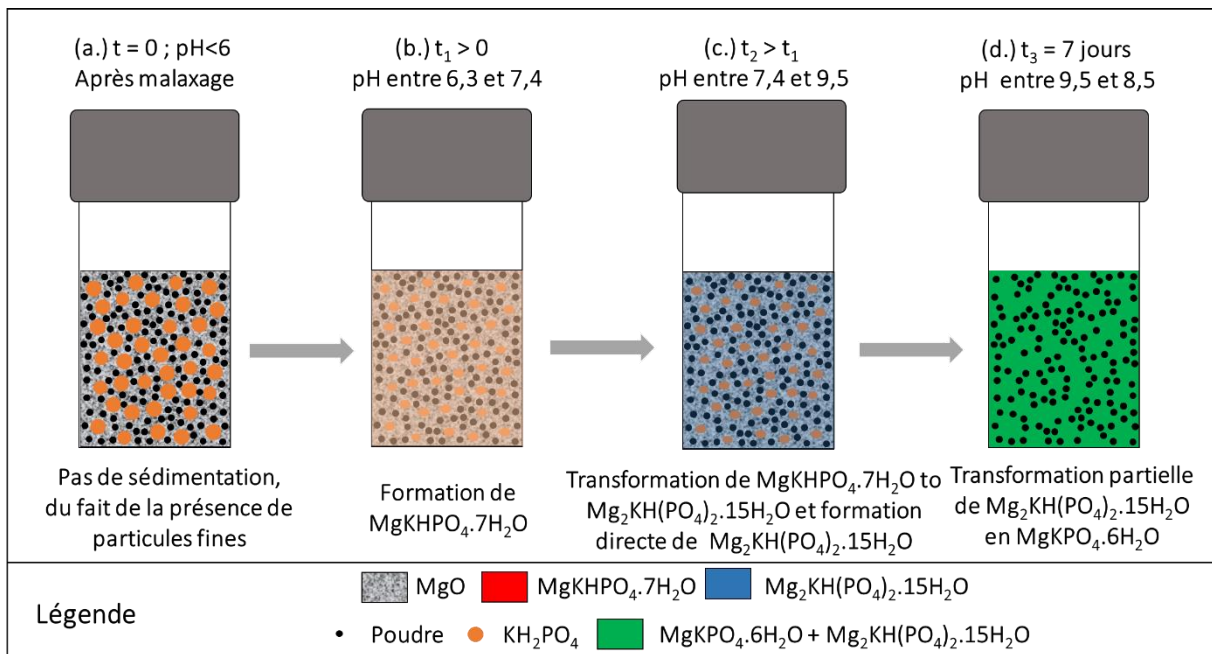


Figure 61 : Mécanisme proposé pour l'inhibition du gonflement de la matrice MKP stœchiométrique par l'incorporation de fines

IV. Optimisation et caractérisation à l'état durci des matrices MKP avec additions minérales

Les résultats précédents ont permis de déterminer une formulation stœchiométrique MKP prometteuse permettant l'incorporation d'une grande quantité d' U_3O_8 , ainsi qu'une deuxième formulation analogue avec des cendres volantes. Ces formulations sont résumées dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Récapitulatif des formulations MKP stœchiométriques avec fines retenues pour les caractérisations complémentaires

Nom	Fine utilisée	Rapport molaire Mg/P	Rapport massique F/C	Rapport massique E/C	Pourcentage massique H_3BO_3 (/Ciment) (%)
M1W51FA1	Cendres volantes	1	1	0,51	3
M1W51U	U_3O_8	1	4,2	0,51	3

Dans cette partie, elles sont caractérisées à l'état durci, de façon plus approfondie, et comparées à des matrices cimentaires de référence (MKP sur-stœchiométriques). L'étude quantifie (1) leurs performances mécaniques à température ambiante puis (2) après un traitement thermique, (3) leur stabilité dimensionnelle (sur éprouvettes normalisées $4*4*16cm^3$) et (4) leur microstructure (par analyse au Microscope Electronique à Balayage - MEB).

IV.1. Performances mécaniques

Cette partie vient après une étude préalable des paramètres qui influencent les performances mécaniques de matrices MKP.

Présentée en **Annexe III-3**, elle a consisté à faire varier (1) les rapports Mg/P et E/C de pâtes sur-stœchiométriques en MgO, (2) la proportion de squelette granulaire (sable) dans une pâte de ciment MKP sur-stœchiométrique et (3) la proportion de fines F/C dans la matrice MKP stœchiométrique.

L'étude montre que pour une matrice MKP sur-stœchiométrique, les paramètres de formulation optimaux (en terme de performances mécaniques à 7 ou 28 jours) sont un rapport molaire Mg/P=6 et un rapport massique eau-sur-ciment E/C=0,20. Pour une pâte MKP sur-stœchiométrique (Mg/P=5) incorporant du sable, l'optimum est obtenu pour un rapport massique sable-sur-ciment S/C=1. Ce type de matériau (pâte de ciment + sable) n'est pas retenu pour l'incorporation ultérieure d' U_3O_8 , du fait que cela dilue trop la matière qui apporte l'effet

de blindage (*i.e.* U_3O_8). Pour la pâte de ciment MKP stœchiométrique, un optimum d'incorporation de fines (cendres volantes) est identifié à un rapport massique fines-sur-ciment $F/C=1$.

Comparaison MKP avec cendres volantes et avec U_3O_8 . Pour l'incorporation de U_3O_8 dans la matrice MKP stœchiométrique, les travaux précédents ont montré que la formulation la plus prometteuse est obtenue avec un rapport molaire Mg/P de 1, un rapport F/C de 4,2, et un rapport massique E/C de 0,51. Sa formulation analogue aux cendres volantes est caractérisée par un rapport massique F/C de 1.

Les résultats (*Figure 62*) montrent tout d'abord une différence de résistance en compression au jeune âge (1 et 7 jours). La résistance en compression de la matrice stœchiométrique avec U_3O_8 (M1W51U) est inférieure à son homologue aux cendres volantes (M1W51FA1). Le pourcentage volumique des fines est identique dans les deux formulations.

Dans le cas de U_3O_8 , les échantillons de pâte sont des éprouvettes miniatures développés selon le protocole vu dans le Chapitre II. Seule la cure diffère, ils ont subi une cure endogène à température contrôlée de 25°C.

Cette différence de performances mécaniques entre M1W51U et M1W51FA1 s'explique par la température à cœur des échantillons lors de la prise. Les échantillons les plus massifs aux cendres volantes (M1W51FA1) vont avoir une température à cœur supérieure à celle des échantillons miniatures (Chapitre II) : Le volume d'échantillons est de 0,57cm³ pour les plus petits (M1W51U) et 64 cm³ pour les échantillons normalisés (M1W51FA1). Cela influe la cinétique de formation de la K-Struvite, et donc le développement des performances mécaniques.

Cette observation est connue dans la littérature sur les matériaux aux ciments Portland[106], [128]. En effet, selon le volume de l'échantillon, celui-ci ne subit pas la même histoire thermique lors de sa prise. Ainsi, plus l'échantillon est petit, plus la chaleur s'évacue facilement et moins elle contribue à la prise, et donc plus la résistance en compression est faible au jeune âge. Cette différence de résistance tend à diminuer avec le temps.

A 28 jours, la résistance à la compression des deux matrices (M1W51FA1 et M1W51U) est du même ordre de grandeur, quelle que soit la taille des échantillons. Ces résultats permettent d'envisager une utilisation de la matrice dans le domaine de la stabilisation/solidification de déchets nucléaires, et pas seulement pour le blindage contre les rayonnements ionisants.

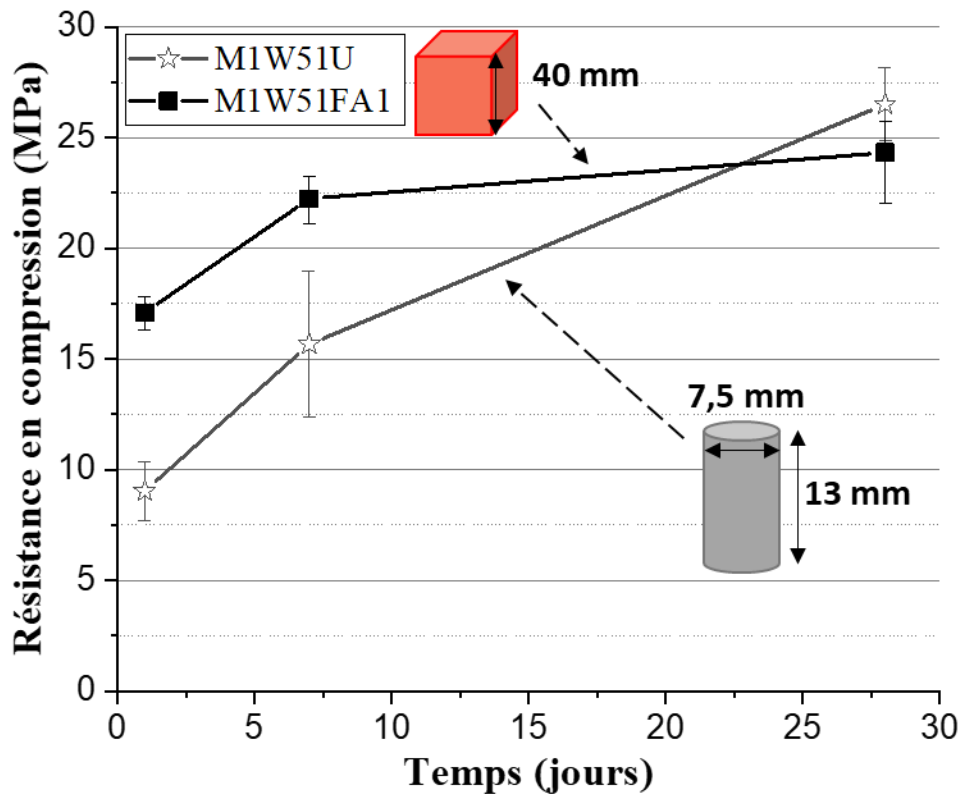


Figure 62 : Comparaison de la résistance en compression entre la matrice MKP stœchiométrique aux cendres volantes et la matrice MKP stœchiométrique avec U_3O_8

IV.2. Stabilité dimensionnelle

Cette partie concerne les deux meilleures formulations M6W20 (MKP sur-stœchiométrique de référence) et M1W51FA1 (MKP stœchiométrique avec ajout des cendres volantes comme analogues de U_3O_8).

Les résultats (Figure 63) montrent que la plus forte augmentation de ϵ est constatée entre 1 et 7 jours pour la formulation M1W51FA1. Les pertes de masse de l'échantillon sont inférieures à 1 % à 28 jours, en raison de la cure endogène en sac étanche. Après 7 jours, les deux formulations se stabilisent dimensionnellement.

D'après nos résultats précédents, dans le cas du M6W20, la réaction de formation de la K-Struvite est rapide, de telle sorte que la formation des hydrates de phosphate de magnésium et de potassium n'est pas visible par TGA-TDA et XRD à 7 jours, et seule la présence de K-Struvite et de MgO est détectée. C'est elle qui explique les variations dimensionnelles de la pâte M6W20 après 7 jours. Dans le cas de M1W51FA1, la réaction de formation de la K-Struvite est précédée de la formation d'hydrates intermédiaires, encore présents à 28 jours de maturation (voir analyses ATG-ATD et de diffraction des rayons X).

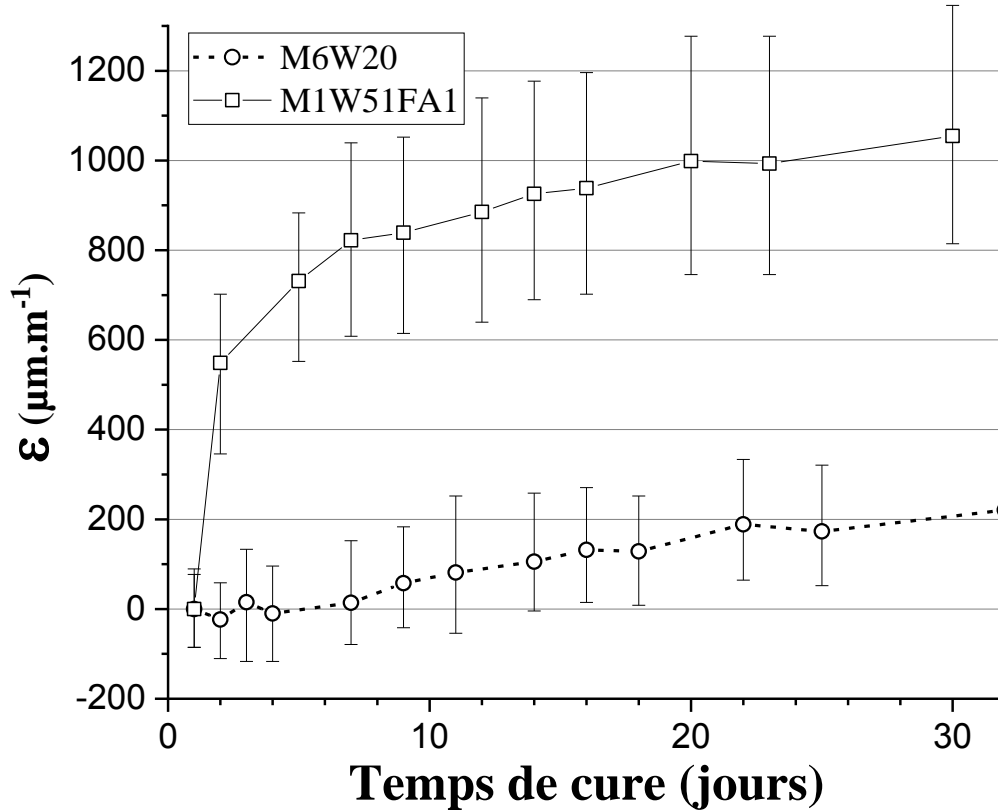


Figure 63 : Evolution la variation dimensionnelle ϵ en fonction du temps

Selon Xu *et al.*[41], la formation de ces hydrates intermédiaires augmente le volume de la matrice. Les mêmes auteurs ont étudié plusieurs rapports molaires Mg/P (2,7 ; 4 et 8) : pour 100g de pâte, leurs estimations montrent une augmentation de volume d'environ 20 cm^3 à 28 jours dans le cas du Mg/P de 2,7. L'augmentation de volume est moins importante (de l'ordre de 15 cm^3 à 28 jours) pour un rapport Mg/P de 8.

A la Figure 64, les données de nos deux formulations de notre étude ont été représentés en pour mille (‰) pour être comparés avec les résultats obtenus par Xu *et al.*[41]. On observe une meilleure stabilité dimensionnelle pour les formulations M1W51FA1 et M6W20, comparées aux formulations de rapport Mg/P de 2,7 séchées à des humidités relatives HR différentes (50, 70 ou 90%). La formulation M1W51FA1 possède également une meilleure stabilité dimensionnelle par rapport aux formulations avec un Mg/P de 4 et stockées à 90 et 70 % d'humidité relative (HR).

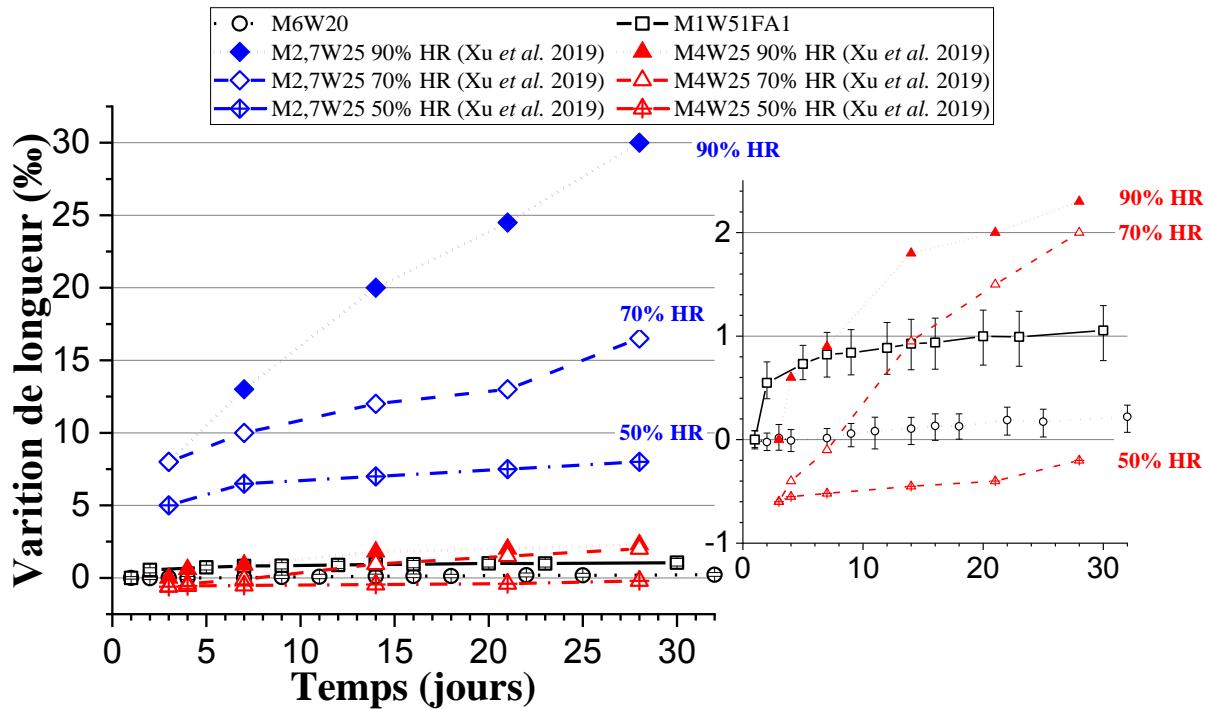


Figure 64 : Comparaison des résultats de stabilité dimensionnelle avec les résultats de Xu *et al.*[41]

L'utilisation de la pâte M1W51FA1, bien qu'elle s'expande au jeune âge, pourrait trouver un intérêt par rapport à la formulation M6W20 dans une ambiance humide. L'expansion des matrices phospho-magnésienne est très dépendante du rapport molaire Mg/P et des conditions de stockage[38].

Pour des valeurs de Mg/P supérieures à 1, l'expansion peut être à la fois expliquée par la formation d'hydrates intermédiaires de la K-Struvite, et également par le MgO sur-stœchiométrique qui peut réagir avec l'eau au fil du temps pour former de la Brucite $Mg(OH)_2$, ce qui provoque une augmentation de 118% en volume par rapport au MgO initial.

Pour des valeurs de Mg/P élevées (Mg/P=8), Xu *et al.*[41] remarquent un retrait du matériau suivi d'une légère expansion avec le temps. Le Rouzic *et al.*[38] explique ce retrait par un phénomène analogue au ciment Portland (retrait Le Chatelier et retrait endogène). Pour l'expansion à long terme, des analyses de diffraction des rayons X menées par Xu *et al.*[41] ont montré la formation de $Mg(OH)_2$.

L'influence de l'introduction d'une forte proportion de fines dans la formulation sur la stabilité dimensionnelle des éprouvettes mériterait d'être complétée par une étude du comportement de la matrice M1W51FA1 sous différentes humidités relatives.

IV.3. Caractérisation microstructurale

IV.3.a. Surfaces de fractures

La microstructure des pâtes de ciments MKP (M6W20, M1W51FA1 et M1W51U) a été observée à 28 jours sur une surface de fracture (Figure 65).

La formulation sur-stœchiométrique en MgO de référence M6W20 (Figure 65 a et b) est caractérisée par la présence de cristaux de K-Struvite encapsulant des particules de MgO qui n'ont pas réagi. De plus, aucune décohésion n'est observée entre les grains de MgO et la K-struvite. L'étude de Xu *et al.*[49] montre que cette microstructure dépend du rapport Mg/P.

Pour les pâtes de ciments MKP stœchiométriques aux cendres volantes ou à l'uranium appauvri (M1W51FA1 et M1W51U), la microstructure est très différente.

Pour la formulation M1W51FA1 (Figure 65 c et d) aux cendres volantes, des sphères de cendres volantes sont encapsulées dans de la K-Struvite. Cet échantillon présente plus de microfissures que l'échantillon sur-stœchiométrique. Il y a une importante décohésion à l'interface entre la K-Struvite et les sphères de cendres volantes. La propagation des fissures à ces interfaces explique probablement les différences de résistance en compression entre M6W20 et M1W51FA1. Une autre explication est le phénomène de dilution de la K-struvite lors de l'ajout de fines.

Dans le cas de la matrice MKP stœchiométrique avec U_3O_8 (Figure 65 e et f), la microstructure est similaire à la formulation des cendres volantes : seule la forme des particules est différente. Ainsi, U_3O_8 semble être encapsulé physiquement. L'interface entre U_3O_8 et le ciment ne peut pas être clairement distinguée. Il semble que la K-struvite adhère à U_3O_8 et puisse même réagir localement avec lui, ce qui pourrait expliquer l'absence de décohésion (qui était présente avec les cendres volantes).

Cette différence de microstructure pourrait à terme améliorer les performances mécaniques de la matrice M1W51U par rapport à la matrice M1W51FA1. Cependant, il faut mener des essais à plus long terme pour le vérifier.

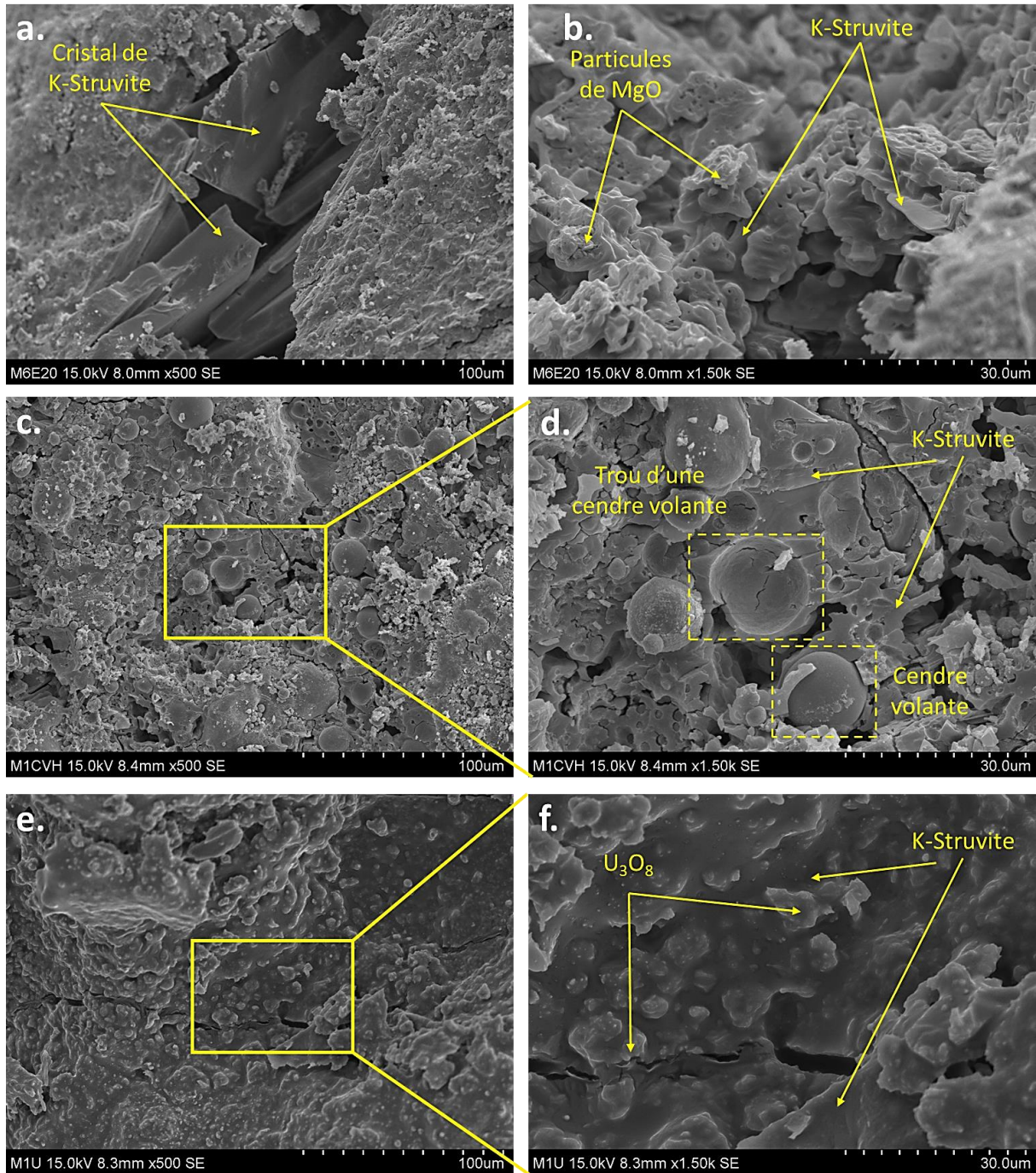


Figure 65 : Analyses microstructurales au microscope électronique à balayage des matrices MKP à 28 jours (a. et b. correspondent à la matrice M6W20 ; c. et d. correspondent à la matrice M1W51FA1 aux cendres volantes ; e. et f. correspondent à la matrice M1W51U avec U_3O_8)

IV.3.b. Cartographie élémentaires de surfaces polies

Pour caractériser la bonne homogénéité de répartition des cendres volantes et d' U_3O_8 dans la matrice MKP stœchiométrique, une cartographie EDS (élémentaire) a été réalisée sur des surfaces polies, voir Figure 66.

Chapitre III :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

Dans le cas de M1W51FA1, les cartographies élémentaires réalisées correspondent au magnésium, au potassium, au phosphore et à l'aluminium. Les 3 premiers éléments correspondent à la matrice MKP, et le dernier élément est l'un des composants principaux des cendres volantes. Comme avec les surfaces de fracture, les résultats montrent l'encapsulation des cendres volantes dans la K-Struvite. Il y a également une présence de particules de MgO qui n'ont pas réagi totalement, et qui est homogène aux échelles observées. La répartition des cendres volantes est également homogène.

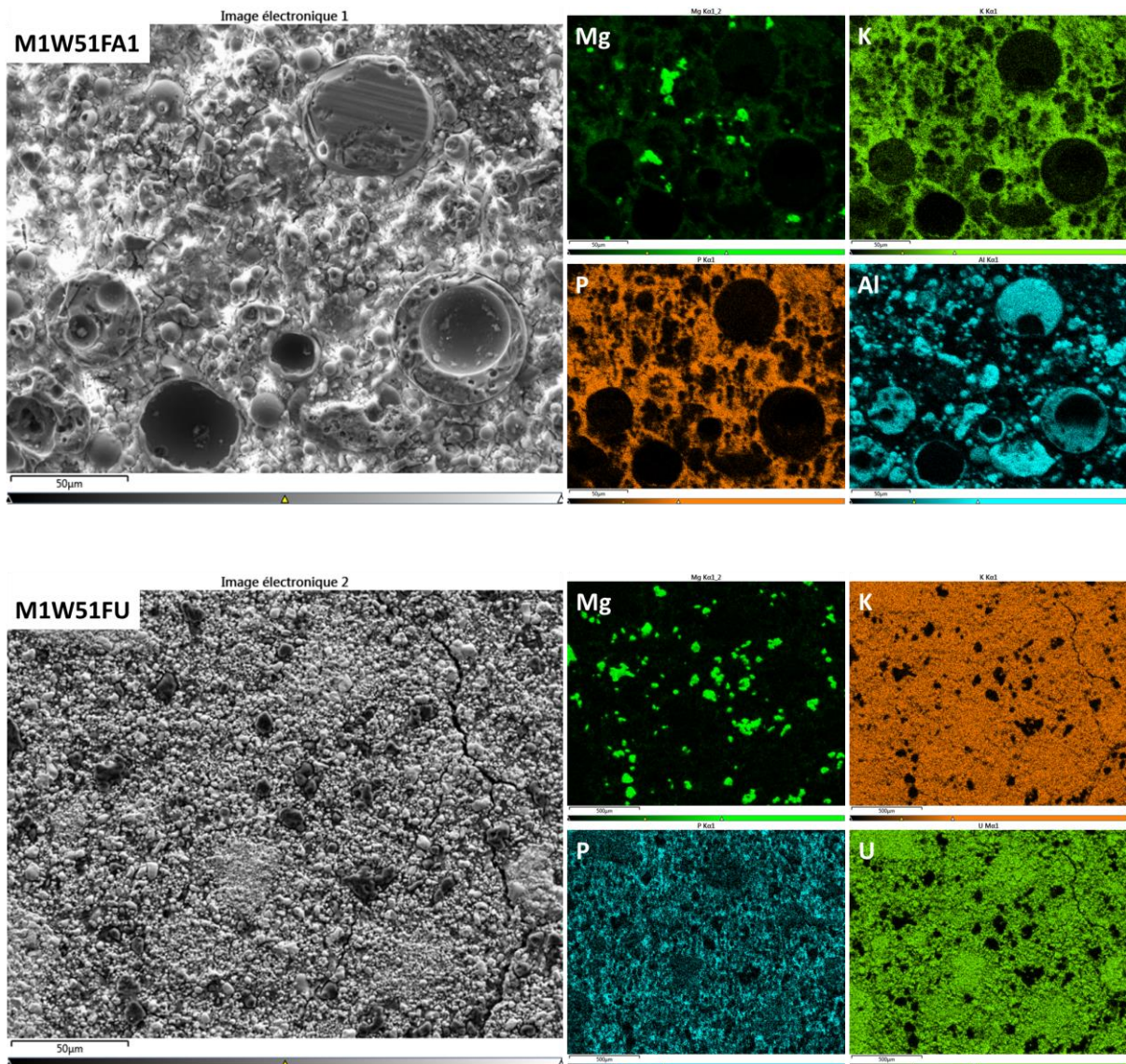


Figure 66 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Énergie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) pour les échantillons M1W51FA1 (haut) et M1W51U (bas) préalablement polis

Dans le cas de M1W51U, les éléments de la K-Struvite (Mg, K et P) et l'uranium sont analysés. Les résultats montrent la présence de particules de MgO qui n'ont pas réagi totalement et qui

sont distribuées de façon homogène sur la surface observée. De même, U_3O_8 est distribué de façon homogène dans la pâte. Comparativement, à même échelle d'observation, il apparaît une plus grande quantité de MgO dans le cas de M1W51U par rapport à M1W51FA1. Ceci pourrait être expliqué par la possible réactivité de la matrice MKP et U_3O_8 , ce qui peut diminuer la quantité d'eau disponible pour former la K-Struvite.

IV.4. Performances en blindage des pâtes MKP à l' U_3O_8

Les propriétés de blindage des deux matrices stœchiométriques ont été simulées en utilisant leurs compositions massiques respectives, et le logiciel WinXCOM, suivant la méthodologie décrite dans le chapitre II.

La masse volumique apparente n'a pu être mesurée que dans le cas de la matrice aux cendres volantes M1W51FA1. Pour la matrice avec U_3O_8 , différentes masses volumiques ont été calculées en fonction de la gamme de porosité usuelle (10 à 20%) et à partir de la masse volumique absolue. L'ensemble des données est présenté dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Récapitulatif des différentes masses volumiques utilisées pour le calcul de HVL et TVL

Noms	% massique en U_3O_8 / total	Masse volumique absolue sans prise en compte de la porosité ($g.cm^{-3}$)	Masse volumique absolue avec 10% de porosité ($g.cm^{-3}$)	Masse volumique absolue avec 20% de porosité ($g.cm^{-3}$)	Masse volumique apparente mesurée ($g.cm^{-3}$)
M1W51FA1	0	1,702	1,547	1,418	1,372
M1W51U	73,5	4,060	3,691	3,383	-

La Figure 67 présente les valeurs de couche de demi-atténuation HVL pour les matrices MKP stœchiométriques. Les résultats montrent que la valeur de HVL augmente avec l'augmentation de l'énergie du photon, c'est-à-dire l'énergie du rayonnement. On observe également une diminution importante de la valeur de HVL pour les matrices à l' U_3O_8 par rapport aux matrices aux cendres volantes. Par exemple, pour une valeur d'énergie de 1000 keV, avec les masses volumiques absolues, la valeur de HVL passe de 5,6 cm pour la matrice M1W51FA1 (aux cendres volantes) à une valeur de 1,9 cm pour la matrice M1W51U avec U_3O_8 . Cela représente une diminution de 67% lorsqu'on utilise de l' U_3O_8 .

Des valeurs plus faibles de masse volumique, utilisées dans les calculs de HVL et TVL, influencent ces valeurs (plus la masse volumique est faible, plus ces valeurs sont élevées), mais l'avantage de l'utilisation de l' U_3O_8 reste.

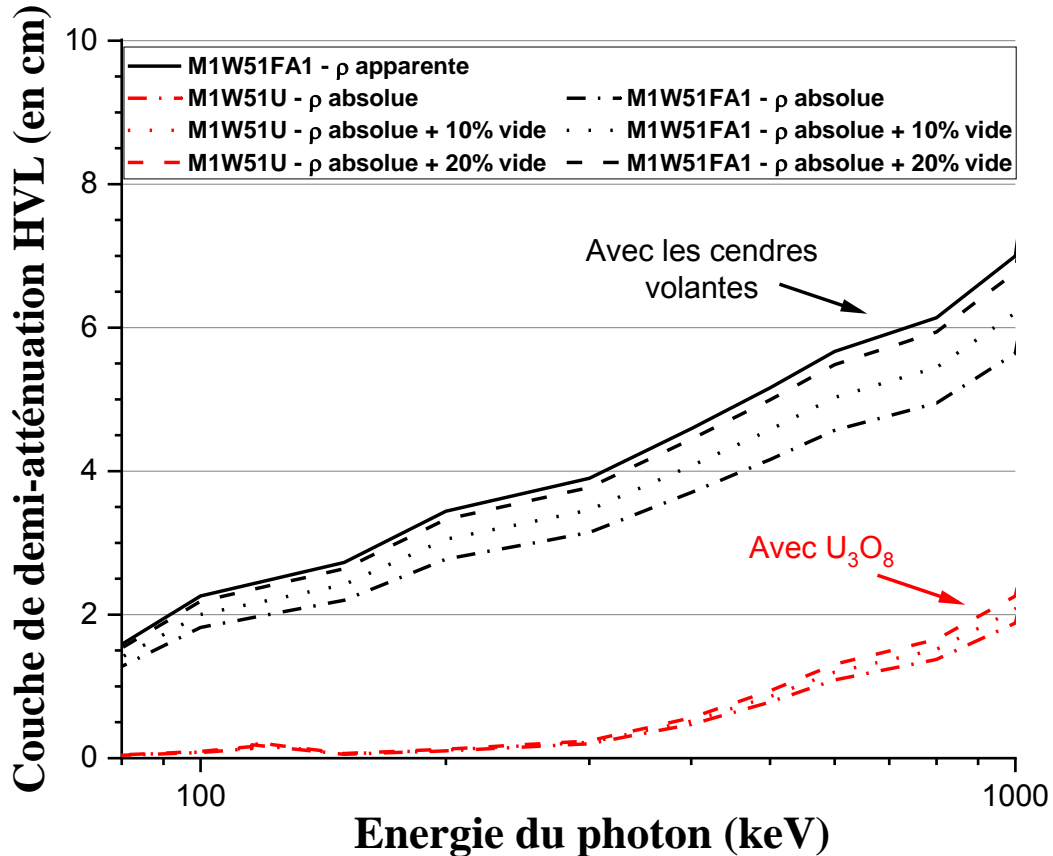


Figure 67 : Evolution de la couche de demi-atténuation HVL des pâtes de MKP en fonction de l'énergie du photon (entre 80 et 1000 keV)

La Figure 68 illustre les valeurs de la couche d'atténuation au dixième (TVL) pour les différentes formulations. Comme dans le cas de HVL, les valeurs de TVL augmentent avec l'augmentation de l'énergie du rayonnement.

A 1000 keV, en utilisant les masses volumiques absolues, la valeur de TVL passe de 18,8 cm pour la matrice aux cendres volantes M1W51FA1, à 6,3 cm pour la matrice avec U_3O_8 M1W51U. Comme pour HVL, cela représente une diminution de 67% entre les matrices aux cendres volantes et celles avec U_3O_8 .

Dans la littérature, les travaux de Kavaz *et al.* [8] portent sur la substitution du ciment Portland (dans des pâtes cimentaires) par de la poudre de cuivre pour réaliser un blindage aux rayons ionisants. Pour une énergie de 300 keV, Kavaz *et al.* [8] obtiennent une valeur de 1,5 cm en substituant 20% en masse du ciment par du cuivre. Pour cette même énergie, avec la matrice

aux cendres volantes M1W51FA1 (pour la matrice avec la masse volumique absolue et 20% de porosité), nous obtenons une valeur de 3,8 cm, supérieure à celle de Kavaz *et al.* [8].

Par contre, avec la formulation M1W51U avec U_3O_8 (pour la matrice avec la masse volumique absolue et 20% de porosité), à 300 keV également, la HVL vaut 0,24 cm seulement. Ceci s'explique par le numéro atomique élevé de l'uranium, ainsi que par sa densité élevée, qui apporte des propriétés de blindages supérieures.

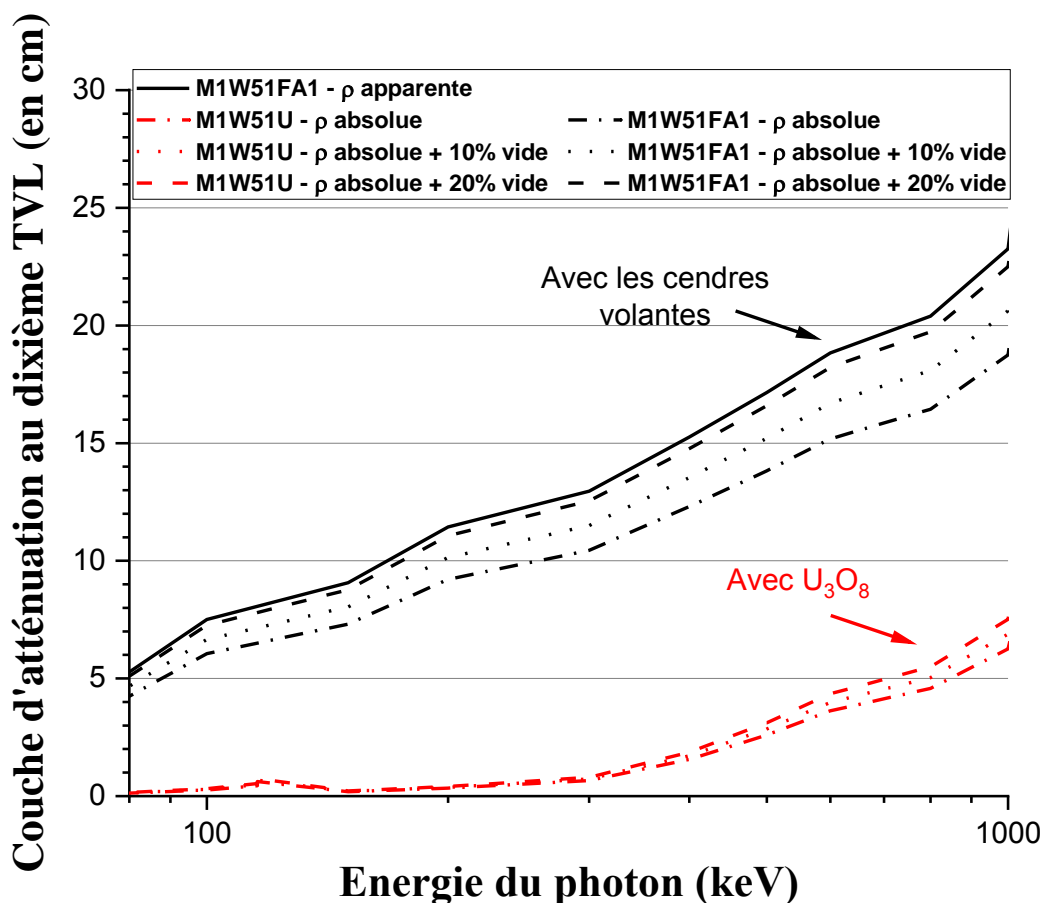


Figure 68 : Evolution de la couche d'atténuation au dixième (TVL) des pâtes de MKP en fonction de l'énergie du photon (entre 80 et 1000 keV)

IV.5. Comportement en température des ciments phospho-magnésiens

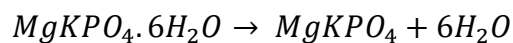
En vue d'une utilisation en température, le comportement des matrices MKP a été évalué jusqu'à plus de 200°C (résistance mécanique en compression et microstructure associée). Le protocole thermique suivi dans cette partie est celui utilisé par Orano pour valider les bétons de structures adaptées à l'entreposage de combustibles usés (NUHOMS®), voir Chapitre II.

IV.5.a. Résistance mécanique

Tous les essais de compression uniaxiale sont effectués après refroidissement à l'air (conditions non endogènes), jusqu'à température ambiante. Les deux formulations comparées dans ces tests mécaniques en température sont une formulation stœchiométrique M1W51FA1 et une sur-stœchiométrique en MgO : il s'agit de M6W255. Ces formulations ont été choisies parce qu'elles ont le même rapport massique eau/poudre (E/P=0,255).

Les résultats obtenus en fonction du temps, à différents moments du protocole thermique, sont présentés à la Figure 69. Les matériaux présentent tous une augmentation de leur résistance en compression au cours des 28 jours à 25°C. Comme attendu du fait de son rapport Mg/P de 6, à 28 jours, la formulation M6W255 possède la meilleure résistance à la compression à 28 jours.

Quelle que soit leur formulation, les matrices MKP qui ont été soumises pendant 7 jours à 107°C présentent une diminution significative de leur résistance à la compression. Cette diminution s'explique par la décomposition de la K-struvite vers 100°C selon la réaction suivante :



Équation 29

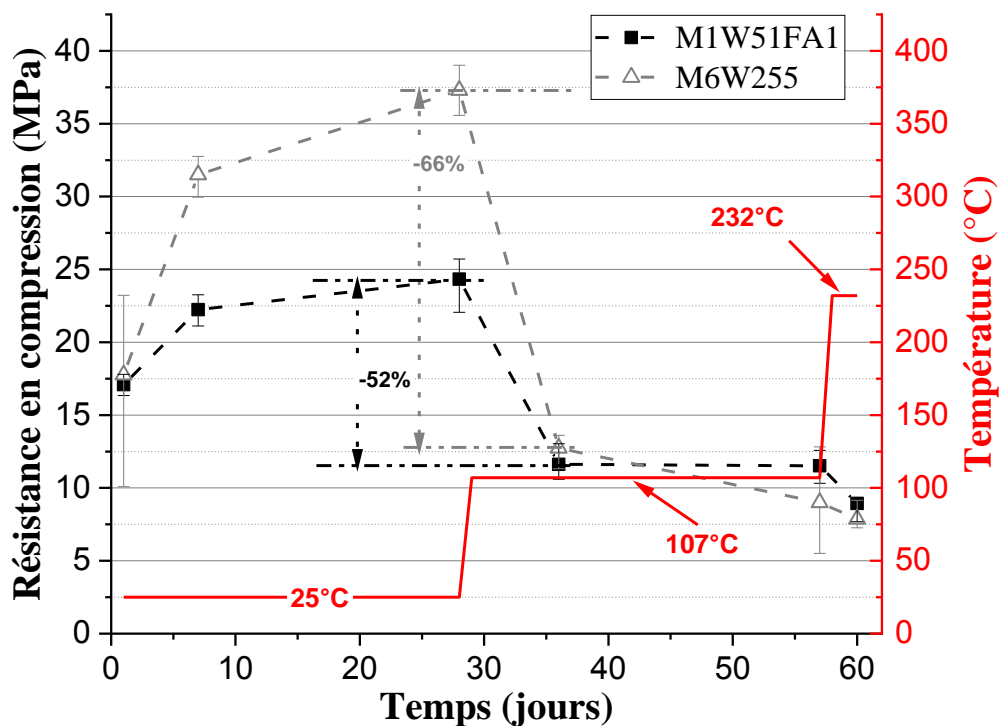


Figure 69 : Evolution de la résistance en compression de matrices MKP en fonction du temps et de la température

Cependant, une diminution plus faible est notée dans le cas de M1W51FA1 (diminution de 52%) par rapport à M6W255 (diminution de 66 %). En effet, la proportion de MgO dans la formulation M6W255 est plus importante que dans la M1W51FA1. Cela signifie qu'il y a une plus grande quantité de K-Struvite dans la formulation M6W255, et donc une quantité plus importante de solides décomposés lors du chauffage.

Après 28 jours à 25°C suivis de 28 jours supplémentaires à 107°C, on observe que la résistance en compression de la matrice M6W255 diminue encore, alors que la résistance de M1W51FA1 reste stable. Enfin, après le dernier chauffage jusqu'à 232°C, la résistance en compression de la matrice M6W255 a encore diminué, jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 7,9 MPa \pm 0,9. Pour M1W51FA1, la résistance diminue également et atteint 8,9 MPa \pm 0,8

Cette diminution des performances mécaniques lors d'un chauffage a été décrite précédemment par Gao *et al.*[58]. Leurs résultats ont montré une diminution des performances de 45 MPa à 25 MPa pour une formulation avec un Mg/P de 6 et un chauffage d'une durée de 3 heures à 200°C. Cette différence avec nos résultats provient du temps de mise en température des échantillons, dans notre cas, la déshydratation de nos échantillons est plus importante du fait du temps beaucoup plus long en température. Dans leur cas, l'échantillon a seulement eu le temps de déshydrater en surface, ce qui impacte de moindre façon la perte de performance mécanique.

IV.5.b. Analyse ATG-ATD des échantillons en température

Les pâtes MKP ont été analysées par ATG-ATD (Figure 70) suite aux différentes étapes du processus de traitement thermique. Ces analyses montrent la diminution des pertes de masse à la suite du chauffage. Cela montre clairement une décomposition des hydrates de la pâte. A partir de 28 jours à 107°C, aucun pic de décomposition endothermique de la K-struvite n'est repéré : L'hydrate principal de la pâte MKP s'est décomposé, et la pâte perd donc ces propriétés mécaniques. L'ensemble des pertes en masses est récapitulé dans le Tableau 35.

Pour les deux formulations testées, les résultats en compression uniaxiale sont similaires sous l'effet du traitement thermique (Figure 69). Néanmoins, l'examen visuel des échantillons montre une différence considérable dans leur aspect de surface (Figure 71). L'échantillon stœchiométrique M1W51FA1, ne montre aucune fissure. A contrario, l'échantillon sur-stœchiométrique en MgO (M6W255) montre une fissuration significative dès 107°C. Cette fissuration est encore plus significative à 232°C.

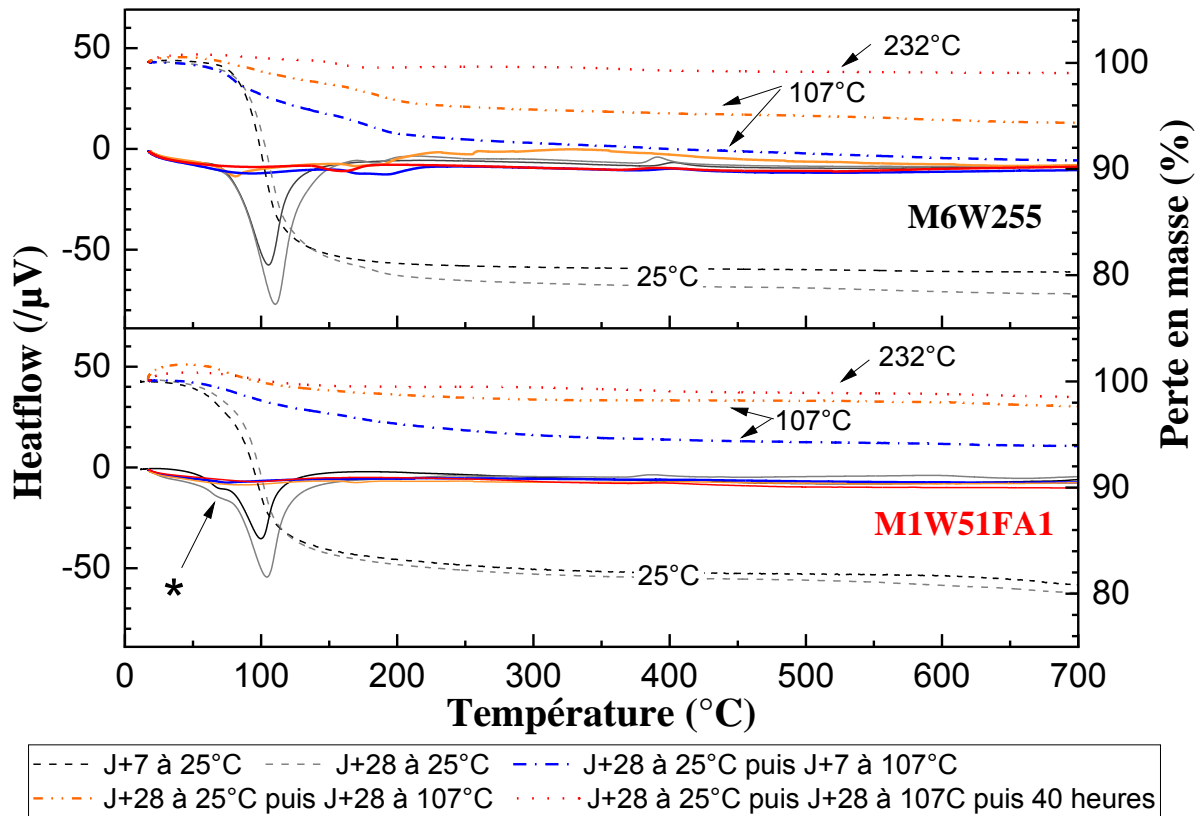


Figure 70 : Analyses ATG-ATD des formulations au cours du protocole de résistance thermique pour les deux formulations étudiées

Cependant, à titre comparatif, Li *et al.*[57] n'observent pas de fissuration de leurs matériaux chauffés jusqu'à 500°C. Cette différence entre notre étude et la leur tient au protocole thermique utilisé.

Dans Li *et al.*[57], les échantillons âgés de 28 jours sont chauffés à une vitesse de 10°C/min jusqu'à différentes températures (130, 500 ou 1000°C) ; la température est ensuite gardée constante pendant 3 heures.

Dans notre cas, les échantillons âgés de 28 jours sont soumis à une rampe de température de 25 à 107°C en 24h, suivie d'un palier à 107°C pendant 28 jours ; ensuite, les échantillons sont chauffés de 107°C à 232°C en 24h, puis maintenus à 232°C pendant 40 heures. La durée à « haute » température est plus élevée dans notre protocole que dans l'étude Li *et al.*[57]. Cela peut être à l'origine de l'absence de fissuration dans leur cas.

Tableau 35 : Récapitulatif des pertes en masses lors du protocole de résistance en compression

Formulation <i>Perte de masse théorique</i>	Etapes	Perte de masse à 200°C (%)	Quantité de K-Struvite par rapport au rendement théorique (%)	Quantité normalisée de K-Struvite par rapport à la quantité à 28 jours
M6W255 <i>Perte théorique : 20,3 %</i>	J+7 à 25°C	18,88	92,6	93,9
	J+28 à 25°C	20,02	98,6	100
	J+28 – J+7 à 107°C	6,64	32,7	33,2
	J+28 – J+28 à 107°C	3,53	17,4	17,6
	J+28 – J+28 à 107°C + 40h à 232°C	0,44	2,17	2,2
M1W51FA1 <i>Perte théorique : 20,3 %</i>	J+7 à 25°C	16,77	82,6	97,2
	J+28 à 25°C	17,26	85,0	100
	J+28 – J+7 à 107°	4,01	19,8	23,3
	J+28 – J+28 à 107°	1,25	6,2	7,3
	J+28 – J+28 à 107°C + 40h à 232°	0,51	2,5	2,9

IV.5.c. Discussion sur le phénomène de fissuration

La présence de fissures dans la matrice M6W255 peut être due à la difficulté de l'eau à s'échapper du matériau pendant le chauffage en raison d'une microstructure dense. La présence de cendres volantes pourrait également créer une microstructure différente, favorable à l'évacuation de l'eau pendant le chauffage. Les travaux de Lahalle *et al.*[113] montrent une porosité cumulée de l'ordre de 20% pour une formulation similaire à M1W51FA à 28 jours. Les travaux de Xu *et al.*[41] sur une matrice sur-stœchiométrique (Mg/P = 8) montrent une porosité plus faible, de l'ordre de 11% à 28 jours. Ces informations sont en cohérence avec la difficulté que pourrait avoir l'eau à s'évacuer du matériau.

L'absence de fissuration lors de l'ajout de cendres volantes a également été notée par Gardner *et al.*[129]. Cette propriété est favorable à l'utilisation de la matrice M1W51FA dans le cadre de la solidification/stabilisation des déchets sans dissémination de radionucléides.

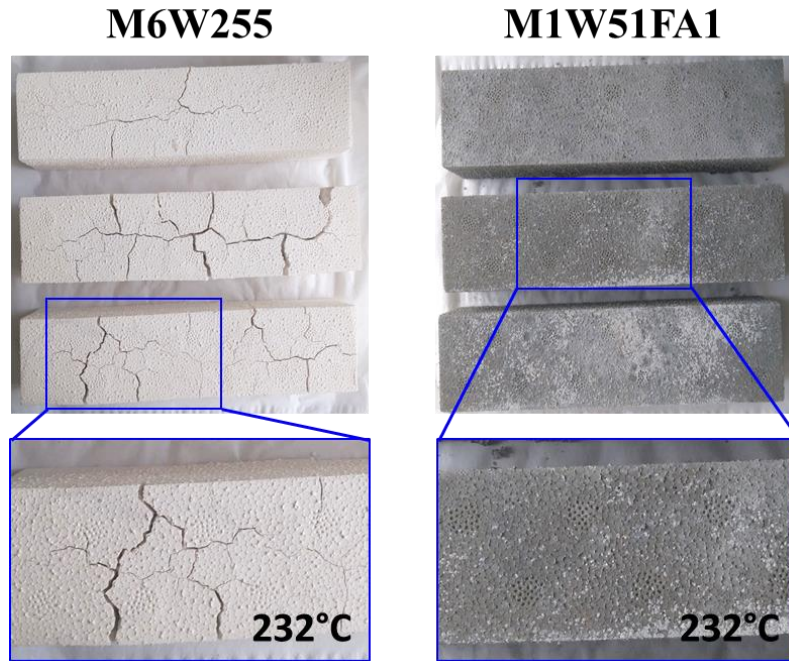


Figure 71 : Photographie des échantillons en fin de protocole thermique ; gauche : matrice MKP sur-stœchiométrique en MgO M6W255 ; droite : matrice MKP stœchiométrique avec cendres volantes M1W51FA1

V. Conclusions sur la matrice phosphomagnésienne avec U_3O_8

L'ensemble des essais menés dans ce chapitre a permis de montrer la faisabilité de la formulation d'une matrice MKP stœchiométrique incorporant de U_3O_8 en grande quantité, avec des performances comparables à la littérature.

Pour cela, la formulation d'une matrice MKP stœchiométrique qui ne gonfle pas doit intégrer un minimum d'addition minérale. Pour les cendres volantes et l' U_3O_8 , le F/C minimal vaut 1 et 4,2 respectivement.

Les résultats ont montré que le paramètre le plus important est le rapport (V_E/V_P) entre le volume d'eau V_E et le volume des poudres V_P . Celui-ci doit être au maximum de 0,6 pour permettre une homogénéité des constituants de la matrice.

Pour des valeurs plus élevées de V_E/V_P , le volume de poudres n'est plus suffisant pour éviter la ségrégation des particules. En effet, si le volume d'eau est trop important, la sédimentation plus rapide des particules de KH_2PO_4 crée un gradient de pH. Ceci est à l'origine de la formation préférentielle de différents intermédiaires réactionnels de la K-Struvite. Leurs formations créent alors une augmentation de volume responsable du gonflement de la matrice stœchiométrique.

Le sable peut être utilisé dans la matrice stœchiométrique, mais il doit posséder une granulométrie inférieure à 160 μ m et un rapport S/C élevé, d'au moins 3.

Comparativement, la matrice stœchiométrique (M1W51FA1 dans le cas des cendres volantes et M1W51U pour U₃O₈) possède une cinétique de prise différente par rapport aux formulations avec un rapport Mg/P sur-stœchiométrique (et en particulier la formulation M6W20). En effet, les analyses chimiques ont montré la présence de Mg₂KH(PO₄)₂.15H₂O jusqu'à 28 jours dans ces matrices stœchiométriques, ce qui n'est pas le cas de M6W20. Ceci se retrouve également au niveau du temps de prise de ces échantillons : la matrice stœchiométrique est caractérisée par un temps de prise 11 fois supérieur par rapport à M6W20.

La caractérisation des performances mécaniques montre une différence de résistance en compression entre la matrice stœchiométrique et la matrice sur-stœchiométrique en MgO. Dans le cas de la matrice sur-stœchiométrique, la quantité de K-Struvite est plus importante du fait de la plus grande disponibilité du MgO, ce qui explique une résistance plus élevée. La résistance mécanique des matrices MKP après traitement thermique montre une différence non pas au niveau de la résistance en compression, mais au niveau morphologique : dans le cas de M6W20, il y a l'apparition de fissurations, ce qui n'est pas le cas de M1W51FA1. Ceci pourrait être expliqué par une plus grande porosité dans M1W51FA1, permettant un départ de l'eau sans fissuration du matériau.

L'étude de stabilité dimensionnelle montre une expansion plus importante dans le cas de M1W51FA1 comparée à M6W20. Cependant, celle-ci se stabilise dès 7 jours pour M1W51FA1, alors que dans le cas de M6W20, elle continue d'augmenter mais reste inférieure à M1W51FA1.

Au niveau des propriétés de blindages, la matrice M1W51U possède des propriétés remarquable, comparé à la matrice aux cendres volantes, pour une énergie de 1000 keV, il y a une diminution de HVL et TVL de 67%.

L'ensemble de toutes ces informations est résumé dans le Tableau 36. En se basant sur les résultats pour les cendres volantes et ceux avec U₃O₈, il est possible de former une matrice contenant 73,5% en masse en U₃O₈, possédant de bonnes propriétés physico-chimiques. Toutefois son utilisation est à privilégier dans des applications où la résistance mécanique en compression n'a pas besoin d'être élevée, et où aucune tenue en température (même à 100°C)

Chapitre III :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment phospho-magnésien

n'est nécessaire, ce qui est le cas dans le domaine de la stabilisation et solidification de certains déchets du nucléaire.

Tableau 36 : Récapitulatif des principaux résultats du chapitre III

Propriétés	Formulation stœchiométrique en MgO avec des fines <i>(cas de M1W51FA1 et M1W51U)</i>	Formulation sur- stœchiométrique en MgO <i>(Cas de M6W20)</i>
Rôle du MgO	Réactif pour la formation de la K-struvite	Réactif pour la formation de la K-struvite et rôle de fine
Rapport volumique V_E/V_P	~ 0,50	~0,60
Intégration d'additifs minéraux	Possible (cendres volantes avec F/C = 1, U ₃ O ₈ avec F/C =4,2)	Non étudié
Inhibition du gonflement	Gonflement si $V_E/V_P > 0,50$	Pas de gonflement
Ouvrabilité	$E_r^* = 2,7$ pour M1W51FA1	$E_r^* = 1,2$ pour M6W20
Temps de prise	Long (3h45 pour M1W51FA1)	Rapide (20 minutes pour M6W20)
Résistance en compression à 28 jours	24,3 MPa ± 1,8	37,3 MPa ± 1,7
Résistance en compression après traitement thermique à 232°C	Non – 8,9 MPa ± 0,8	Non – 7,9 MPa ± 0,9
Stabilité dimensionnelle en température	Oui – Absence de fissuration	Non – Fissurations importantes (visibles à l'œil nu)
Stabilité dimensionnelle en conditions endogènes	Stabilisation (comportement asymptotique) à partir de 7 jours, légère expansion	Stabilisation (comportement asymptotique) à court terme, mais expansion possible à plus long terme du fait de la réactivité du MgO sur- stœchiométrique
Propriétés de blindages aux rayonnements ionisants	A 1000 keV, pour M1W51U HVL ~ 1,8 cm TVL ~ 6,3 cm	Non étudié

E_r : étalement relatif, voir 3.5.3.

Chapitre IV :

Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

Plan du chapitre

I. Choix des formulation	139
I.1. Méthode suivie	140
I.2. Evolution du squelette granulaire	140
II. Caractérisations des propriétés mécaniques	144
II.1. Intégration d' U_3O_8 en supplément des formulations	144
II.2. Incorporation par substitution volumique des parties fines du sable normalisé	150
II.3. Formulations retenues	152
III. Caractérisation approfondie à l'état durci	153
III.1. Evaluation du retrait des mortiers	153
III.2. Caractérisation microstructurale	155
IV. Performances en blindage des mortiers d'U_3O_8 au ciment Portland	161
V. Performances en température des mortiers de blindage au ciment Portland	164
V.1. Résistance des échantillons à la petite échelle	165
V.2. Comparaison inter-échelle dans le cas des cendres volantes	167
VI. Mise au point de mortiers de blindage avec granules d'U_3O_8	171
V.1. Paramètres influençant la distribution granulométrique des granules	172
V.2. Caractérisation mécanique des granules seules	173
V.3. Transposition aux granules d' U_3O_8	174
V.4. Conclusions sur l'utilisation de granules	177
VII. Conclusions sur la matrice au ciment Portland à l'U_3O_8	178

Annexes du chapitre

Annexe IV-1	Optimisation de la formulation des mortiers au ciment Portland	288
Annexe IV-2	Calculs de compositions massiques des mortiers à l' U_3O_8	292
Annexe IV-3	Etude de la réactivité des fines en présence d'un ciment Portland	295
Annexe IV-4	Notion d'empilement granulaire	300

Ce chapitre s'intéresse à l'incorporation de l'uranium appauvri dans une matrice au ciment Portland, plus particulièrement à l'intégration d' U_3O_8 dans un mortier (mélange d'une pâte de ciment avec un squelette granulaire de type sable, *i.e.* avec des grains de taille inférieure à quelques mm).

Afin de décrire l'ensemble des résultats et leur analyse, le chapitre est composé de trois grandes parties.

L'étude de formulation de mortiers au ciment Portland incorporant de l' U_3O_8 est présentée dans la première partie. Il s'agit principalement d'optimiser les performances mécaniques et la stabilité dimensionnelle, tout en maintenant une ouvrabilité suffisante. Nous avons retenu deux méthodes d'intégration : soit l' U_3O_8 joue le rôle d'un additif minéral (en supplément de la formulation du mortier), soit l' U_3O_8 se substitue en partie au squelette granulaire du mortier. L'optimisation est d'abord réalisée avec des cendres volantes (analogues de l' U_3O_8), pour ensuite évaluer les mortiers incorporant l'uranium. Pour manipuler l'uranium tout en respectant des mesures de radioprotection adaptées, un dispositif miniaturisé d'essai de compression uniaxiale a été mis au point.

Par la suite, les meilleures formulations sont caractérisées à l'état durci, vis-à-vis d'un ensemble de performances clés. Ainsi, la deuxième partie s'intéresse à la stabilité dimensionnelle, à la microstructure des mortiers, aux performances de blindage des matériaux, et à la tenue en température des meilleures formulations.

La troisième et dernière partie présente un autre type d'intégration de l'uranium appauvri. Il s'agit de la mise en forme à froid de U_3O_8 sous forme de granules utilisant du ciment Portland, afin de remplacer une plus grande quantité du squelette granulaire des mortiers.

I. Choix des formulations

Une étude présentée en **Annexe IV-1** a permis de développer une formulation de mortier (fait de ciment Portland pur CEMI, d'eau, de superplastifiant et de sable siliceux) qui possède de bonnes propriétés mécaniques. Cette formulation de référence est caractérisée par un rapport massique sable sur ciment S/C de 3, un rapport massique E/C de 0,41 et un pourcentage de superplastifiant de 3% par rapport à la masse de ciment. Cette pré-étude a également permis d'établir la stabilité d' U_3O_8 vis-à-vis du ciment Portland hydraté et de déterminer qu'il était possible de la considérer comme une fine inerte.

I.1. Méthode suivie

La formulation de matériaux cimentaires à l' U_3O_8 s'est tournée vers l'utilisation de mortiers pour éviter les effets de dessiccation et fissuration de la pâte de ciment Portland seule, utilisée comme matériau massif. Du fait de leur composition (pâte de ciment et sable), les mortiers sont mis en œuvre de façon aisée au laboratoire à l'échelle $4*4*16\text{ cm}^3$ (sans U_3O_8) ou à petite échelle $1,3*1,3*5,2\text{ cm}^3$ (à l' U_3O_8 , pour les raisons de radioprotection évoquées Chapitre II).

L'incorporation de l'uranium appauvri (U_3O_8) peut se faire de différentes manières :

- En supplément de la formulation d'un mortier ;
- En substitution volumique partielle du sable ;
- En substitution du ciment.

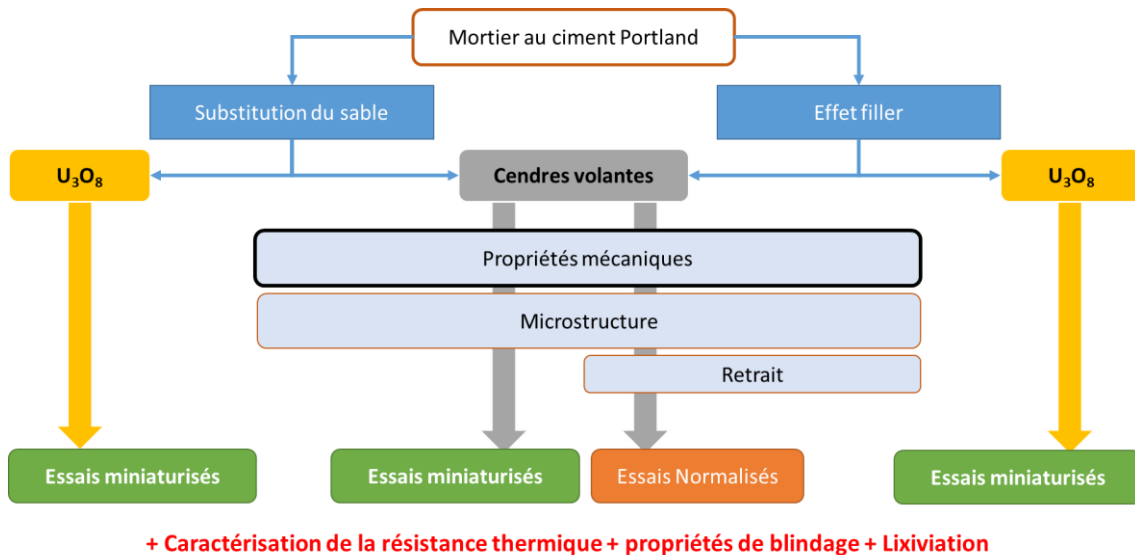


Figure 72 : Méthodologie utilisée dans le chapitre IV

Ce dernier mode d'intégration n'a pas été retenu, car la diminution de la quantité de ciment engendre une diminution de la quantité de phase liante, et donc des performances mécaniques. L'optimisation des formulations dans les deux premiers cas est présentée en **Annexe IV-2**. La littérature rapporte de nombreux travaux sur la substitution du ciment par des fines tels que des déchets de poudre de marbre [130], [131]. Dans ce cas, elles peuvent améliorer les performances, du fait de la quantité de CaO présente, et par effet filler (*i.e.* effet de remplissage des vides du mortier). Dans le cas de l' U_3O_8 , aucune réaction chimique n'a pu être observée à court terme dans la pâte de ciment, qui aurait pu inciter à l'utilisation de cette méthode (voir **Annexe IV-3**). La Figure 72 résume la méthodologie utilisée au cours de ce chapitre.

I.2. Evolution du squelette granulaire

Cette première partie s'intéresse à l'intégration de U_3O_8 par simple ajout à un mortier, en supplément à la formulation de base. Le mortier utilisé est celui de référence de rapports S/C de 3 et E/C de 0,41 et contenant 3% en masse de superplastifiant par rapport au ciment. Avant d'intégrer U_3O_8 , une étude préalable avec l'ajout de cendres volantes analogues en taille a été effectuée. Cette étude est constituée d'une analyse préliminaire de l'évolution du squelette granulaire, et d'une étude de caractérisation mécanique.

I.2.a. Intégration de l' U_3O_8 en supplément de formulation

Le mortier aux cendres volantes a fait l'objet d'une optimisation de la quantité de ces fines vis-à-vis de l'ouvrabilité, des performances mécaniques et de la stabilité dimensionnelle. Pour cela la quantité de cendres varie entre 0% et 40% en masse du ciment.

- **Transposition à U_3O_8**

Lors de la transposition à l' U_3O_8 , le travail s'effectue à volume identique de fines (cendres volantes ou U_3O_8) intégré, en tenant compte de la différence de masse volumique entre les cendres volantes (environ 2 g.cm^{-3}) et l' U_3O_8 (8.38 g.cm^{-3}).

- **Squelette granulaire**

Pour modéliser l'effet de l'ajout de fine, le pourcentage massique de cendres volantes ajouté par rapport à la masse de ciment varie entre 5 et 40%, ce qui correspondant dans le cas de U_3O_8 à un pourcentage massique variant de 21 à 167% par rapport à la masse de ciment.

Pour les mortiers par supplément de fines, les squelettes granulaires des formulations étudiées (sans le ciment qui constitue la pâte) ont été tracés et reportés Figure 73. Ces courbes montrent une augmentation du volume cumulé des fines dans les mortiers avec l'augmentation de la quantité de fines. Les squelettes granulaires avec l' U_3O_8 sont légèrement plus étendus du fait de sa taille inférieure à celle des cendres volantes dans la gamme de quelques microns. Ces courbes ont été comparées aux courbes de référence (Dreux-Gorisse et Fuller-Thompson), la méthodologie utilisée pour tracer ces courbes est présentée dans l'**Annexe IV-4**.

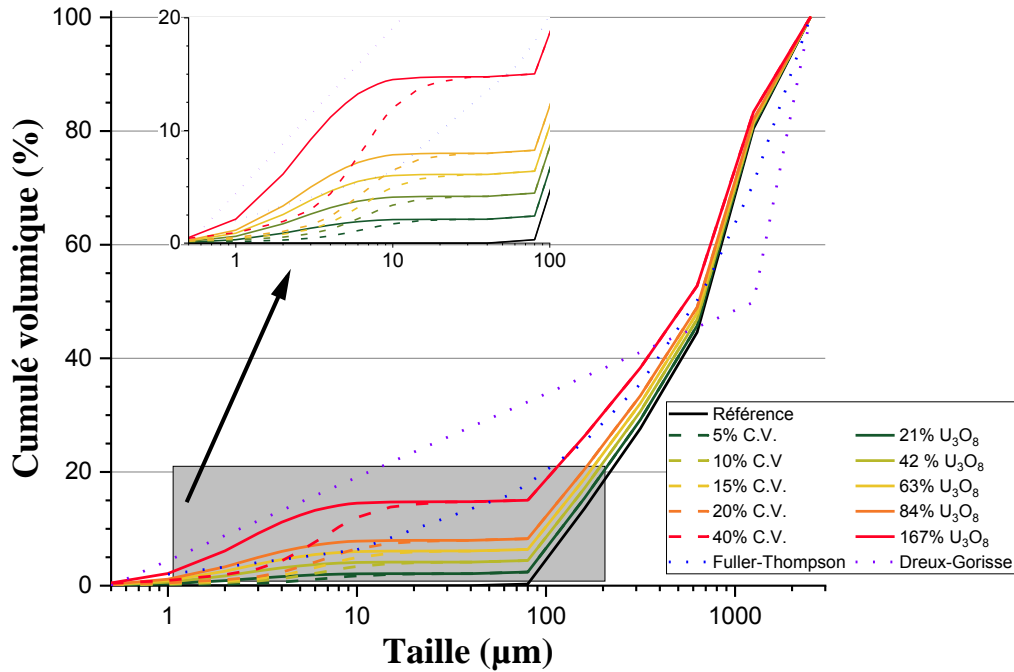


Figure 73 : Evolution de la courbe granulométrique volumique des mortiers lors de l'évolution du pourcentage massique en additif minéral par rapport à la masse de ciment, mortiers avec U_3O_8 (en trait plein) ou mortiers aux cendres volantes (en trait hachuré), comparé à la référence (en noir) et aux modèles d'empilement granulaire

L'ensemble des courbes est situé en dessous de la courbe de référence par la méthode de Dreux-Gorisse. Pour la méthode de Fuller-Thompson, les squelettes granulaires des mortiers avec 15% et 20% en cendres volantes par rapport à la masse de ciment sont les plus proches de cette courbe de référence, ce qui est le cas aussi des mortiers avec 63% et 84% en U_3O_8 par rapport à la masse de ciment. Ce rapprochement avec la courbe de référence de Fuller-Thompson pourrait expliquer les performances mécaniques plus élevées de ces échantillons.

I.2.b. Intégration de l' U_3O_8 en remplacement volumique du squelette granulaire

Le deuxième mode d'incorporation étudié au cours de cette thèse est le remplacement volumique des parties fines du sable normalisé. Deux formulations ont été développées en remplaçant les classes granulaires :

- 80-160 µm, ou,
- 80-160 µm et 160 -315 µm.

Comme précédemment une étude préalable du squelette granulaire a été effectuée, avant de caractériser mécaniquement ces matériaux dans le cas des cendres volantes, et dans le cas de

Chapitre IV :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

U₃O₈. Les compositions des mortiers de référence avec ou sans U₃O₈, et le pourcentage massique en U₃O₈ dans la matrice totale sont donnés dans le Tableau 37. La substitution du sable par U₃O₈ impactant le squelette granulaire du mortier, la composition du sable modifié dans les différents cas est présentée dans le

Tableau 38.

Tableau 37 : Composition des mortiers avec remplacement volumique du sable par des cendres volantes ou U₃O₈

Classes granulométriques du sable substituées	% massique en additif minéral / masse de ciment		Composition massique pour 100 grammes (g)					% massique en U ₃ O ₈ / matrice totale	
	U ₃ O ₈	C.V.*	Ciment	Sable	Eau	Sp.**	CV*		U ₃ O ₈
Référence	-	-	22,5	67,6	9,2	0,7	-	-	-
80 µm	131%	-	18,7	48,5	7,7	0,6	-	24,5	24,5
80 µm	-	31%	23,0	59,7	9,4	0,7	7,2	-	-
80+160 µm	267%	-	16,1	34,9	6,5	0,5	-	42	42
80+160 µm	-	65%	23,5	51,1	9,7	0,7	15,2	-	-

*CV : cendres volantes ; **Sp. : Superplastifiant

Tableau 38 : Composition du sable utilisé dans les différentes formulations pour une masse de sable totale de 100 grammes

Noms	Masses des différentes classes granulométriques pour une masse totale de 100 grammes (g)				
	inférieure à 160 µm	160 – 315 µm	315 – 630 µm	0,630 – 1,25 mm	1,25 – 2,5 mm
Référence	13,8	14,2	16,7	35,8	19,5
Substitution 80 µm		16,3	19,4	41,6	22,7
Substitution 80+160 µm			23,2	49,8	27,0

I.2.c. Incorporation par substitution des parties fines du sable normalisé

Les squelettes granulaires des formulations étudiées (Tableau 37) (sans le ciment qui constitue la pâte) ont été tracés à la Figure 74. Ces courbes montrent une augmentation du volume cumulé des fines dans les mortiers avec l'augmentation de la substitution du sable par les fines. Les squelettes granulaires avec l'U₃O₈ sont légèrement plus étendus du fait de sa taille inférieure à celle des cendres volantes.

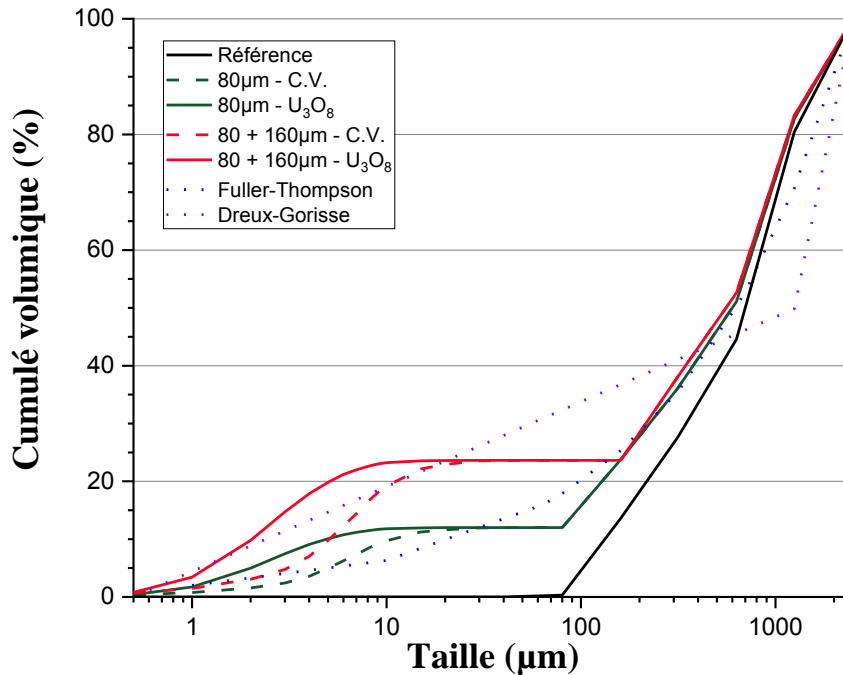


Figure 74 : Evolution de la courbe granulométrique volumique des mortiers lors du remplacement volumique du sable normalisé par U_3O_8 (en rouge) ou des cendres volantes (en vert) comparé à la référence (en noir) et aux modèles d'empilement granulaire

Les squelettes granulaires des mortiers avec substitution des classes 80+160 µm coupent la courbe de référence de la méthode de Dreux-Gorisse, Cela correspond à une discontinuité de taille du squelette granulaire, qui n'est a priori pas favorable à de bonnes performances mécaniques [132]. Les squelettes granulaires des mortiers avec substitution de la classe 80 µm sont les plus proches de la courbe de référence de la méthode de Fuller-Thompson.

D'après les travaux de Meddah *et al.* [132], un squelette granulaire continu apporte de meilleures résistances en compression. Cependant, pour de faibles rapports massiques E/C (de l'ordre de 0,40), il est possible d'avoir des performances mécaniques élevées (~61 MPa) avec un système binaire de particules. En se basant sur ces seules informations, les squelettes présentés dans cette thèse peuvent donc posséder des performances mécaniques élevés.

II. Caractérisations des propriétés mécaniques

Cette partie s'intéresse à la caractérisation mécanique des deux modes d'incorporation d' U_3O_8 retenus. Chaque résultat des modes d'incorporation est comparé avec les résultats des formulations analogues (cendres volantes).

II.1. Intégration d'U₃O₈ en supplément de formulation

L'intégration d'U₃O₈ en supplément de formulation a d'abord été précédé par une étude préalable avec les cendres volantes, afin de diminuer le nombre d'essais à réaliser avec U₃O₈ ultérieurement.

II.1.a. Etude préalable sur les cendres volantes

- **Impact sur l'ouvrabilité des mortiers :**

L'affaissement des mortiers varie de 7,5 cm pour le mortier sans cendre volante, à 8 cm pour un mortier contenant 15% de cendres volantes (Tableau 39). Jusqu'à 15%, l'addition de cendres volantes permet donc d'améliorer légèrement l'ouvrabilité du mortier. Au-delà, la valeur d'affaissement diminue fortement et devient même nulle avec 40% de cendres.

Tableau 39 : Composition des mortiers avec ajout de cendres volantes en supplément de la formulation de mortier optimale

% massique en cendres volantes/masse de ciment	Composition massique (g)					Affaissement (cm)
	Ciment	Sable	Eau	Superplastifiant	Cendres volantes	
0%	22,5	67,6	9,2	0,7	0,0	7,5
5%	22,5	67,6	9,2	0,7	1,1	7,5
10%	22,5	67,6	9,2	0,7	2,2	8
15%	22,5	67,6	9,2	0,7	3,3	8
18%	22,5	67,6	9,2	0,7	4,1	6
20%	22,5	67,6	9,2	0,7	4,4	3,5
40%	22,5	67,6	9,2	0,7	8,8	0

- **Impact sur la résistance en compression au cours du temps :**

Afin de comparer les résultats avec les mortiers à l'U₃O₈, les mortiers aux cendres volantes ont été synthétisés à la petite échelle. Le protocole de préparation des échantillons est décrit dans le chapitre II. Les formulations de mortiers avec addition de cendres volantes ont été caractérisées à 1, 4, 14 et 28 jours. Chaque valeur correspond à la moyenne de 4 éprouvettes cylindriques. Les résultats (Figure 75) montrent une augmentation de la résistance en compression avec le temps, ce qui est corrélé à l'avancée de l'hydratation du ciment Portland.

La résistance en compression à 1 jour des formulations avec des cendres volantes est inférieure à la résistance de la matrice de référence, et elle diminue d'autant plus que la quantité de cendres

est importante (Figure 75). Ceci est attribué à un effet de dilution [133]. En effet, plus la quantité de cendres est importante, plus les particules de ciment sont éloignées les unes des autres, cela se traduit par une diminution des performances mécaniques à court terme.

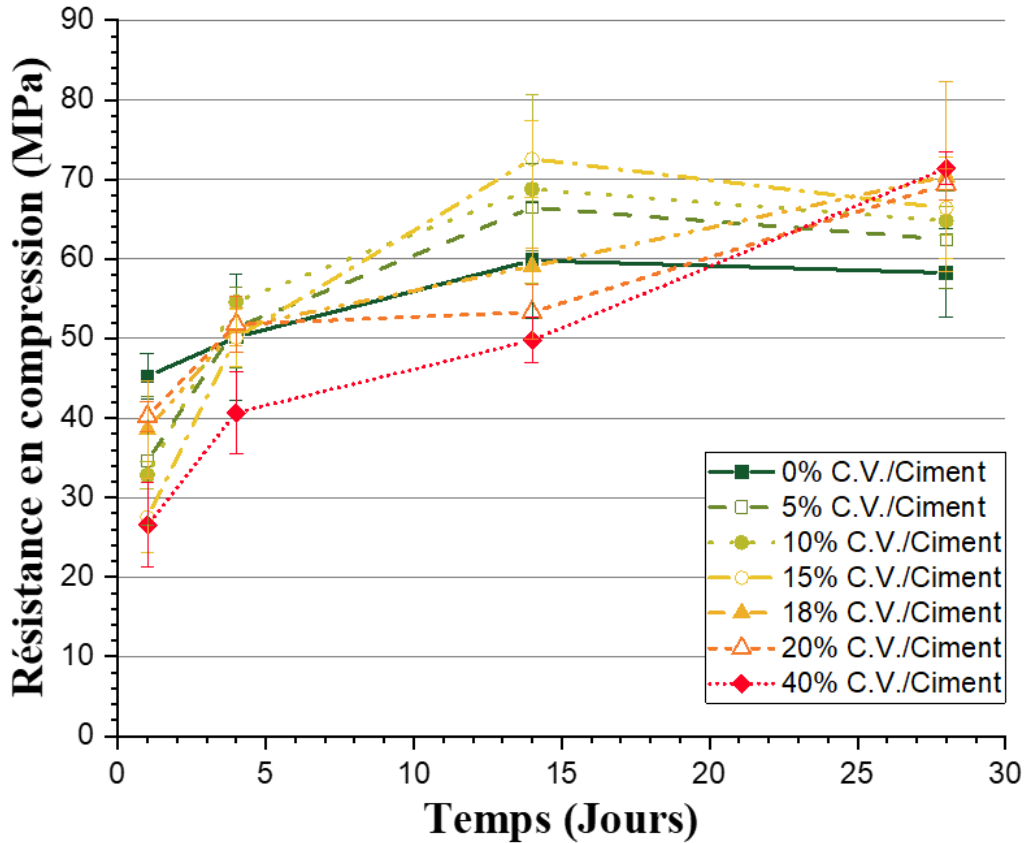


Figure 75 : Evolution aux cours du temps de la résistance en compression des mortiers miniatures selon la quantité de cendres volantes ajoutée

Au-delà d'un jour, on note l'apparition de deux types de croissances de la résistance mécanique, selon le pourcentage de cendres volantes additionné. Pour les pourcentages inférieurs ou égaux à 15%, l'augmentation de la résistance en compression (f_c) est la plus rapide. A 14 jours, les valeurs de f_c sont ainsi supérieures à la valeur du mortier de référence. Pour les pourcentages supérieurs à 15%, l'hydratation du ciment est plus lente jusqu'à 14 jours. A 28 jours, la résistance en compression devient similaire pour les pourcentages de 15 à 40% de cendres. Les valeurs moyennes les plus élevées sont obtenues avec les pourcentages les plus élevés de cendres. Ceci est attribué à la réactivité des cendres volantes (réactions pouzzolaniques). Ainsi, la meilleure résistance en compression à 28 jours est obtenue avec 40% de cendres volantes par rapport à la masse de ciment, avec une valeur de $71,4 \pm 2,0$ MPa. A titre comparatif, le mortier

de référence sans cendres volantes possède une résistance en compression à 28 jours de $58,2 \pm 5,6$ MPa, soit 18 % de moins.

La Figure 76 permet une comparaison des résultats de résistance en compression à un jour donné, en fonction du pourcentage de cendres volantes. Ces résultats permettent de mettre en avant un effet « filler » des cendres volantes.

De nombreux travaux [130], [134] utilisant différents types de fines (cendres volantes, poudre de marbre, fines calcaire) montrent que cet effet permet d'améliorer les performances mécaniques par remplissage des vides du mortier (entre les grains du squelette granulaire) par des fines. Cela permet également de diminuer la perméabilité du matériau, et donc d'augmenter sa durabilité [135].

En analysant l'ensemble des résultats (obtenus en faisant varier le pourcentage de cendres volantes et le temps de maturation), le maximum de performances mécaniques en compression est identifié après 14 jours de cure endogène. Il correspond à un pourcentage de 15 % de cendres volantes par rapport à la masse de ciment, avec une résistance en compression de $72,6 \pm 4,8$ MPa. La résistance en compression à 28 jours est similaire, puisque son écart-type englobe cette valeur.

Pour 40% de cendres volantes, la résistance également élevée en compression est attribuée aux réactions pouzzolaniques. Cependant, cette formulation n'est pas retenue, pour être transposée à l' U_3O_8 , du fait de son ouvrabilité insuffisante.

Les formulations avec un pourcentage de 10, 15 et 18 % de cendres volantes ont donc été choisies pour être transposées à U_3O_8 , afin de vérifier si un possible effet « filler » existe également dans son cas.

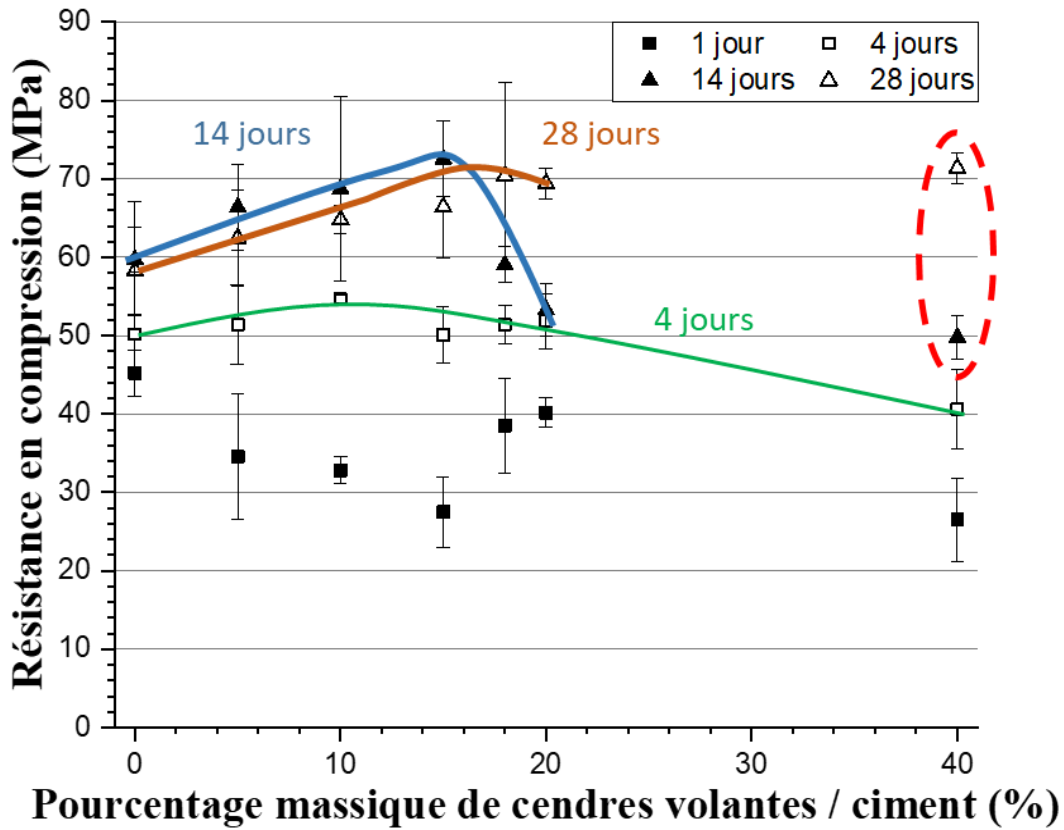


Figure 76 : Evolution de la résistance en compression des mortiers miniatures selon la quantité de cendres volantes ajoutée pour différents temps de maturation

II.1.b. Transposition aux mortiers avec U_3O_8

Les trois formulations aux cendres volantes ont été transposées avec U_3O_8 , par remplacement volumique. La composition des trois formulations avec U_3O_8 est décrite dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Composition des mortiers transposées avec U_3O_8

% massique en U_3O_8 /masse de ciment	% massique en cendres volantes/masse de ciment	Composition massique (g)					% massique en U_3O_8 / masse totale
		Ciment	Sable	Eau	Superplastifiant	U_3O_8	
42%	10%	22,5	67,5	9,3	0,7	9,4	8,6
63%	15%	22,5	67,5	9,3	0,7	14,3	12,5
75%	18%	22,5	67,5	9,3	0,7	16,9	14,5

- **Evolution de la résistance en compression des mortiers avec U_3O_8 au cours du temps :**

Comme dans le cas des cendres volantes, la résistance en compression des mortiers avec U_3O_8 augmente avec le temps (Figure 77), du fait de l'hydratation du ciment Portland. L' U_3O_8 ne possède pas de caractère pouzzolanique, ainsi les valeurs de résistance en compression évoluent de manière similaire pour les trois formulations testées. Par ailleurs, les valeurs mesurées restent dans des intervalles de valeurs identiques au mortier de référence formulé sans U_3O_8 .

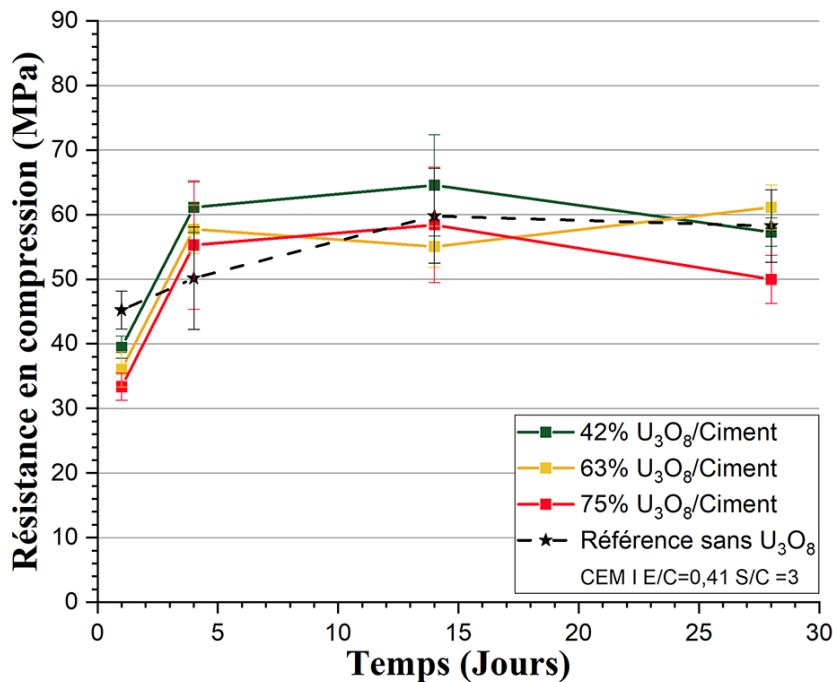


Figure 77 : Evolution aux cours du temps de la résistance en compression des mortiers miniatures lors du remplacement volumique du sable par U_3O_8 (3 pourcentages testés de 42, 63 et 75% de la masse de ciment en supplément de la formulation sans ajout).

Pour les mesures entre 1 et 28 jours, la résistance mécanique se stabilise dès 4 jours de cure. La résistance en compression la plus élevée est obtenue pour 63% en masse en U_3O_8 (% par rapport à la masse de ciment), avec un f_c de $61,1 \pm 3,5$ MPa. Cette valeur est proche de celle de la formulation contenant 15% en masse de cendres par rapport à la masse de ciment (correspondant, à volume identique, à 63% d' U_3O_8), qui présente une valeur de f_c de $66,4 \pm 6,4$ MPa à 28 jours. La valeur du mortier à 75% d' U_3O_8 à 28 jours est inférieure à celle du mortier de référence, avec une moyenne de 50 MPa $\pm 3,7$ (à comparer à $58,2$ MPa $\pm 5,6$ pour le mortier de référence sans ajout).

- **Comparaison des résultats des mortiers avec U_3O_8 avec les mortiers aux cendres volantes :**

La Figure 78 trace la résistance en compression à un temps de maturation donné, en fonction du pourcentage massique en U_3O_8 . Pour comparer ces valeurs avec les résultats des mortiers aux cendres volantes (14 et 28 jours), leurs résultats sont représentés sur la même figure.

Les trois formulations à l' U_3O_8 donnent des résultats relativement similaires quel que soit le pourcentage d' U_3O_8 . L'utilisation d' U_3O_8 dans les mortiers fait apparaître un effet « filler » moins prononcé que dans le cas des cendres volantes.

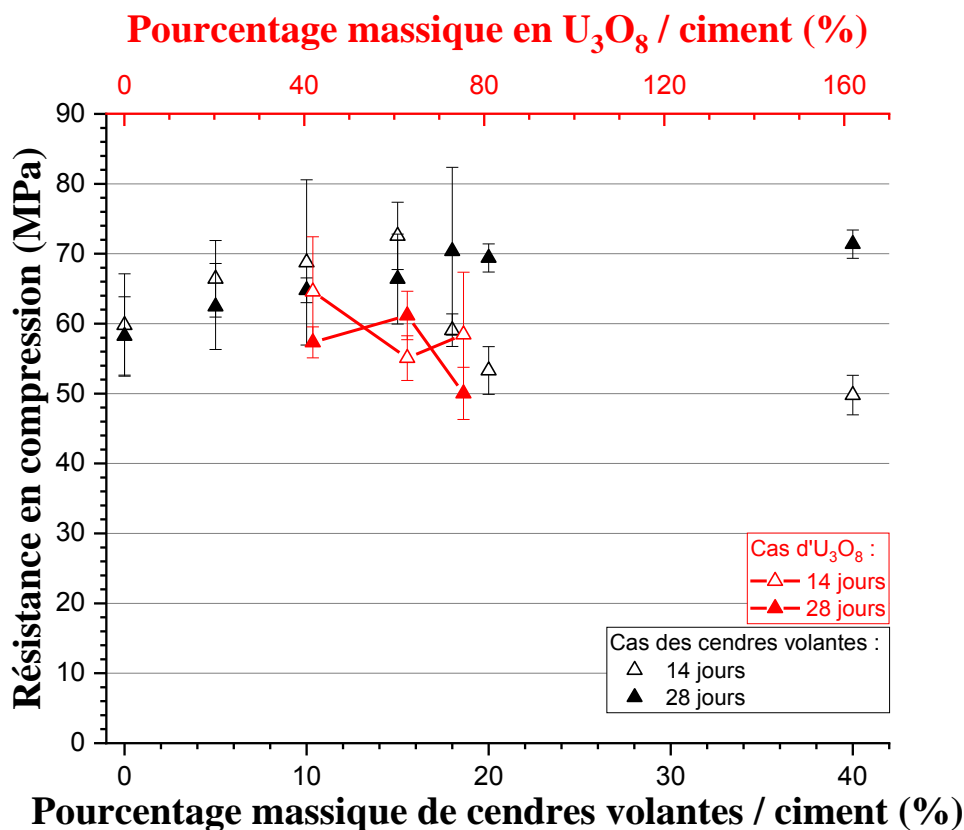


Figure 78 : Comparaison des résultats de résistance en compression des mortiers miniatures à 14 et 28 jours avec addition minérale en U_3O_8 (en rouge) et en cendres volantes (en noir) selon le pourcentages massiques par rapport à la masse de ciment

Toutefois, en se basant sur les résultats en compression à 28 jours, le maximum de f_c est atteint avec 63% en U_3O_8 par rapport à la masse de ciment, ce qui correspond au même maximum dans le cas des cendres volantes (15% en cendres volantes par rapport à la masse de ciment). U_3O_8 ne possède pas de caractère pouzzolanique du fait de sa composition chimique, cette caractéristique peut expliquer les résultats différents (et inférieurs) aux mortiers avec des cendres volantes.

II.2. Incorporation par substitution volumique des parties fines du sable normalisé

Comme précédemment ; l'ouvrabilité a pu être mesuré sur les mortiers aux cendres volantes, et les caractérisations mécaniques sur les mortiers aux cendres volantes et les mortiers avec U_3O_8 .

- **Evolution de l'ouvrabilité :**

L'ouvrabilité des formulations aux cendres volantes a été mesurée, au moyen du mini-cône d'Abrams (Tableau 41). On constate que la substitution du sable par les cendres volantes diminue l'ouvrabilité. Celle-ci n'a pas été mesurée dans le cas des échantillons à l' U_3O_8 , du fait de la grande quantité de matière nécessaire et de la législation en vigueur au laboratoire.

Tableau 41 : Résumé des valeurs d'affaissement ou d'étalement mesurées au mini-cône d'Abrams

Noms	Valeurs d'étalement (E) ou d'affaissement (A) (en cm)
Référence	(E) 13,5 cm ; (A) : 7,5 cm
Substitution - 80 μ m	(E) 11,5 cm ; (A) : 3 cm
Substitution - 80 + 160 μ m	Non mesurable (Trop ferme)

- **Evolution de la résistance en compression au cours du temps :**

Comme dans la partie précédente, les échantillons ont été miniaturisés, fabriqués et préparés à la petite échelle selon la méthode présentée dans le chapitre II. La Figure 79 illustre l'évolution de la résistance en compression de 1 à 28 jours. On note que la résistance en compression augmente avec le temps, du fait de l'hydratation du ciment Portland.

Pour permettre une lecture plus simple, des courbes de tendances sont également présentées sur la Figure 79. Ces résultats montrent que la résistance en compression des formulations aux cendres volantes est inférieure à la formulation de référence sans substitution du sable, quel que soit le temps de cure.

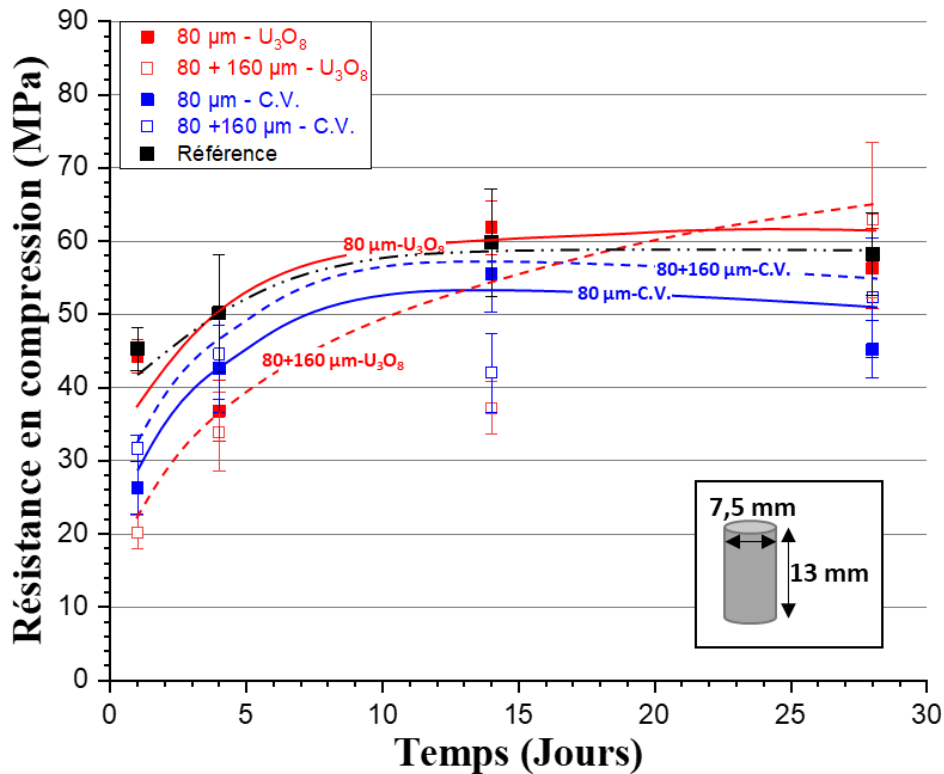


Figure 79 : Evolution aux cours du temps de la résistance en compression des mortiers miniatures lors du remplacement volumique du sable par U_3O_8 (en rouge) ou par des cendres volantes (en bleu) comparée à l'évolution du mortier de référence (en noir).

Par contre, dans le cas des mortiers avec l' U_3O_8 , la résistance en compression est du même ordre, voire supérieure à celle de la formulation de référence sans substitution du sable. La résistance en compression à 28 jours la plus élevée est atteinte avec la formulation contenant 42 % en masse d' U_3O_8 (% de la matrice totale). La valeur de f_c est alors de $62,9 \pm 10,6$ MPa.

La diminution des performances mécaniques dans le cas des mortiers aux cendres volantes peut être expliquée par la demande en eau plus importante, du fait de leur surface spécifique élevée ($4,70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui diminue la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du ciment. Dans le cas de l' U_3O_8 , sa surface spécifique est beaucoup plus faible ($\sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui permet de conserver la disponibilité de l'eau pour l'hydratation du ciment.

La Figure 74 montre graphiquement l'évolution du squelette granulaire (sable + fines) selon les substitutions opérées. Dans le cas de l' U_3O_8 , les particules sont légèrement plus petites ($d_{50} = 2,35 \text{ µm}$) que pour les cendres volantes ($d_{50} = 5,75 \text{ µm}$). Cette différence peut également améliorer la compacité du matériau, et donc les performances mécaniques associées.

- **Temps de prise**

Le temps de prise n'a pas encore été mesuré pour ces mortiers (*le travail a été planifié mais reste à faire en raison de la crise sanitaire exceptionnelle*). Cependant, en se basant sur la littérature, et sur nos observations lors des premières heures après le malaxage, ce temps est supérieur ou égal à 40 minutes.

II.3. Formulations retenues

A l'issu de cette démarche, un total de 7 formulations a été retenues des études précédentes, il s'agit d'une formulation de référence, de 3 formulations avec des cendres volantes et de 3 formulations avec U₃O₈. Ces formulations sont regroupées dans le Tableau 42. Pour rappel, la formulation de référence est caractérisée par un E/C de 0,41, un S/C de 3 et 3% en masse de superplastifiant par rapport au ciment.

Tableau 42 : Formulations retenues pour des caractérisations approfondies

Type d'incorporation	Désignation	% massique en U ₃ O ₈ (/masse totale du mortier)	% massique en CV (/masse totale du mortier)
Référence	Référence	0	0
En supplément	63% U ₃ O ₈	12,5	-
En supplément	15% CV	-	3,3
Par substitution du sable : 80 µm	80µm en U ₃ O ₈	24,5	-
Par substitution du sable : 80 µm	80µm en CV	-	6
Par substitution du sable : 80+160 µm	80+160µm en U ₃ O ₈	42	-
Par substitution du sable : 80+160 µm	80+160µm en CV	-	14

III. Caractérisation approfondie à l'état durci

III.1. Evaluation du retrait des mortiers

La stabilité dimensionnelle a été suivie à la grande échelle (sur échantillons 4*4*16cm³) selon les normes NF P15-433 et NF P18-427 (*cf.* Chapitre II), pour le mortier de référence (sans ajout), pour le mortier avec supplément de 15% de cendres volantes par rapport à la masse de ciment, et pour les mortiers par substitution « 80 µm » -cendres volantes et « 80+160 µm » -cendres volantes.

Les résultats de la Figure 80 montrent que le retrait des mortiers par substitution de cendres volantes est systématiquement inférieur à celui du mortier de référence (sans supplément ou substitution). Ce retrait est lié à l'hydratation du ciment Portland (contraction dite de Le Châtelier). Seul le mortier supplémenté avec 15% de cendres volantes présente une expansion de l'ordre de 700 micromètres/mètre, stable dès 7 jours de maturation.

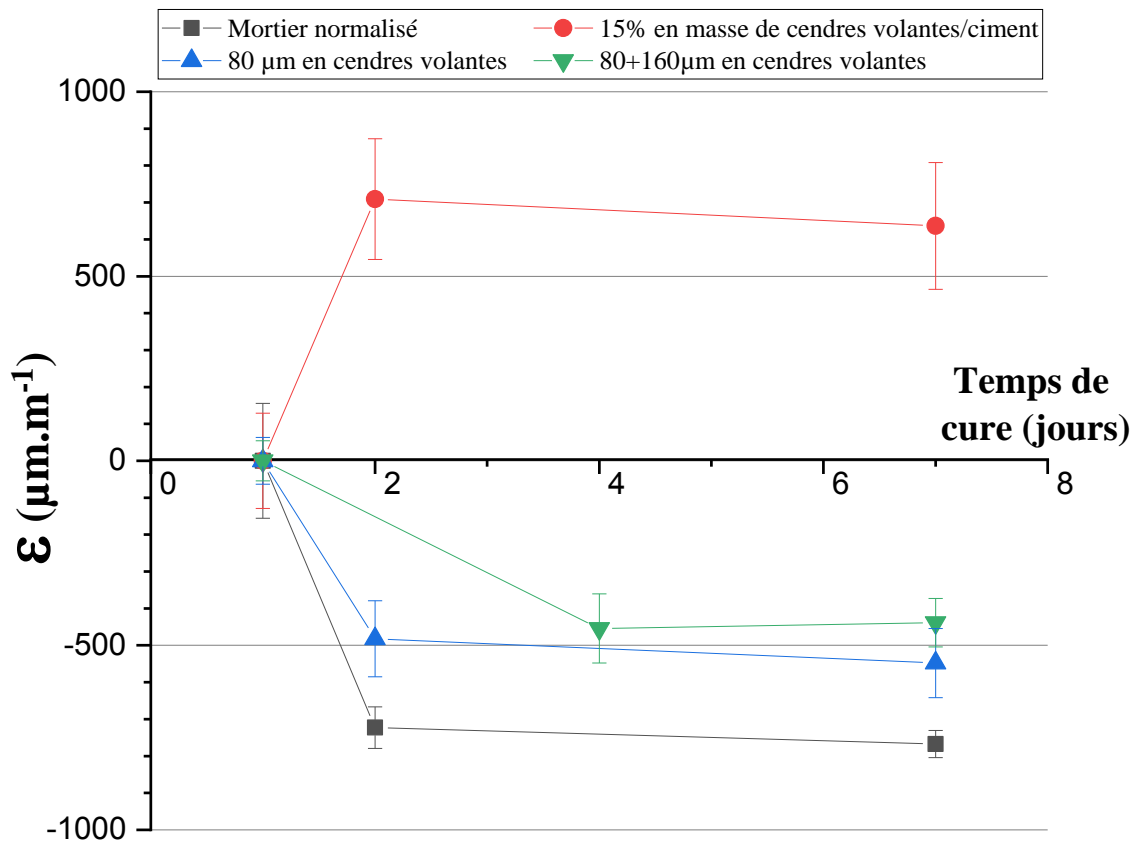


Figure 80 : Evolution de la stabilité dimensionnelle des échantillons de mortier au cours du temps

Remarque : Les échéances de caractérisation supplémentaires n'ont pas pu être maintenues en raison de la crise sanitaire exceptionnelle, ayant eu lieu pendant ces essais de stabilité dimensionnelle. En se basant, sur la littérature nous nous attendons à un retrait qui se stabilise dans le temps, dans le cas de l'échantillons avec 15% de cendres volantes, nous espérons observer les mêmes tendances.

La contraction de Le Châtelier correspond à la diminution du volume absolu du matériau. Ce phénomène provient de l'avancement de la réaction d'hydratation de la pâte de ciment Portland, à l'échelle des hydrates (Figure 81 – haut) [136]. Le retrait endogène correspond à la diminution

du volume à l'échelle macroscopique [25]. Celui-ci est décrit en trois phases lors de la prise d'un matériau cimentaire : tout d'abord, dans les premières heures, à l'état fluide, le matériau cimentaire répercute les déformations de Le Chatelier sur l'ensemble du volume (phase 1). La phase 2 correspond à la rigidification du matériau avec l'avancement de la réaction d'hydratation. L'avancement croissant de cette réaction produit des cavités gazeuses dans les porosités capillaires (phase 3). Ces phénomènes sont décrits dans la Figure 81 – bas.

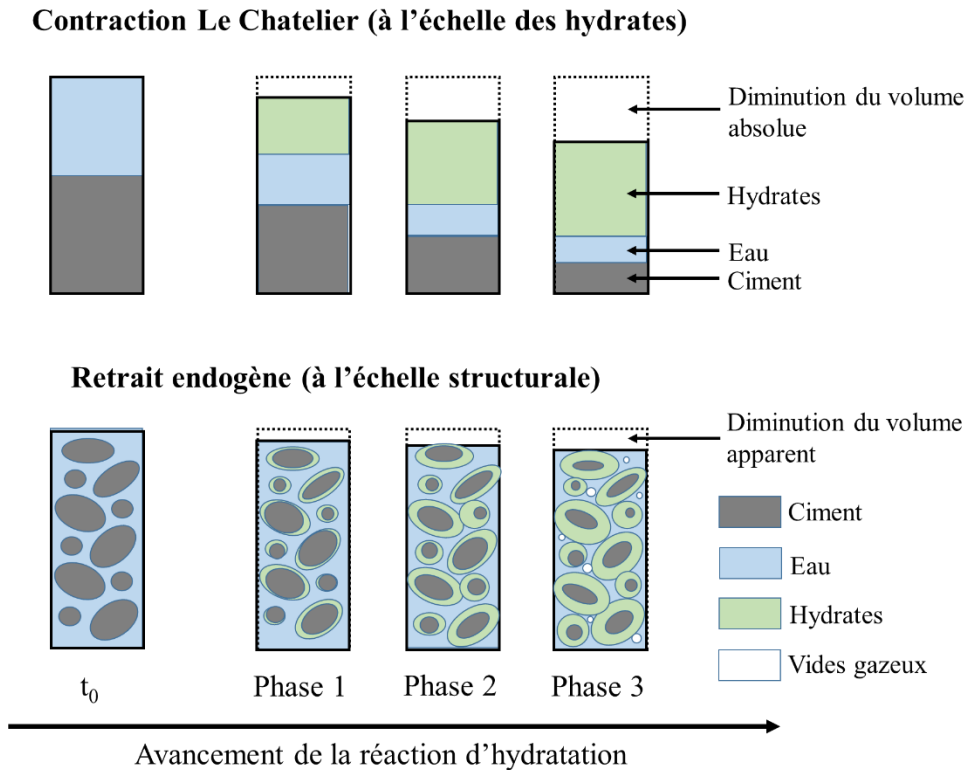


Figure 81 : Schématisations de la contraction de Le Chatelier et du retrait endogène d'après Charron[137]

III.2. Caractérisation microstructurale

La microstructure des mortiers aux cendres volantes et avec U_3O_8 a été observée sur des échantillons ayant subi un essai de compression uniaxiale. Deux types d'analyses ont ainsi pu être réalisés : l'analyse des surfaces de fracture d'une part, et l'analyse de surfaces polies d'échantillons imprégnés de résine. Cette dernière permet une cartographie (EDS) qualitative des principaux éléments présents dans les mortiers. L'analyse des surfaces de fractures permettra d'identifier des potentielles décohésion des constituants, alors que les analyses sur des surfaces polies permettront d'observer s'il y a une réactivité entre U_3O_8 et la pâte de ciment.

III.2.a. Mortier avec supplément de fines (CV ou U_3O_8)

III.2.a.i Sur une surface de fracture

Les observations sont présentées à la Figure 82. Le mortier aux cendres volantes (15% de cendres volantes / masse de ciment) présente une décohésion de la pâte de ciment à l'interface avec les grains de sable (Figure 82 – a).

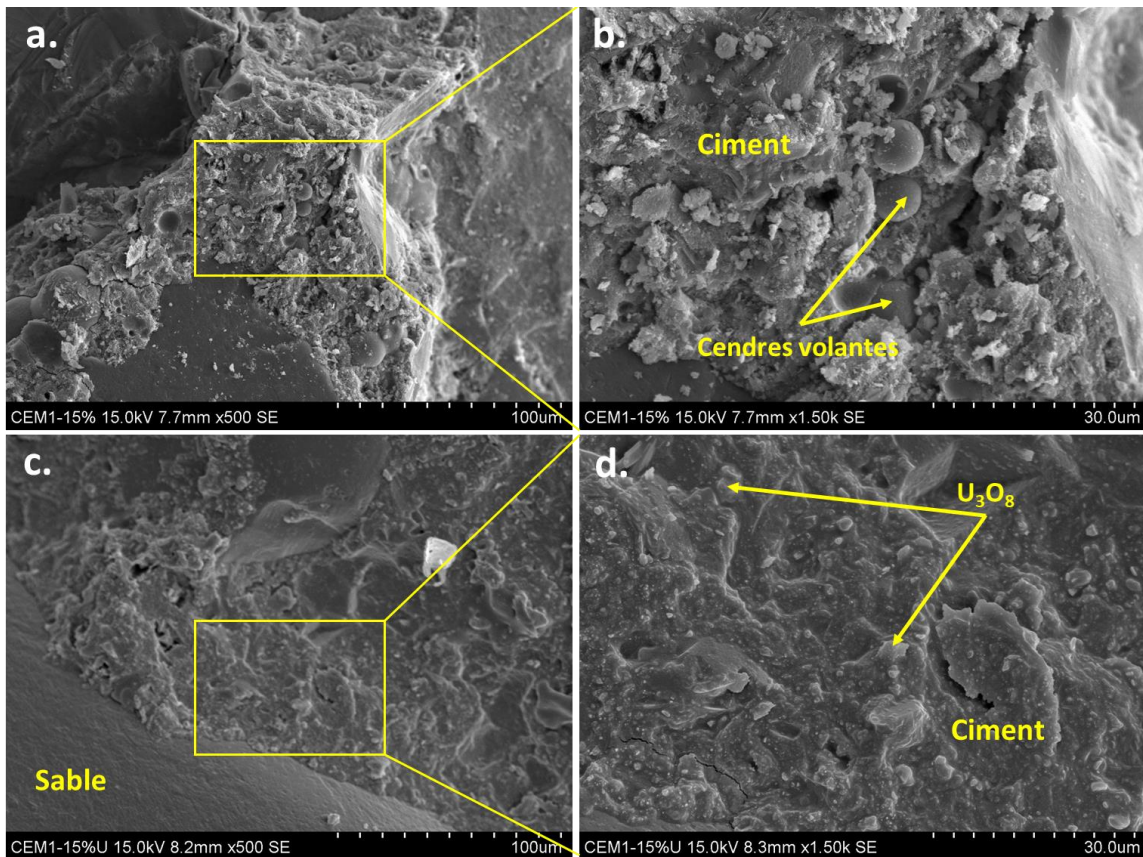


Figure 82 : Images en électrons secondaires des surfaces de fracture de mortier avec supplément de fines (a et b: échantillon de mortier aux cendres volantes ; c et d: échantillon de mortier avec U_3O_8)

En zoomant, il apparaît que les cendres volantes sont incorporées à la pâte de ciment (Figure 82 – b). Des trous occupés par des cendres volantes sont également visibles, ce qui indique une possible décohésion de celles-ci vis-à-vis de la pâte de ciment, et donc une interface faible entre grains de CV et pâte de ciment.

La microstructure d'un mortier à 63% U_3O_8 /masse de ciment est très différente. D'une part, la forme des particules d' U_3O_8 est très différente des cendres volantes (elle est anguleuse pour l' U_3O_8), d'autre part, il n'apparaît pas de trous correspondant à une possible décohésion de

l' U_3O_8 vis-à-vis de la pâte de ciment. La fissuration du matériau, suite à l'essai de compression, semble s'effectuer à l'interface pâte de ciment – grains de sable (Figure 82 – c). L' U_3O_8 semble donc s'intégrer à la pâte de ciment de manière plus cohésive que les cendres volantes.

III.2.a.ii Sur surface polie

La Figure 83 illustre la répartition des cendres volantes dans la formulation à 15% de cendres volantes en masse de ciment. Les cartographies EDX de surface polie permettent de repérer les grains de ciment anhydre, grâce à leur forte concentration en calcium (Ca), les cendres volantes, grâce à leur grande concentration en aluminium (Al), et le sable, grâce à sa composition majoritaire en silicium (Si). Les cartographies montrent la présence homogène des cendres volantes dans la pâte de ciment, entre les grains de sable, et la présence de grains de ciment anhydre dans la pâte.

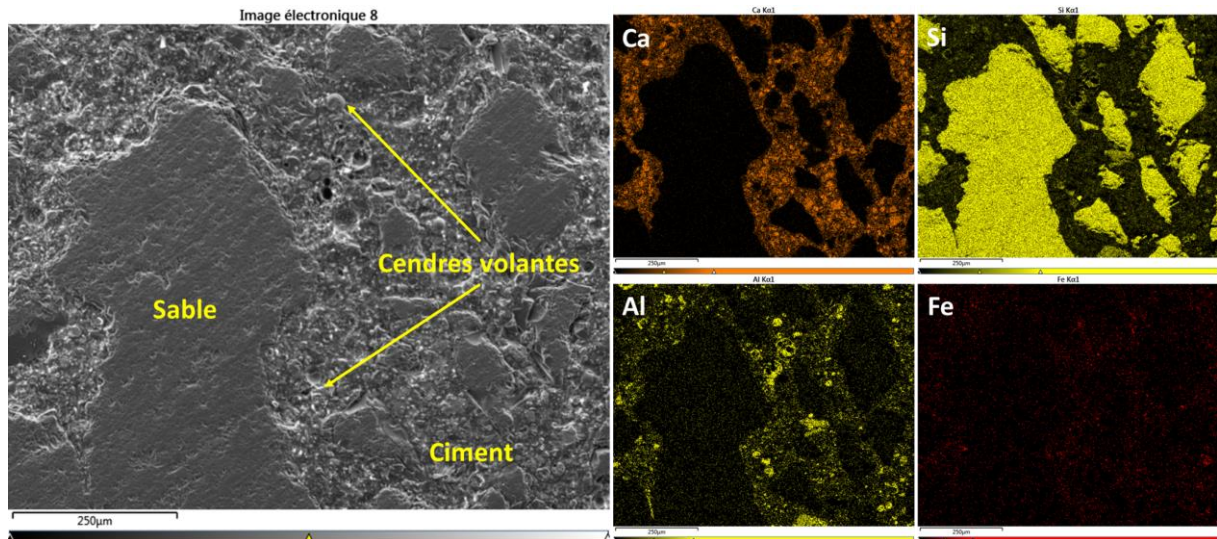


Figure 83 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Energie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sur du mortier à 15% cendres volantes en masse par rapport à la masse de ciment.

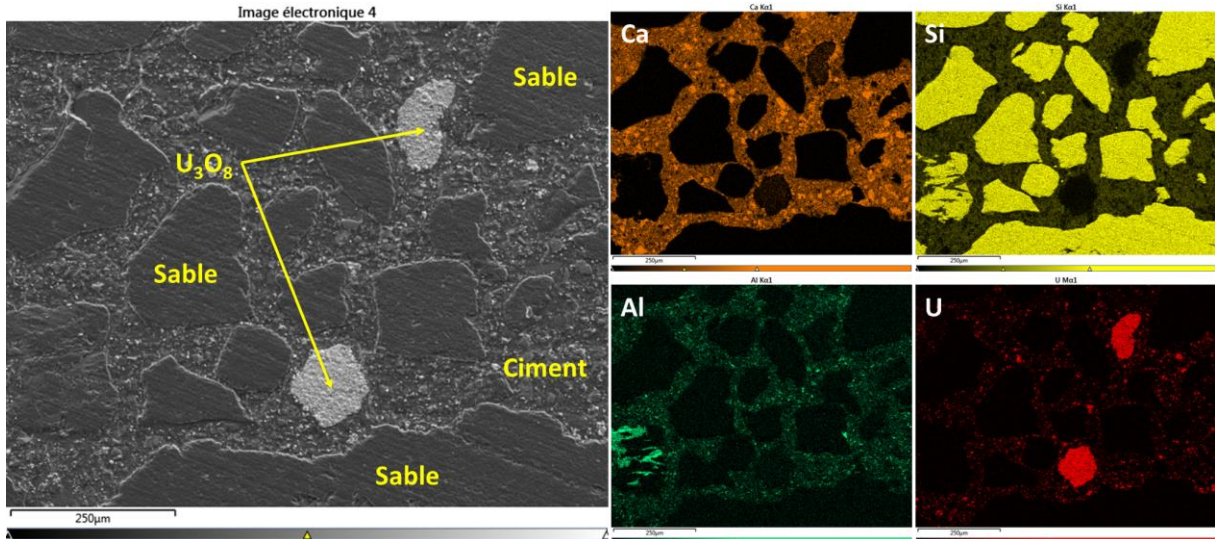


Figure 84 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Énergie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sur du mortier à 63%U₃O₈ en masse par rapport à la masse de ciment (12.5% U₃O₈ en masse de la matrice totale)

La Figure 84 montre la répartition des particules d'U₃O₈ dans la formulation à 63% d'U₃O₈. L'uranium (U) est réparti de manière homogène dans la pâte de ciment, entre les grains de sable (Si). Il est à noter la présence de grains de ciment qui n'ont pas encore réagi (Ca).

Alors que la répartition des cendres volantes est homogène dans la pâte de ciment, dans le cas de U₃O₈, quelques zones plus riches sont détectées, qui sont attribuées à des grains plus gros d'U₃O₈ ou à des agglomérats de ces grains.

III.2.b. Mortier avec remplacement volumique des classes granulaires fines du sable normalisé

III.2.b.i *Sur surface de fracture*

Comme dans le cas des formulations avec supplément de fines, la rupture du matériau semble s'être effectuée à l'interface entre pâte de ciment/grains de sable. Seule la microstructure des formulations comportant la plus grande quantité de cendres volantes et d'U₃O₈ a été analysée, afin de visualiser l'impact de la substitution des classes 80-160 µm et 160-315 µm du sable sur la microstructure.

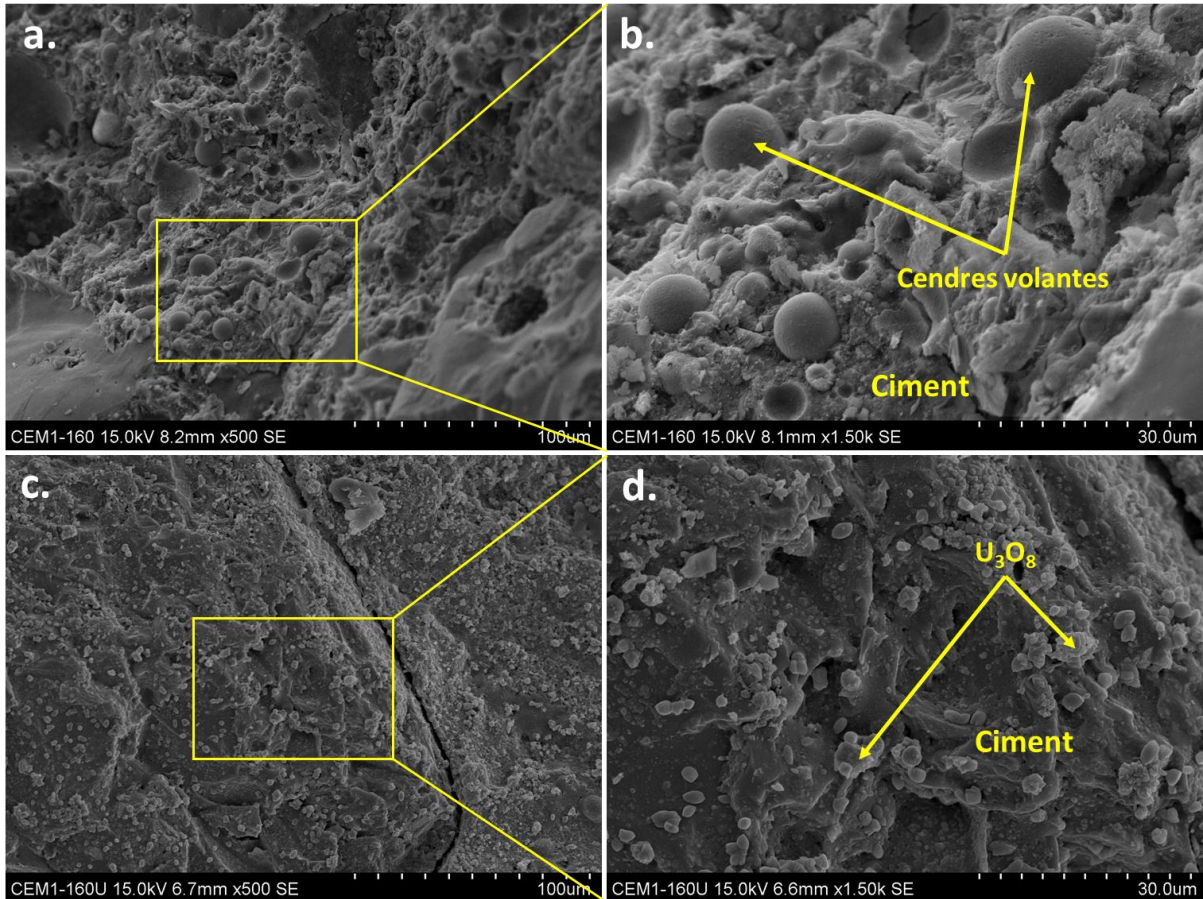


Figure 85 : Photographies MEB de surface de fracture de mortiers avec substitution du sable « 80+160µm » (a et b: échantillon de mortier aux cendres volantes ; c et d: échantillon de mortier avec U_3O_8)

L'analyse de la surface de fracture dans le cas des cendres volantes (Figure 85 a et b) montre une décohésion importante entre les particules de cendres volantes et la pâte de ciment, à la suite de l'essai de compression.

L'augmentation de la quantité d' U_3O_8 (par rapport au mortier où il est incorporé en supplément) montre une décohésion à l'interface pâte de ciment- U_3O_8 . En effet, des particules entières sont alors présentes, sans présenter de cohésion avec la pâte de ciment (Figure 85 – c et d).

III.2.b.ii Sur surface polie

Comme précédemment, l'analyse des échantillons a été conduite sur surface polie. La Figure 86 montre une répartition homogène des cendres volantes (Al) dans la pâte de ciment dans l'échantillons 80+160 µm en cendres volantes. Des grains de ciment anhydre sont également présents (concentration plus élevée en Ca).

Chapitre IV :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

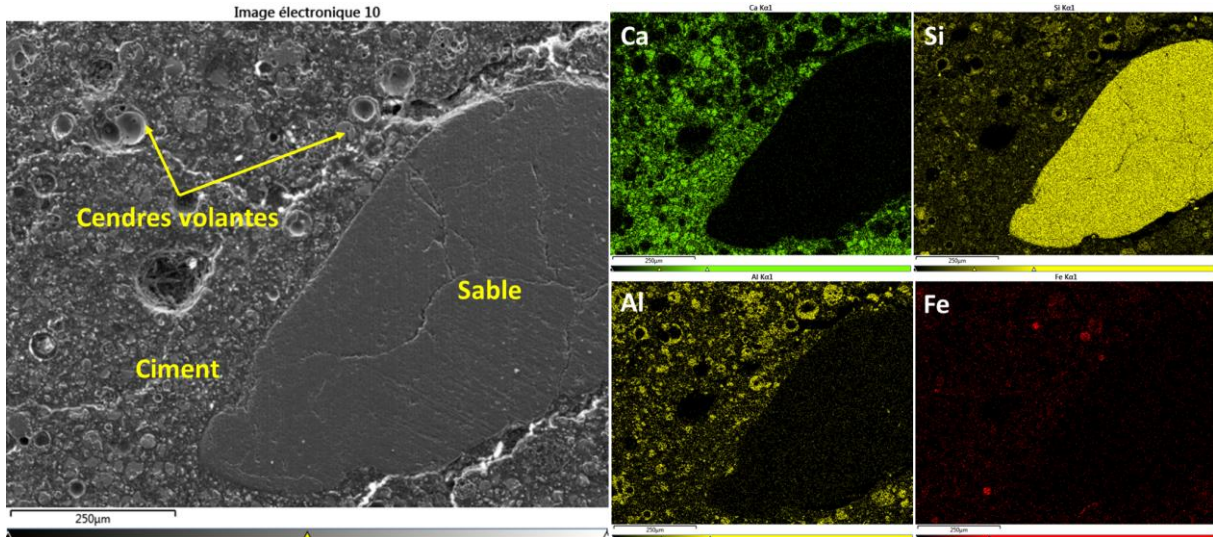


Figure 86 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Energie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sur du mortier – 80+160 µm en cendres volantes

Les mêmes observations sont faites dans la formulation 80+160 µm avec U_3O_8 (Figure 87). Seule la présence d'une plus grande quantité d'uranium est notée, avec l'observation de zones où l'uranium appauvri est aggloméré, sous forme de granulats, mais ceux-ci sont répartis de façon homogène dans le mortier.

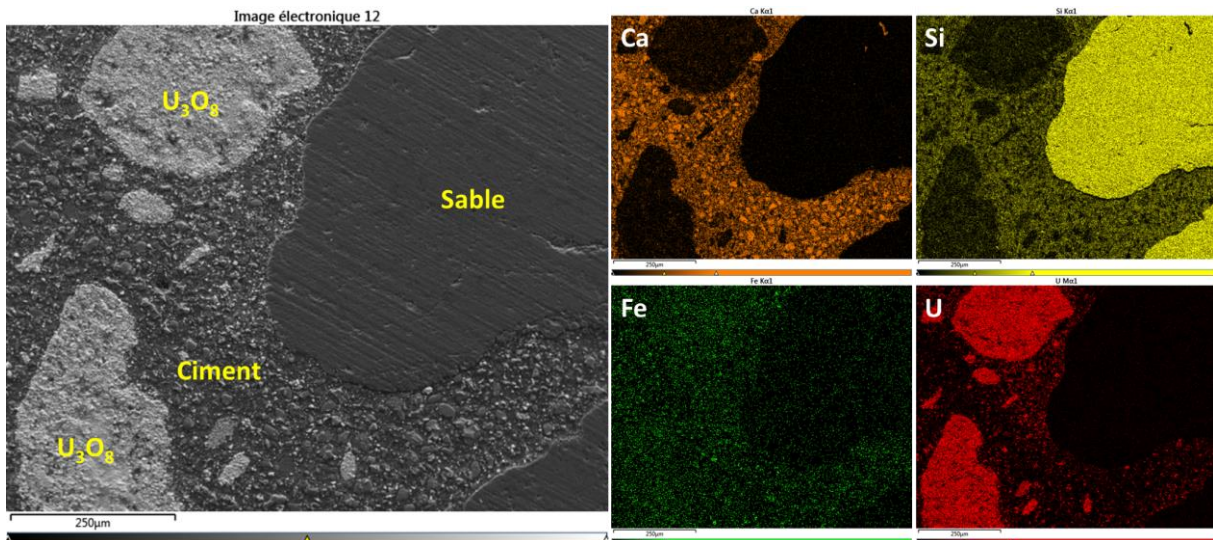


Figure 87 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Energie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sur du mortier – 80+160 µm en U_3O_8 (42% U_3O_8 en masse de la matrice totale)

Des clichés MEB utilisant le détecteur d'électrons rétrodiffusés ont été également effectués, ce qui permet de différencier les éléments chimiques présents par leur niveau de gris. Les

photographies à différentes échelles montrent que l'uranium est réparti de manière homogène dans la pâte de ciment sous deux formes, particules ou agrégats.

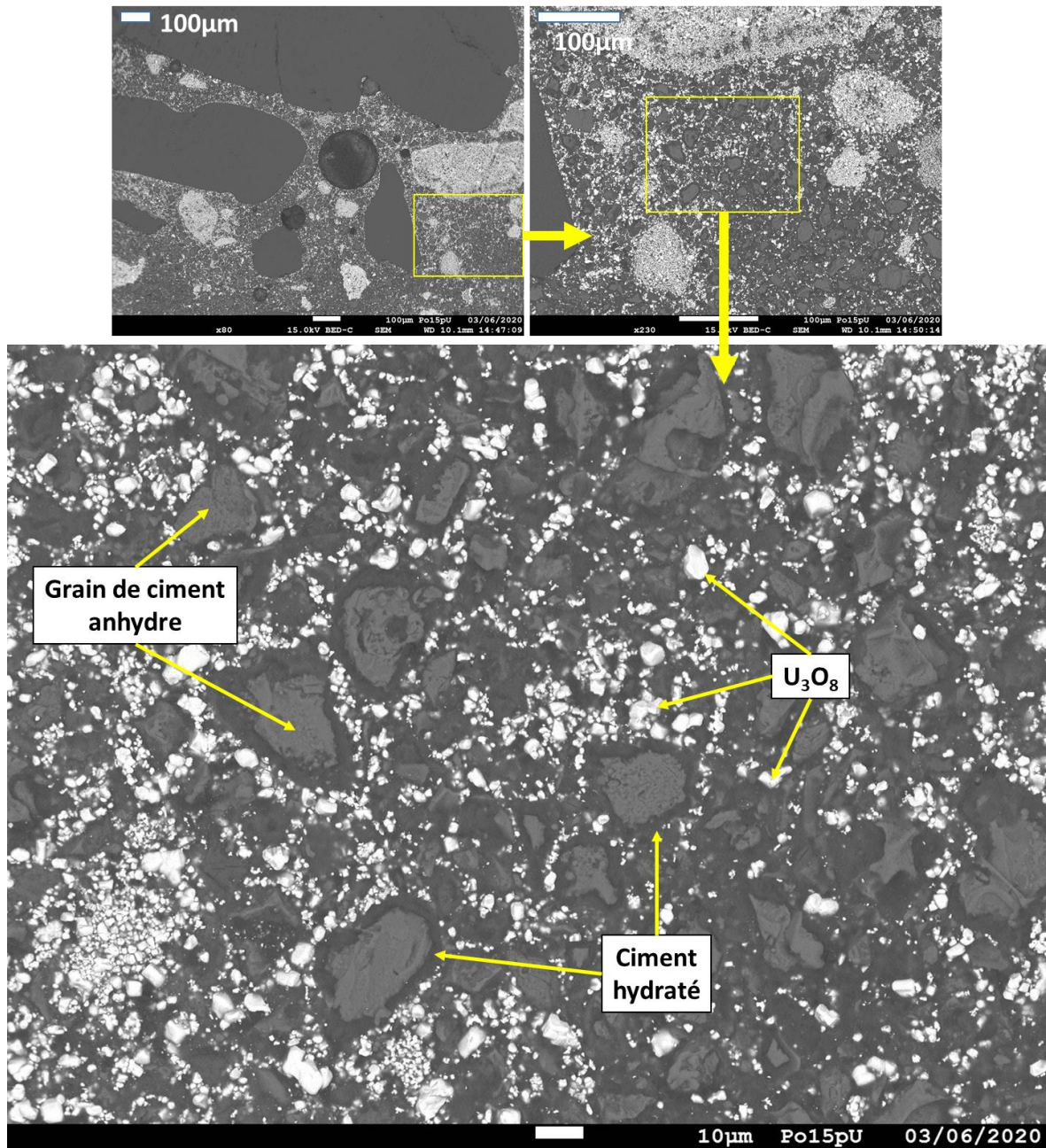


Figure 88 : Photographies MEB par électron rétrodiffusés à différentes échelles d'une surface polie du mortier avec substitution du sable « 80+160µm » avec U₃O₈

Comparativement à la formulation avec 12,5% en masse d'U₃O₈ (effet filler), les amas (agrégats) de particules d'U₃O₈ semblent être plus nombreuses et de plus grande taille, quand le pourcentage d'U₃O₈ augmente (passage de la Figure 84 à la Figure 87). L'apparition de ces amas peut être également dû à un malaxage inhomogène. Les informations tirées des cartographies élémentaires ne permettent pas de déterminer si U₃O₈ est réactif dans la matrice au ciment Portland.

IV. Performances en blindage des mortiers d'U₃O₈ au ciment Portland

Les propriétés de blindage des formulations retenues (Tableau 42) avec U₃O₈, en supplément ou en substitution volumique du sable, ont été comparées aux propriétés du mortier de référence (CEM I E/C=0.41, S/C= 3 et 3% de superplastifiant). Ces propriétés de blindage ont été simulées en utilisant les compositions massiques respectives des mortiers et le logiciel WinXCOM. La méthode de calcul des paramètres utiles pour évaluer les performances de blindage (HVL et TVL) est décrite dans le chapitre II.

Pour l'ensemble des mortiers, le calcul de HVL et TVL nécessite de connaître la masse volumique des mortiers. Bien que ne tenant pas compte des vides (qui ne contribuent pas au blindage), la masse volumique absolue a été calculée en utilisant les masses volumiques et les proportions des différents composants des mortiers (formulations utilisées). Une masse volumique apparente approchée a également été calculée, en intégrant 10 ou 20% de porosité (*i.e.* de vides) dans le calcul de la masse volumique à partir des proportions et masses volumiques absolues des composants des mortiers. Une quatrième méthode a permis de calculer la masse volumique apparente réelle à partir des masses et des volumes des éprouvettes prismatiques (13*13*52mm³). L'ensemble des valeurs de la masse volumique des mortiers, obtenue par ces quatre méthodes de calcul, est résumé dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Récapitulatif des différentes masses volumiques des mortiers utilisées pour le calcul de HVL et TVL

Noms	% massique en U ₃ O ₈ / total	Masse volumique absolue sans prise en compte de la porosité (g.cm ⁻³)	Masse volumique absolue avec 10% de porosité (g.cm ⁻³)	Masse volumique absolue avec 20% de porosité (g.cm ⁻³)	Masse volumique apparente mesurée (g.cm ⁻³)
CEM I Référence	0	2,357	2,121	1,886	2,324
CEM I 63% U ₃ O ₈ /Ciment	12,5	2,550	2,318	2,125	2,451
CEM I 80µm – U ₃ O ₈	24,5	2,790	2,536	2,325	2,706
CEM I 80+160µm – U ₃ O ₈	42	3,280	2,982	2,730	3,073

La Figure 89 présente les valeurs de couche de demi-atténuation HVL pour les mortiers avec et sans U₃O₈, en fonction de leur masse volumique. La valeur de HVL augmente avec

l'augmentation de l'énergie du rayonnement. Les valeurs de la couche d'atténuation au dixième TVL est présentée à la Figure 90.

Les graphiques montrent que l'ajout d' U_3O_8 diminue les valeurs de HVL et TVL, du fait de son numéro atomique élevé et de sa densité élevée. Les résultats (Figure 89 et Figure 90) montrent également que plus le pourcentage massique en U_3O_8 dans la matrice totale est important, plus les valeurs de TVL et HVL diminuent.

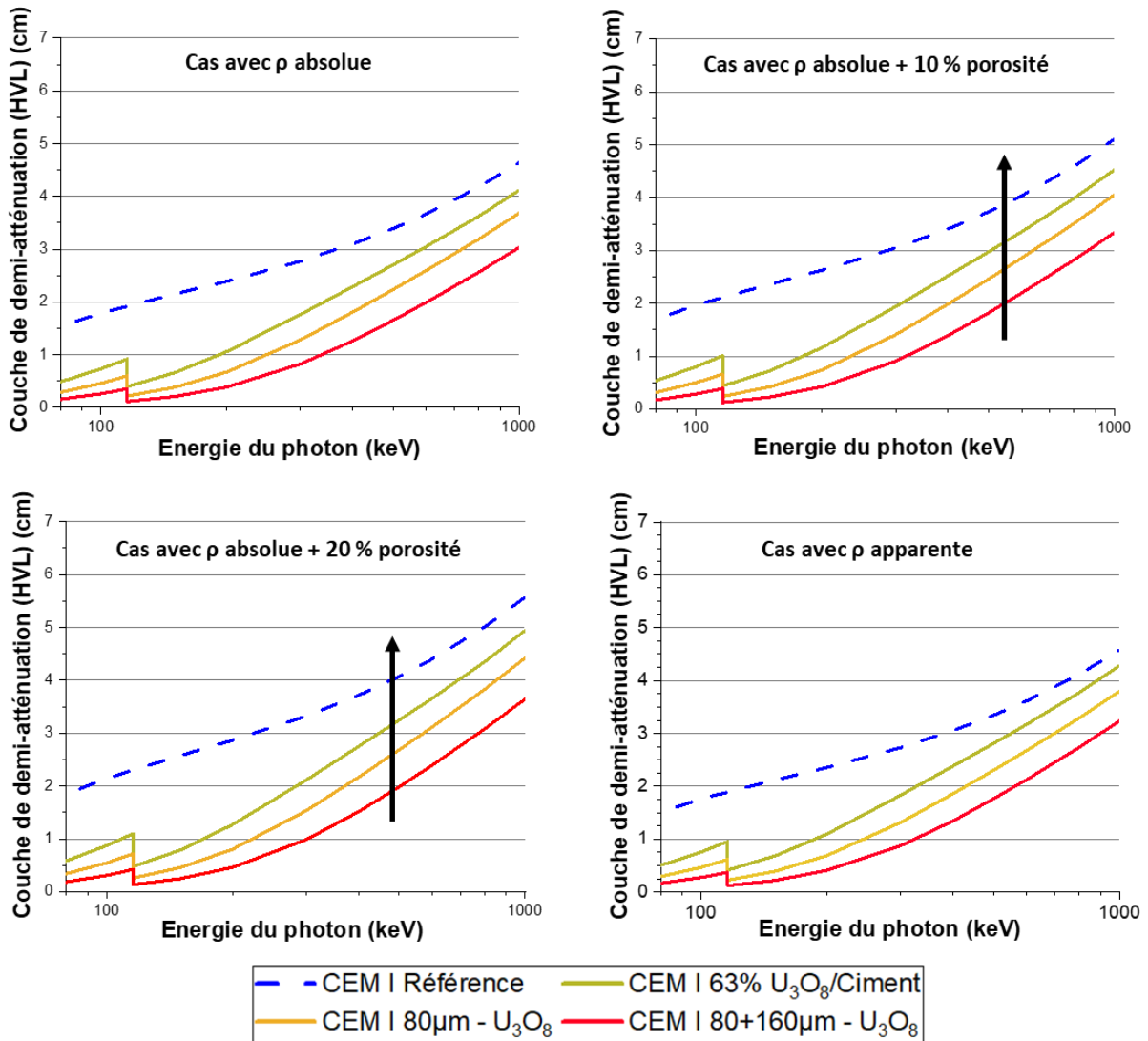


Figure 89 : Evolution de la couche de demi-atténuation HVL des mortiers avec et sans U_3O_8 en fonction de l'énergie du photon (entre 80 et 1000 keV) et de la masse volumique utilisée dans les calculs

Comme attendu, du fait que les vides ne contribuent pas au blindage, les résultats d'épaisseur de demi-atténuation et d'atténuation au dixième obtenus avec la masse volumique apparente sont supérieurs à ceux obtenus avec la masse volumique absolue. Pour la même raison, dit

autrement, plus la porosité du mortier sera faible, plus les propriétés de blindage seront importantes, se traduisant alors par des valeurs de HVL et TVL plus faibles.

La Figure 89 et la Figure 90 montrent que les valeurs de HVL et TVL les plus basses sont obtenues avec le mortier possédant la plus grande quantité d' U_3O_8 , c'est-à-dire le mortier 80+160 μm en U_3O_8 .

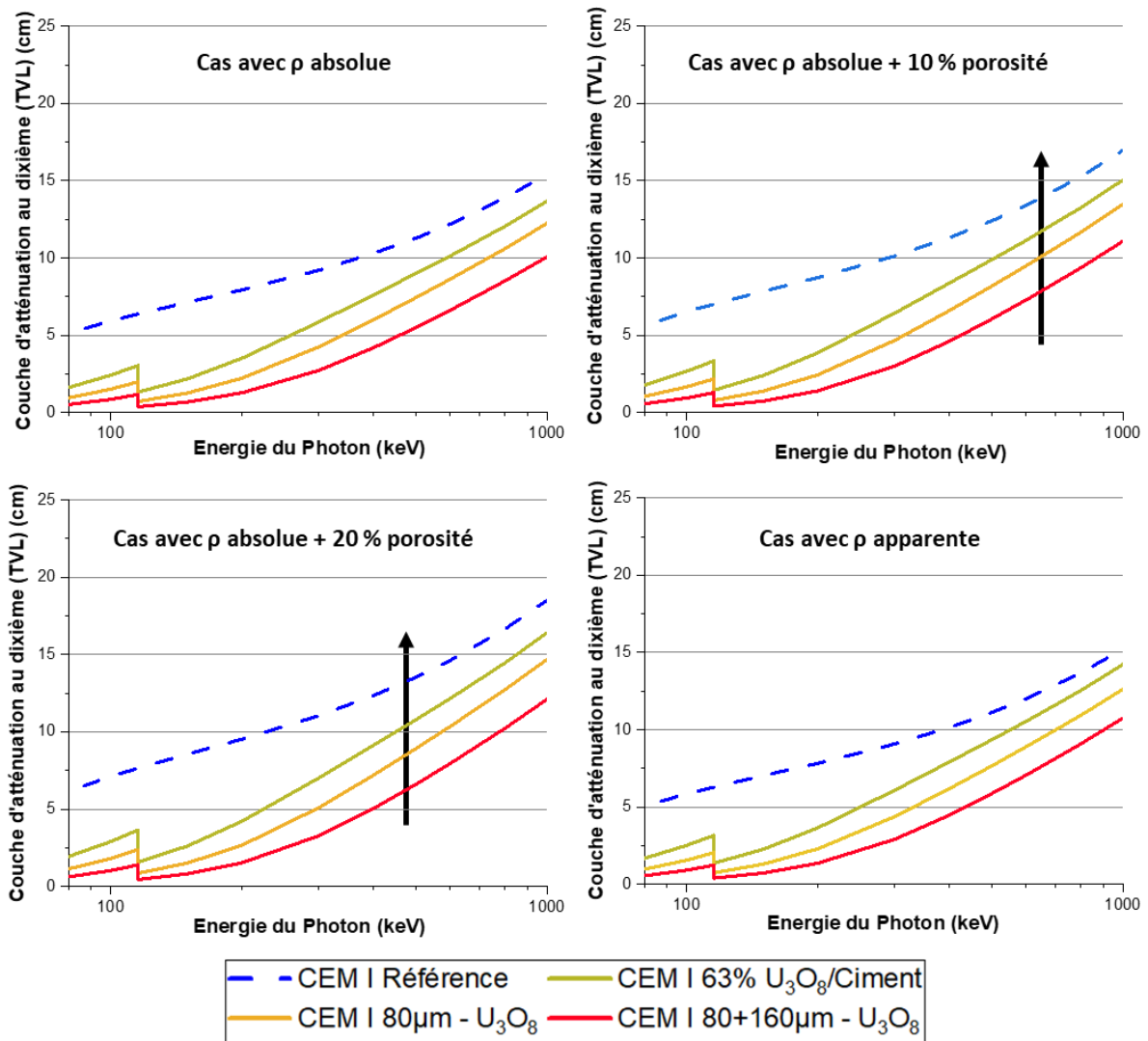


Figure 90 : Evolution de la couche d'atténuation au dixième des mortiers avec et sans U_3O_8 en fonction de l'énergie du photon (entre 80 et 1000 keV) et de la masse volumique utilisée dans les calculs

En utilisant les données de HVL obtenues à partir de la masse volumique apparente mesurée, et une énergie de 1000 keV (Figure 89, en bas à droite), la valeur de HVL diminue de 4,6 cm pour le mortier de référence à 3,2 cm pour le mortier 80+160 μm en U_3O_8 (42% U_3O_8 de la

matrice totale). Le même constat peut être effectué avec les valeurs de TVL, la référence est caractérisée par une valeur de TVL de 15,2 cm, et le mortiers 80-160 μm en U_3O_8) par 10,8cm. Dans le cas de HVL et TVL, l'utilisation du mortiers 80+160 μm en U_3O_8 représente une diminution de 29% par rapport à la référence.

En comparant ces résultats avec ceux de Kavaz, *et al.*[8] sur des pâtes de ciment incorporant du cuivre (HVL = 1,5 cm à 300 keV avec 20% en masse de cuivre), nos épaisseurs calculées à 300 keV, sont inférieures pour les mortiers avec substitution volumique du sable (ce qui signifie un meilleur blindage). Mais pour la formulation supplémentée en uranium « effet filler » (63% U_3O_8 /Ciment), la valeur de HVL vaut 1,8 cm, cette différence provient de la matrice cimentaire utilisée, leurs travaux ont été menés sur des pâtes alors que les nôtres ont été effectués sur des mortiers.

Ces propriétés de blindages peuvent également être améliorées en utilisant du sable différent du sable normalisé. Pour cela, le sable doit posséder une composition chimique différente (éléments avec un numéro atomique supérieur au silicium $Z=14$), et une masse volumique supérieure au sable normalisé, ce qui permettra d'augmenter la masse volumique du matériau cimentaire. Ce changement de masse volumique de la matrice cimentaire influence le coefficient d'absorption linéaire μ , une masse volumique du matériau plus importante augmentera ce coefficient μ (chapitre I). Cette augmentation va permettre une diminution de HVL et TVL (chapitre II).

V. Performances en température des mortiers de blindage au ciment Portland

Afin de valider une possible utilisation dans le système NUHOMS®, les meilleures formulations de mortier au ciment Portland et à l' U_3O_8 (voir Tableau 44) ont subi le protocole de traitement thermique décrit au Chapitre II. Il s'agit du même protocole que celui utilisé pour la caractérisation thermique des matrices au ciment phospho-magnésien.

Les performances des deux types de matrices (au ciment Portland ou phospho-magnésien) sont comparées au Chapitre V. Cette partie s'intéresse donc à l'évolution de la résistance en compression à la petite échelle des mortiers (aux cendres volantes ou à l' U_3O_8), après qu'ils aient subi une des étapes du protocole thermique, puis à la comparaison des résultats de ce protocole sur des échantillons de mortiers aux cendres volantes à l'échelle normalisée (échantillons cubiques de 4 cm de côté).

Tableau 44 : Résumé des formulations de mortier avec U₃O₈ retenues pour le protocole en température

Type d'incorporation	Désignation	% massique en U ₃ O ₈ (/masse totale du mortier)	% massique en CV (/masse totale du mortier)	Masse volumique absolue (g.cm ⁻³)
Référence	Référence	0	0	2,324
En supplément	63%U ₃ O ₈	12,5	-	2,550
En supplément	15%CV	-	3,3	2.242
Par substitution du sable : 80 µm	80µm en U ₃ O ₈	24,5	-	2,790
Par substitution du sable : 80 µm	80µm en CV	-	6	non étudié
Par substitution du sable : 80+160 µm	80+160µm en U ₃ O ₈	42	-	3,280
Par substitution du sable : 80+160 µm	80+160µm en CV	-	14	2,120

V.1. Résistance des échantillons à la petite échelle

Les résultats de compression uniaxiale sont représentés à la Figure 91 pour des durées de maturation comprises entre 1 et 28 jours à 25°C. Les mortiers ont ensuite été caractérisés après 28 jours supplémentaires à 107°C pour une 2^e série d'échantillons. Une 3^e série d'échantillons a subi en plus 40 heures à 232°C. Le protocole thermique suivi est rappelé sur la figure (courbe en trait rouge continu). Le traitement thermique se traduit par une diminution des performances mécaniques pour l'ensemble des formulations. La diminution la plus réduite entre la résistance mécanique à 28 jours et celle après 28 jours supplémentaires à 107°C est obtenue pour les formulations à 12,5 et 24,5% d'U₃O₈ (/masse totale du mortier), soient les échantillons supplémentés en U₃O₈ et ceux contenant U₃O₈ en substitution du sable 80 µm, avec une diminution respective de 12,9% et 11,2%.

La plus forte chute entre la résistance mécanique à 28 jours et la résistance après 28 jours supplémentaires à 107°C est obtenue pour les formulations à 14% en cendres volantes et 42% d'U₃O₈ (U₃O₈ en substitution du sable 80+160µm), avec respectivement une diminution de 26,7% et 26,6%. Malgré ces diminutions de performances mécaniques, à l'issue du protocole complet en température, l'ensemble des résistances en compression est supérieur à la limite de

31 MPa fixée. Ainsi, du point de vue de la tenue en température, l'ensemble de ces mortiers peut être utilisé dans les systèmes NUHOMS®.

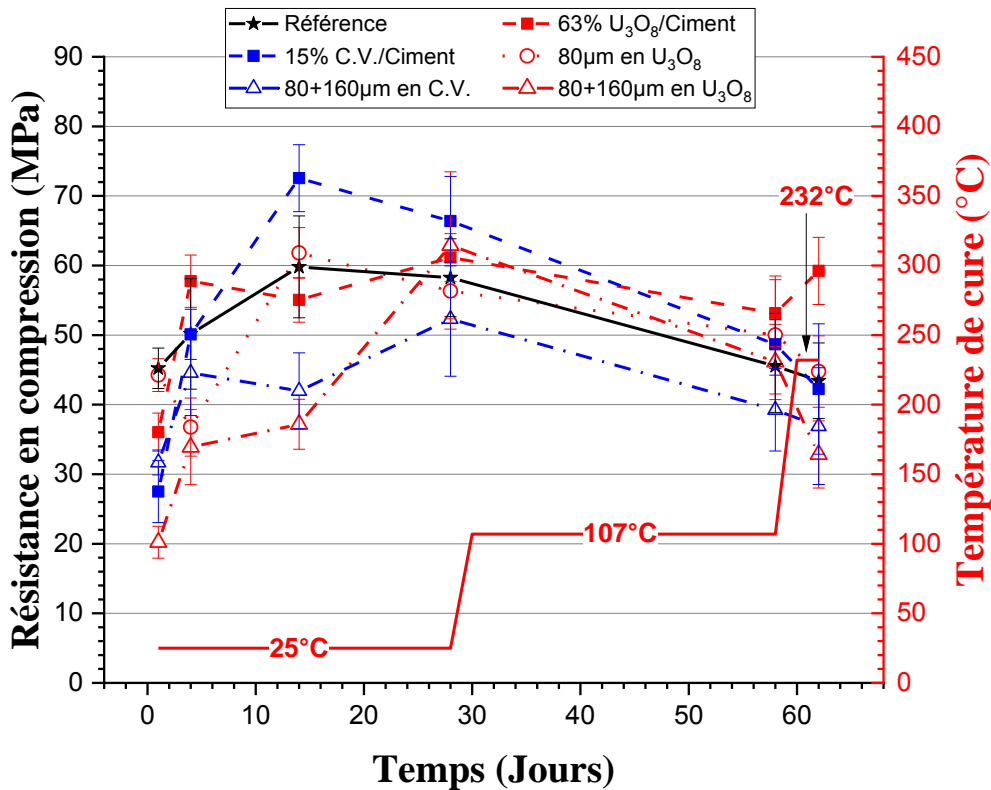


Figure 91 : Comparaison de l'évolution de la résistance en compression lors du protocole NUHOMS® dans le cas des mortiers avec U₃O₈ (en rouge) et des mortiers aux cendres volantes (en bleu) à la petite échelle.

Par ailleurs, l'ensemble des échantillons a été pesé à chaque étape du protocole en température (Figure 92). Les échantillons de mortiers avec U₃O₈ ont subi une perte de masse comprise entre 3,5% et 4,0% lors du chauffage à 107°C, et entre 4,0% et 5,75% après chauffage à 232°C. Pour les échantillons aux cendres volantes, les pertes de masse sont plus importantes : à 107°C, les pertes de masse sont comprises entre 4,25% et 5%, et à 232°C, elles sont comprises entre 5,0% et 6,0%.

Ces pertes de masses sont attribuées au départ de l'eau capillaire (non liée) présente dans les pores ouverts du matériau après le chauffage à 107°C, et à 232°C, à la décomposition du gel de C-S-H [138][25]. Cette décomposition est responsable de la diminution des performances mécaniques en compression.

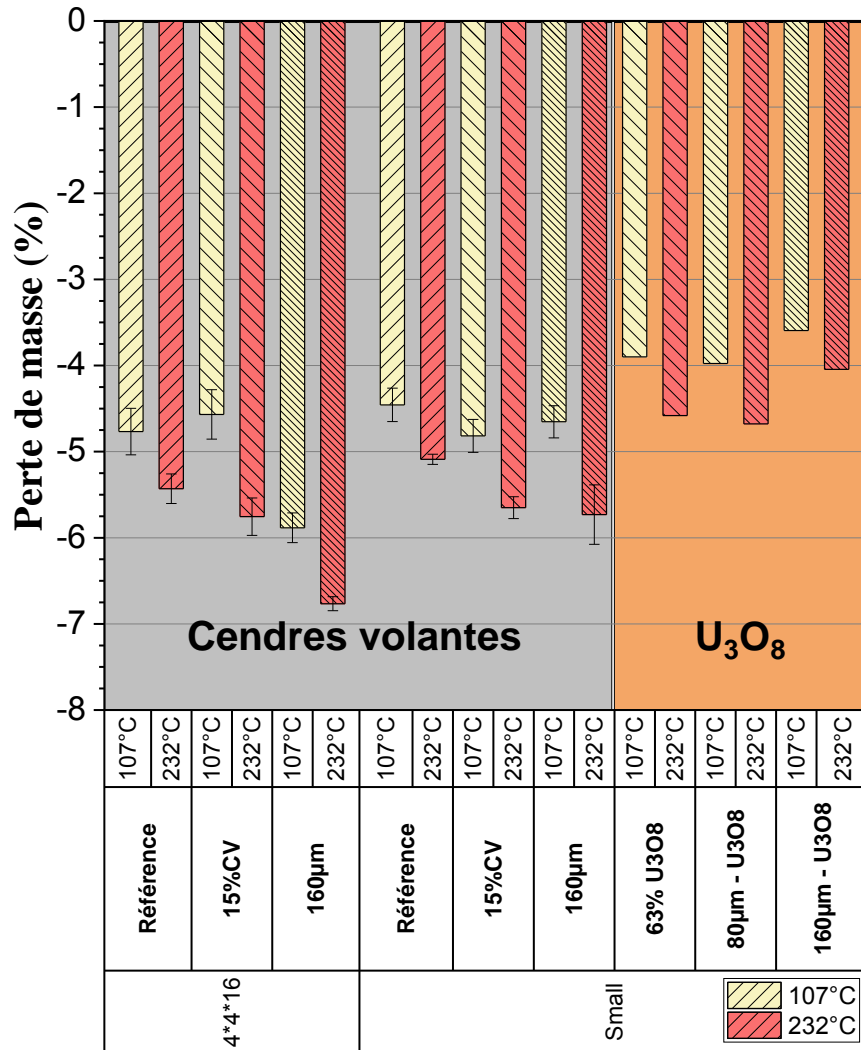


Figure 92 : Evolution des pertes de masse au cours du protocole NUHOMS® pour des échantillons de tailles différentes

V.2. Comparaison inter-échelle dans le cas des cendres volantes

Afin de valider l'ampleur de la diminution des performances mécaniques à une plus grande échelle, le protocole a été appliqué à des échantillons 29 fois plus volumineux que les échantillons de la petite échelle, *i.e.* sur éprouvettes prismatiques normalisées de 4*4*16cm³.

Pour des raisons de radioprotection, à cette échelle, seules les formulations aux cendres volantes ont pu être testées. Les résultats sont présentés à la Figure 93.

Ils montrent qu'à l'issue des 28 jours à 25°C suivis de 28 jours supplémentaires à 107°C, l'ensemble des échantillons massifs possède des résistances mécaniques supérieures à celles obtenues après seulement 28 jours à 25°C (Tableau 45).

Chapitre IV :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

Tableau 45 : Comparaison inter-échelle des résultats de résistance en compression f_c des mortiers aux cendres volantes à l'issue du protocole en température

Types d'échantillons		Formulations					
		Référence		15%CV/Ciment		80+160 μ m en CV	
		Cubes de 4cm	Cylindres miniatures	Cubes de 4cm	Cylindres miniatures	Cubes de 4cm	Cylindres miniatures
Résistance en compression f_c (Mpa)	28 jours à 25°C	58,1 $\pm 2,7$	58,2 $\pm 5,6$	59,5 $\pm 2,0$	66,4 $\pm 6,4$	51,2 $\pm 6,3$	52,9 $\pm 8,2$
	28 jours à 25°C + 28 jours à 107°C	65,5 $\pm 4,5$	45,6 $\pm 6,7$	77,6 $\pm 6,1$	48,7 $\pm 4,4$	67,8 $\pm 6,2$	39,2 $\pm 5,9$
	28 jours à 25°C + 28 jours à 107°C + 40 heures à 232°C	66,4 $\pm 2,2$	43,4 $\pm 5,4$	69,7 $\pm 3,2$	42,3 $\pm 9,4$	64,7 $\pm 5,4$	36,9 $\pm 8,4$
Différence de f_c en MPa et en %	25°C-107°C	+7,4 +12,7%	-12,6 -21,6%	+18,1 +30,4%	-17,7 -26,7%	+16,6 +32,4%	-13,7 -25,9%
	25°C-232°C	+8,3 +14,3%	-14,8 -25,4%	+10,2 +17,1%	-24,1 -36,3%	+13,5 +26,4%	-16 -30,2%
	107°C-232°C	+0,9 +1,4%	-2,2 -4,8%	-7,9 -10,2%	-6,4 -13,1%	-3,1 -4,6%	-2,3 -5,9%

Ainsi, les échantillons miniatures présentent une résistance en compression comprise entre 35 et 45 MPa après le protocole en température, alors que pour les échantillons plus volumineux, elle est comprise entre 64 et 70 MPa.

Cette différence montre qu'il existe un lien entre la résistance en compression en température et le volume des échantillons. Cette différence de volume se traduit par des phénomènes physico-chimiques différents à l'intérieur des matériaux.

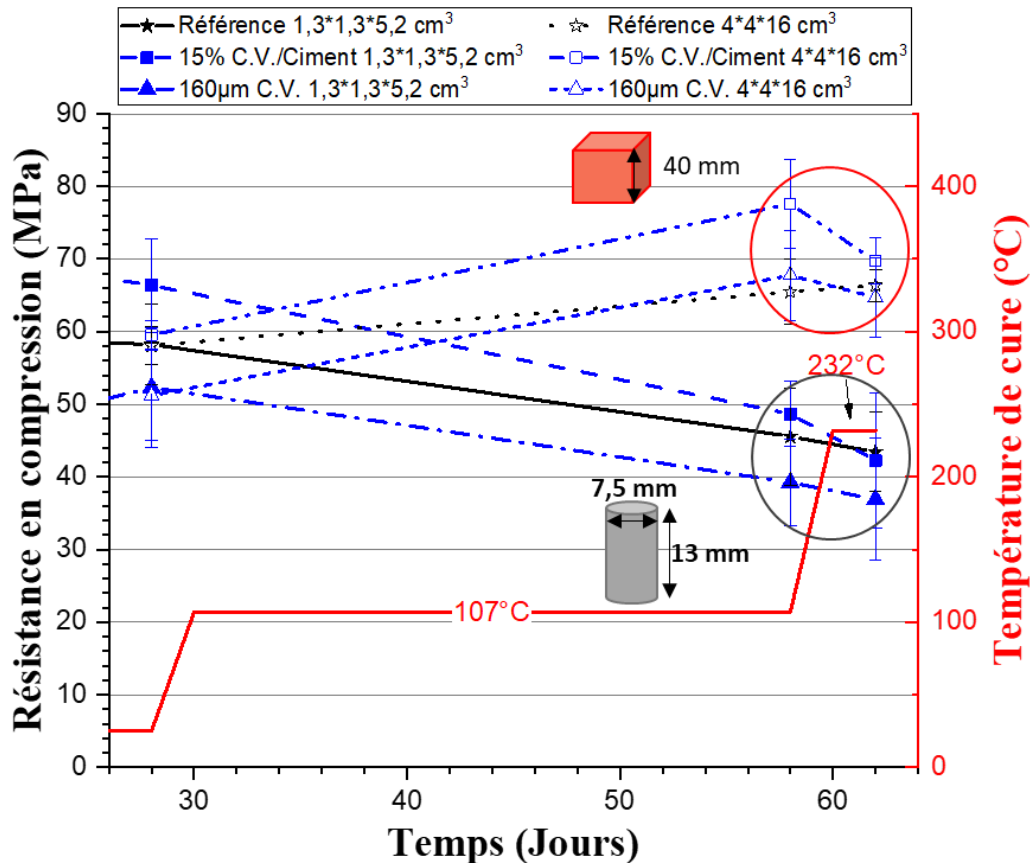


Figure 93 : Comparaison des résultats de résistance en compression lors du protocole NUHOMS® selon la taille des échantillons de mortier aux cendres volantes

- **Gradient de température selon la taille des échantillons :**

Comparons les échantillons de volume différent (miniatures ou normalisés) pour la même formulation. A formulation donnée, la capacité calorifique est alors identique. En se basant sur les travaux de Le *et al.*[139], lors de l'application d'une source de chaleur à un matériau cimentaire, un gradient de température est créé. Ce gradient n'a pas la même distribution selon le volume de matière considéré. Ainsi, il est à l'origine de phénomènes physico-chimiques d'amplitude différente.

Il est possible de tracer le profil d'évolution de la température en fonction de la taille des échantillons (Figure 94). Ce calcul a été fait (Figure 94 - à gauche) pour un volume donné (cube de 20mm de côté), et pour un volume 27 fois plus petit (Figure 94 - à droite), avec une conductivité thermique typique des matériaux cimentaires au ciment Portland ($1,75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [140]). Cette simulation montre l'impact de la diminution d'échelle des échantillons sur le gradient de température en leur sein. La Figure 94 - gauche illustre l'évolution de la température dans l'échantillon lors sa mise en chauffe de 107°C à 232°C

(température à cœur de 107°C). La Figure 94 – droite montre le phénomène à plus petite échelle, pour lequel la température atteinte par le matériau est plus élevée (190°C).

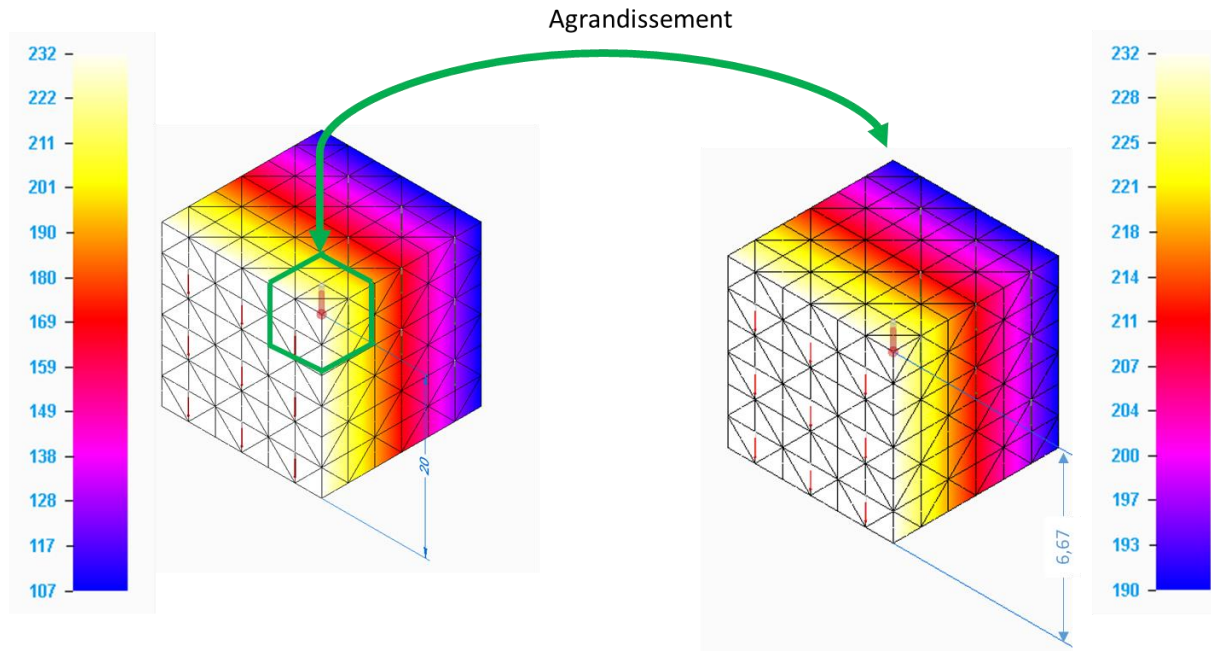


Figure 94 : Gradient de température à un instant t à l'intérieur des matériaux selon leur dimension, simulé à l'aide de Solid Edge®. À gauche : cube de 20 mm de côté et à droite : volume 27 fois plus petit. La face extérieure chauffée est en blanc (à gauche), et le gradient progresse vers le cœur (couleur bleue sur la droite).

Ce profil de température simplifié montre également que la température atteinte à cœur du matériau miniature est supérieure à la température à cœur dans le matériau massif au même instant. Ce gradient de température évolue avec le temps, pour atteindre une température uniforme dans les deux échantillons d'échelles différentes.

Cependant, le temps nécessaire à l'établissement de ce régime stationnaire est différent selon la taille des échantillons. Les échantillons miniatures atteindront ainsi plus rapidement ce régime que les échantillons massifs. Ce phénomène a pu être montré dans la thèse de Le [138]. En effet, il a mesuré l'évolution de la température d'un béton soumis à une source de chaleur avec différentes sondes de température plus ou moins éloignées de la surface. Ainsi, la température externe est atteinte à cœur en dernier. Par exemple, à une température de 300°C pour des cylindres de 10 cm de diamètre, la surface des échantillons atteint cette température en quelques minutes ; pour le centre de l'échantillon, il faut une heure environ.

- **Explication de la différence de résistance en compression : phénomènes se déroulant à 107°C et 232°C**

Dans les échantillons miniatures, la mise en chauffe (à 107°C) accélère l'hydratation du ciment, ce qui améliore généralement les propriétés mécaniques. Toutefois, lors de l'étape de refroidissement préalable au test mécanique, chaque échantillon subit une contraction qui le met en traction et tend à le fissurer. Ce phénomène est probablement responsable de la diminution des performances mécaniques en compression.

Pour les échantillons volumineux, des phénomènes similaires ont lieu lors de l'instauration du régime stationnaire (107°C). Ainsi, les surfaces de l'échantillon subissent les plus fortes variations de températures, ce qui, comme dans le cas des échantillons miniatures, entraîne de départ de l'eau libre au chauffage et génère des fissures au moment du refroidissement. Du fait du volume de matériau, les fissures représentent une densité par unité de volume moins grande que pour les échantillons miniatures et sont moins dommageables à la résistance en compression mesurée après refroidissement. En complément, le chauffage ne permet pas d'évacuer autant d'eau que dans les échantillons miniatures, tout en accélérant l'hydratation du ciment Portland.

Des observations similaires ont été effectuées par Zemri et Bouiadjra [141]. Leurs résultats montrent une augmentation de la résistance résiduelle en compression jusqu'à 160°C, suivie d'une diminution suite à un chauffage à 300°C. D'autres travaux montrent les mêmes influences de la température [142][143].

A 232°C, l'ensemble des échantillons présente une perte de masse plus importante que lors des précédentes échéances du protocole thermique (Figure 92). Cette perte de masse est associée à la décomposition des hydrates du ciment Portland, qui lui assurent sa résistance mécanique. Ce phénomène explique la diminution observée des performances mécaniques.

VI. Mise au point de mortiers de blindage avec granules d' U_3O_8

Afin d'augmenter la quantité en U_3O_8 introduite au-delà de la substitution des classes granulaires les plus fines du squelette granulaire du mortier, et augmenter ainsi les propriétés de blindage, la substitution partielle de plus grandes classes granulométriques a été envisagée. Le maintien d'une résistance en compression élevée nécessite des granules à base d' U_3O_8 ayant une bonne résistance mécanique, et ne nécessitant pas de processus de mise en œuvre coûteux.

Pour cela, une méthode de granulation humide de granules, à froid, a été utilisée. Pour assurer une résistance mécanique minimale aux granules à base d' U_3O_8 , une phase liante (du ciment Portland pur) a été mélangée à l' U_3O_8 et à l'eau. La méthode utilisée est décrite dans l'Annexe II-6.

VI.1. Paramètres influençant la distribution granulométrique des granules

Deux nombreux paramètres influencent la croissance des granules, et donc leur distribution granulométrique. Les paramètres investigués ici sont les suivants :

- Le rapport massique Eau sur Poudre (E/P), dont la valeur varie entre 0,20 et 0,24 ;
- Le rapport massique cendres volantes-sur-ciment (CV/C), compris entre 0,5 et 2 ;
- Le temps de malaxage à vitesse constante de 30 tr/min. Ce temps est compris entre 5 minutes et 2 heures.

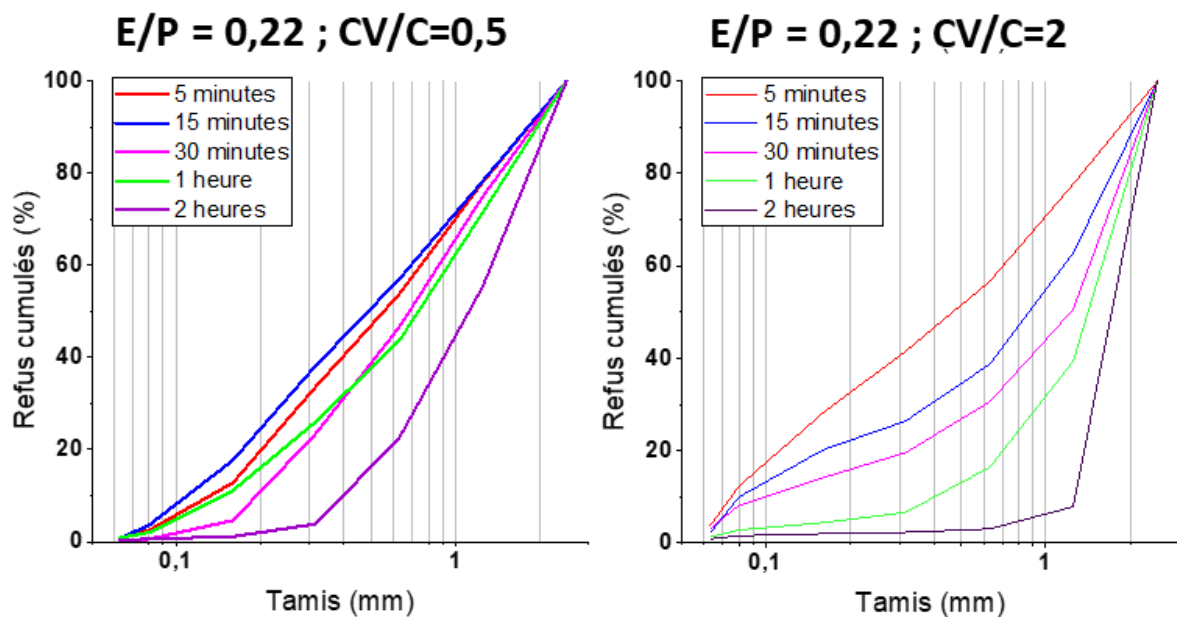


Figure 95 : Evolution des courbes granulométriques en fonction du temps pour deux formulations données

Les compositions étudiées sont données dans le Tableau 46. Ces compositions sont au nombre de 9, ce qui représente un total de 45 synthèses, du fait des différents temps de malaxage (5, 15, 30 minutes, 1 et 2 heures).

Les courbes granulométriques (Figure 95) montrent une augmentation de la valeur de d_{50} avec le temps de malaxage. Cependant, pour les formulations avec peu de ciment et peu d'eau, une diminution du d_{50} est observée avec l'augmentation du temps de malaxage. Ceci est attribué à

Chapitre IV :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

l'abrasion des granules entre elles dans le tambour rotatif, qui est favorisée par le fait que ces granules possèdent des propriétés mécaniques faibles.

Ainsi, il est possible de synthétiser des granules de granulométrie contrôlée, en faisant varier les paramètres précédemment cités.

Tableau 46 : Composition massique des formulation de granules étudiées

Rapport massique CV/C	Rapport massique E/P	Masse de ciment (g)	Masse de CV (g)	Masse d'eau (g)
0,5	0,20	10,0	5,0	3,0
	0,22	10,0	5,0	3,3
	0,24	10,0	5,0	3,6
1	0,20	7,5	7,5	3,0
	0,22	7,5	7,5	3,3
	0,24	7,5	7,5	3,6
2	0,20	5,0	10,0	3,0
	0,22	5,0	10,0	3,3
	0,24	5,0	10,0	3,6

VI.2. Caractérisation mécanique des granules seules

Les granules découlant des formulations précédentes ont été caractérisées mécaniquement à 28 jours par un essai de compression uniaxiale, sur un lot de 10 granules. Au préalable, les dimensions de chaque granule sont mesurées suivant 3 directions. La moyenne des dimensions est prise comme égale au diamètre moyen d de la particule, ce qui permet de déduire la force appliquée par unité de surface (contrainte) en MPa (comme le rapport entre la force appliquée et l'aire πr^2).

L'ensemble des granules testées proviennent d'un temps de malaxage de 2 heures, sauf dans le cas de la formulation E/P = 0,24 et CV/C = 0,5, où il s'agit d'un temps de 30 minutes. En effet, au-delà de cette durée, il y a coalescence des granules et la formation d'une pâte

Les résultats donnant la contrainte maximale appliquée sont présentées dans la Figure 96. La valeur la plus élevée est atteinte avec la formulation E/P = 0,22 et CV/C = 0,5. En diminuant la quantité de ciment (CV/C plus élevés), on observe la diminution des performances mécaniques.

La quantité d'eau joue un rôle important également, celle-ci doit être suffisante pour former les granules et participer à l'hydratation du ciment, les résultats avec un E/P de 0,22 et 0,24 sont du même ordre. La formulation E/P=0,22 et CV/C = 0,5 a donc été retenue du fait ses performances mécaniques, afin d'être transposée aux granules avec de l' U_3O_8 .

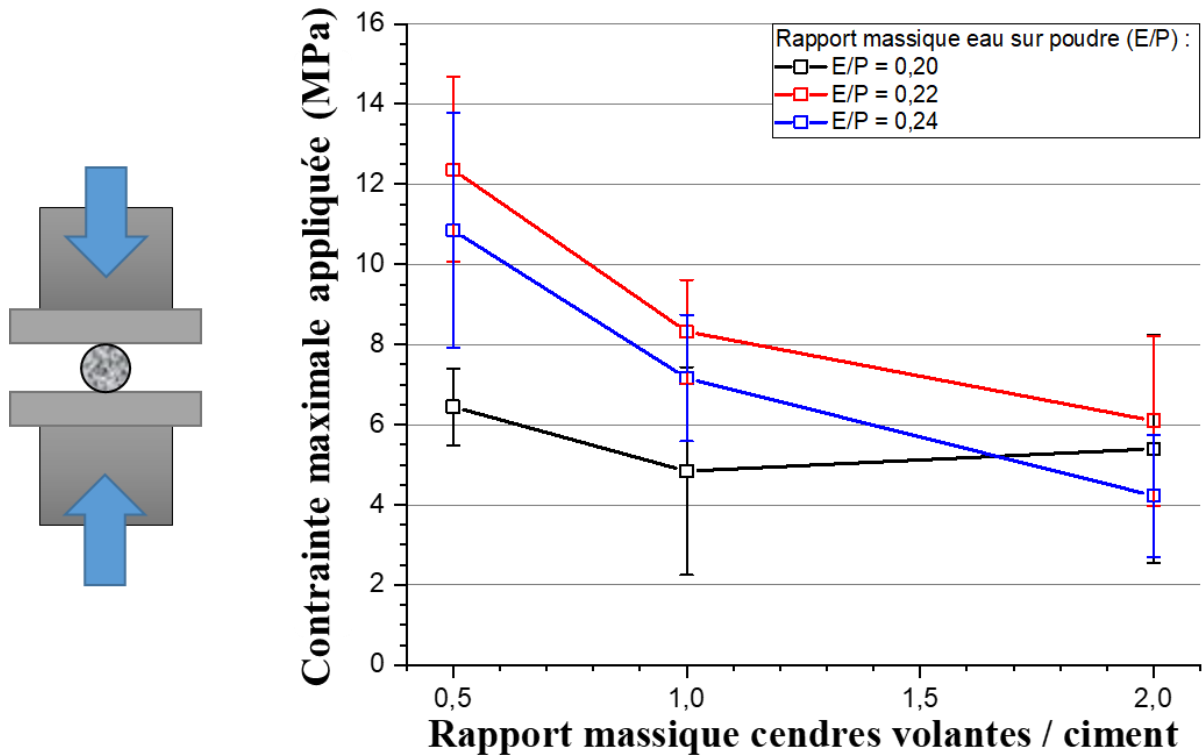


Figure 96 : Gauche : Représentation schématique de l'essai de compression réalisé ; Droite : Evolution de la contrainte maximale appliquée aux granules à 28 jours en fonction des paramètres de formulations étudiés (valeurs provenant de la moyenne de 10 granules de taille supérieure à 2,5 mm de diamètre)

VI.3. Transposition aux granules d' U_3O_8

Du fait de la masse volumique plus importante de l' U_3O_8 par rapport aux cendres volantes, la transposition se fait à volume de fines constant. La formulation avec l' U_3O_8 est donnée dans le Tableau 47.

La caractérisation de la courbe granulométrique des granules avec U_3O_8 n'a pas pu être réalisée par simple tamisage pour des raisons de sécurité et de radioprotection au laboratoire, et l'étendue granulométrique est trop importante pour être analysée par morpho-granulométrie, Cependant, les résultats visuels montrent une granulométrie hétérogène avec une dominance de granules fines. La caractérisation mécanique n'a pas pu être effectuée non plus.

Tableau 47 : Composition analogue des granules aux cendres volantes et avec U_3O_8

Rapport massique CV/C	Rapport massique U_3O_8 /C	Rapport massique E/P	Masse de ciment (g)	Masse de CV (g)	Masse en U_3O_8 (g)	Masse d'eau (g)
0,5	-	0,22	10,0	5,0	-	3,3
-	2,1	0,11	10,0	-	21,0	3,3

VI.3.a. Analyse microstructurale

VI.3.a.i Surface des granules

L'analyse de la microstructure des granules de formulation E/P=0,22 et CV/C = 0,5 a été effectuée au MEB (Figure 97 – a). La microstructure présente des jonctions inter-granulaires caractéristiques d'une coalescence d'agglomérats lors de la granulation. La surface de chaque granule analysée présente de nombreuses rugosités de surface.

Dans le cas des granules avec l' U_3O_8 , l'échantillon présente également une rugosité de surface importante. De nombreuses aiguilles caractéristiques des C-S-H sont présentes à la surface des granules. Dans ces formulations, les cendres volantes et l' U_3O_8 sont bloqués physiquement par le développement de la phase liante du ciment entre les particules initiales.

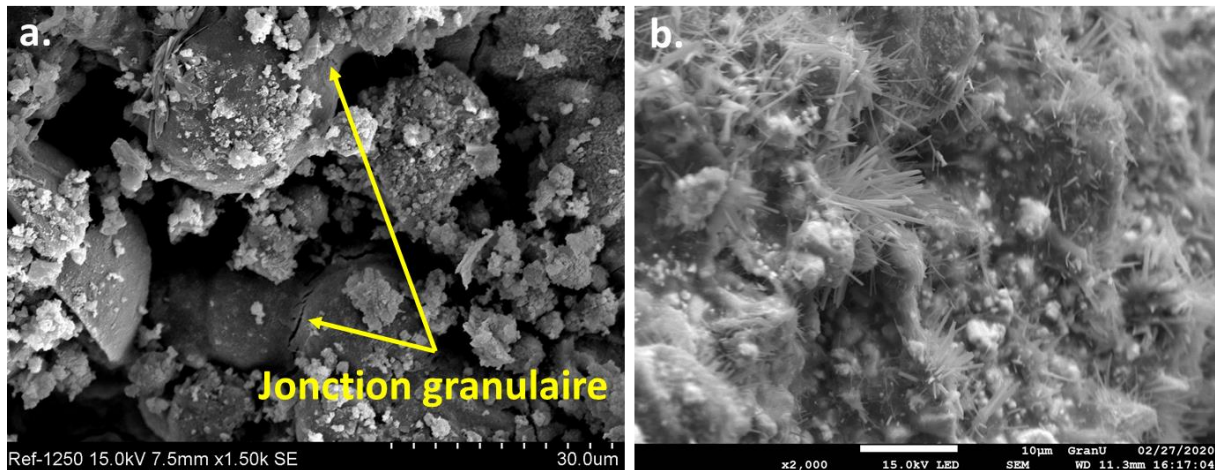


Figure 97 : Images MEB de la surface d'une granule (a :cas des granules de cendres volantes E/P=0,22 et CV/C=0,5 ; b : cas des granules avec U_3O_8 avec la formulation analogue aux cendres volantes)

VI.3.a.ii Microstructure interne des granules

La microstructure interne des granules a été déterminée. Pour cela, des granules ont préalablement été polies afin de révéler leur structure interne.

Chapitre IV :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

La Figure 98 montre les observations effectuées pour les granules aux cendres volantes. Ces dernières, caractérisées par l'aluminium Al, sont encapsulées dans la pâte de ciment Portland (caractérisé par le calcium Ca). La microstructure interne présente également de nombreuses porosités provenant de la croissance granulaire. Dans le cas des granules avec U_3O_8 (Figure 99), des observations similaires sont faites. On n'observe que la présence d'agrégats relativement homogènes, riches en U_3O_8 .

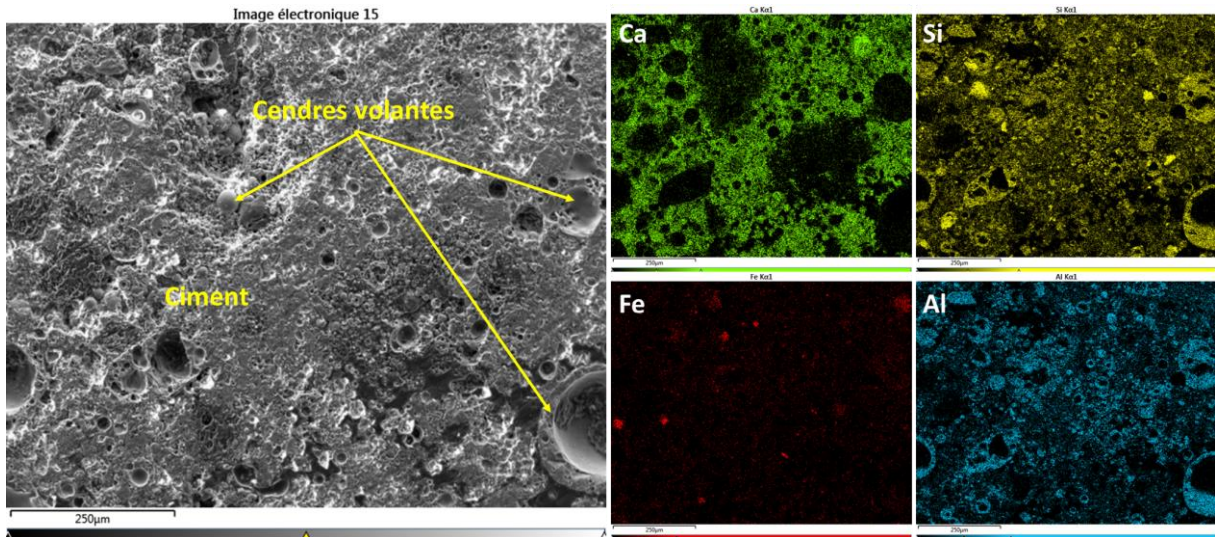


Figure 98 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Énergie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sur granules aux cendres volantes

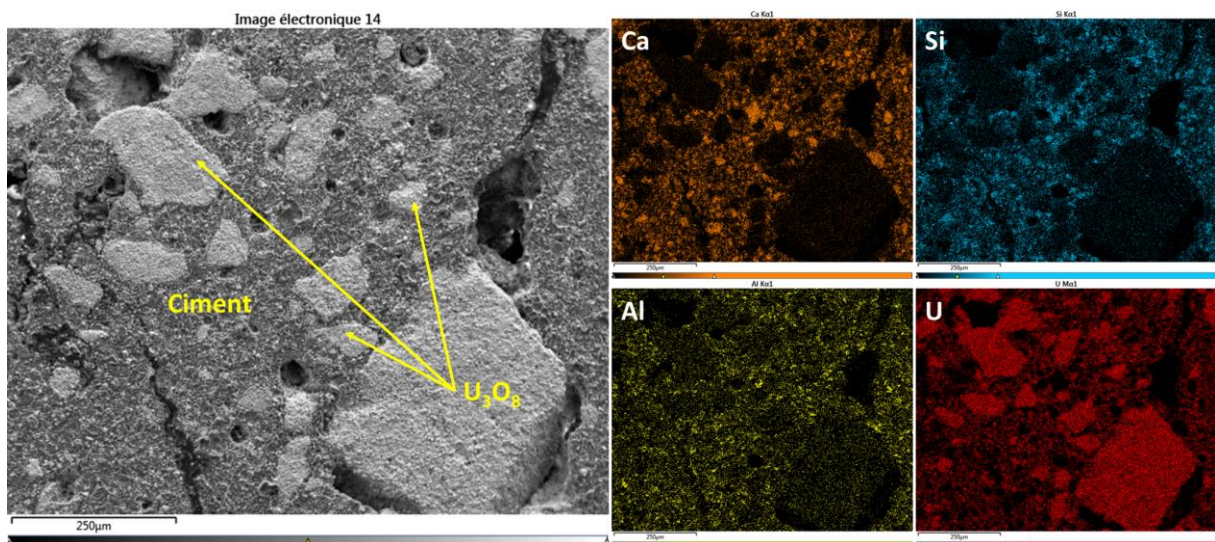


Figure 99 : Cartographies élémentaires par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie de Dispersion d'Énergie de photons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) sur granules avec U_3O_8

VI.4. Conclusions sur l'utilisation de granules

La granulation est un moyen prometteur pour l'incorporation d' U_3O_8 dans les mortiers au ciment Portland. En effet, notre étude a montré qu'il est possible de réaliser des granules et de les utiliser pour remplacer une partie des grains du sable par des granules de granulométrie identique et contrôlée.

Cependant, la résistance en compression des granules est 10 fois inférieure à celle du sable [16] (celle-ci est de l'ordre de 131 MPa pour un grain de sable siliceux). Cette différence va probablement diminuer les performances mécaniques des mortiers qui vont en résulter.

Une étude préliminaire, sur le remplacement des classes granulométriques 0,630-1,25 mm et 1,25-2,5 mm dans la formulation de référence¹⁰ par les granules aux cendres volantes optimisées¹¹ a donné une résistance en compression à 7 jours de $41,1 \pm 6,2$ MPa et de $47,0 \pm 3,1$ MPa (respectivement). A titre de comparaisons, la résistance de la matrice de référence à 4 jours est de $50,2 \pm 7,9$ MPa (essai miniature).

La classe granulométrique 0,630-1,25 mm représente environ 35% en masse du sable normalisé, alors que la classe granulométrique 1,25-2,5 mm ne représente que 19%. La proportion plus importante dans le cas de la granulométrie 0,360-1,25 mm explique la diminution plus importante de la résistance mécanique lors de son remplacement par des granules.

Par ailleurs, la fabrication des mortiers aux granules de CV ou U_3O_8 est plus difficile que celle au sable seul, du fait d'une plus mauvaise consistance. Comme on l'a vu lors de l'analyse de la microstructure des granules, elles ont une surface très rugueuse, impliquant une demande en eau plus importante.

La formulation de mortiers intégrant des granules est donc une technique intéressante, mais des études complémentaires sont nécessaires, afin d'améliorer leur ouvrabilité. Il s'agira notamment de diminuer la porosité des granules et d'augmenter leur résistance en compression.

¹⁰ La formulation de la matrice de référence est la suivante : E/C = 0,41 ; S/C = 3 et 3% de superplastifiant.

¹¹ La formulation optimisée des granules aux cendres volantes est : E/P = 0,22 et CV/C = 0,5.

VII. Conclusions sur la matrice au ciment Portland à l' U_3O_8

Cette étude a montré que l'incorporation d'uranium appauvri sous forme de poudre d' U_3O_8 est possible dans un mortier au ciment Portland, de différentes façons, bien qu'aucune réactivité chimique de l' U_3O_8 au contact du ciment Portland n'ait été mesurée par ATG-ATD ou DRX.

Tout d'abord, il est possible d'incorporer l' U_3O_8 en supplément à un mortier optimisé. Cette méthode a montré un effet filler de l' U_3O_8 , qui est atteint avec 63% U_3O_8 en masse de ciment (ce qui correspond à 12,5% en masse de la matrice totale).

La substitution volumique des parties fines du sable a également été investiguée. Cependant, plus la quantité d' U_3O_8 est grande, plus l'impact sur l'ouvrabilité l'est également. Dans ce contexte, il est malgré tout possible d'intégrer jusqu'à 42% U_3O_8 en masse de mortier, ce qui correspond à la substitution des classes granulométriques 80-160 μm et 160-315 μm (autrement appelé 80+160 μm).

Lors du traitement thermique appliqué aux formulations les plus prometteuses, nous avons montré que la résistance en compression des échantillons dépendait de leur volume. Pour les mortiers utilisant des analogues de l' U_3O_8 (cendres volantes), les échantillons les plus volumineux possèdent les performances mécaniques les plus élevées, il faut noter toutefois que dans le cas des cendres volantes celles-ci sont susceptible de réagir (réaction pouzzolanique). Mise à part, cette réactivité différente dans les mortiers, l'augmentation de volume des échantillons influence la résistance en température, ainsi cela devrait représenter un atout non négligeable lorsqu'il s'agira de transposer les formulations à l' U_3O_8 à des volumes plus importants. Les propriétés mécaniques après traitement thermiques sont supérieures à la limite de 31 MPa du protocole NUHOMS®, ces formulations pourraient donc être utilisées pour le l' de combustibles usés.

Les propriétés de blindage des mortiers augmentent avec l'augmentation de son pourcentage massique en U_3O_8 . Les meilleurs résultats sont obtenus pour le mortier avec remplacement volumique du sable par l' U_3O_8 (42% en masse d' U_3O_8 dans la matrice totale). Les valeurs de HVL et TVL sont diminuées de 29% par rapport au mortier de référence sans U_3O_8 . L'ensemble des données physiques de ces matériaux est donnée dans le Tableau 48.

Lors de l'analyse au MEB, la microstructure des mortiers à l' U_3O_8 présente une répartition homogène dans la pâte de ciment. Cependant, lors de l'augmentation de la quantité incorporée, des agrégats d' U_3O_8 se forment. Cette formation peut être lié à un malaxage inhomogène, cette

Chapitre IV :
Incorporation d'uranium appauvri dans la matrice au ciment Portland

répartition peut être améliorée en adaptant le protocole de préparation des mortiers (par exemple en utilisant un défloculant). L'apparition de ces agrégats n'impacte pas la résistance mécanique, les résultats sont similaires dans le cas de la substitution partielle du sable par U_3O_8 .

Une étude préliminaire de la fabrication et de l'utilisation de granules d' U_3O_8 a été réalisée. Elle montre qu'il est possible de synthétiser des granules par granulation humide. La microstructure montre une quantité importante de porosité. Cette porosité va impacter les futures propriétés rhéologiques des mortiers, en effet, les granules pourront absorber de l'eau, ce qui diminuerait l'ouvrabilité. L'utilisation des granules nécessite cependant des investigations complémentaires, afin d'optimiser son incorporation sans dégradation des performances physico-chimiques des mortiers.

Enfin, dans ce chapitre, la réactivité de l' U_3O_8 en présence de ciment Portland n'a été déterminée que partiellement (à court terme et à température ambiante). Une investigation plus poussée est proposée au chapitre V.

Tableau 48 : Résumé des propriétés physiques des mortiers développés dans ce chapitre IV

Noms	% massique en U_3O_8 / total	Masse volumique absolue ($g.cm^{-3}$)	Ouvrabilité cas des CV A : affaissement E : étalement	Résistance en compression f_c à 28 jours (MPa)	Résistance en température (MPa)	Propriétés de blindage HVL et TVL (en cm)*
63% U_3O_8 /ciment	12,5	2,55	A : 8 cm	61,1±3,5	59,2±4,8	HVL :4,3 TVL :14,2
80µm- U_3O_8	24,5	2,79	A : 3 cm	56,3±5,5	44,8±5,1	HVL :3,8 TVL :12,6
80+160µm - U_3O_8	42	3,28	Non mesurable	62,9±10,6	32,8±4,8	HVL :3,2 TVL :10,8

*Les valeurs de HVL et TVL sont calculés à partir de la masse volumique apparente.

Chapitre V :

Performances et stabilité des matrices cimentaires à l'uranium appauvri

Plan du chapitre

I. Comparaison des performances mécaniques et de blindage des matrices cimentaires	183
I.1. Comparaison des résistances en compression	183
I.2. Comparaison des résistances en température	184
I.3. Comparaison des propriétés de blindage aux rayonnements ionisants	185
II. Stabilité des matrices cimentaires	191
II.1. Interactions entre uranium appauvri/matrice cimentaire lors d'essais accélérés (pression et température)	191
II.2. Lixiviation des matrices cimentaires	199
III. Conclusion du chapitre	208

Annexes du chapitre

Annexe V-1	Compléments aux essais de stabilité de l'uranium appauvri en eaux cimentaires	301
Annexe V-2	Diffractogrammes de la réactivité de l'uranium dans les eaux cimentaires	305

Ce chapitre est constitué de deux parties principales. La première compare les performances mécaniques et de blindage des deux sortes de matrices cimentaires incorporant de l' U_3O_8 (matrice phospho-magnésienne et ciment Portland). Elle les compare également à l'uranium métal, à l' U_3O_8 seul et aux matériaux de la littérature.

La deuxième partie, découpée en deux sections, approfondit l'étude de la **stabilité des matrices cimentaires incorporant de l'uranium appauvri**, en étudiant (1) leurs interactions avec l'eau porale à moyen et long terme au moyen d'un essai accéléré (sous pression et en température) et (2) leur durabilité lors d'essais de lixiviation. Dans la dernière section, seuls les mortiers au ciment Portland ont subi le protocole de lixiviation. En effet, l'immersion de pâtes de ciment phospho-magnésien dans des solutions aqueuses lixiviantes s'accompagne systématiquement d'une diminution des performances mécaniques, de l'augmentation de la porosité totale et de la dissolution partielle de la K-Struvite [144][113].

I. Comparaison des performances mécaniques et de blindage des matrices cimentaires

Cette partie, centrée sur la comparaison des performances mécaniques et de blindage des matrices cimentaires à l' U_3O_8 , fait abstraction des propriétés à l'état frais (ouvrabilité, temps de prise) et de la stabilité dimensionnelle. Ces propriétés ont été optimisées sur analogues (cendres volantes) et sont supposées satisfaisantes pour l'ensemble des matrices. Par ailleurs, les propriétés liées à la stabilité des matrices, qui sont indicatrices de leur durabilité, sont étudiées dans la 2^e partie de ce chapitre.

I.1. Comparaison des résistances en compression

La Figure 100 résume les résultats de résistance en compression à 28 jours pour les matrices cimentaires développés avec l' U_3O_8 . Les résultats pour la matrice phospho-magnésienne proviennent du chapitre III et ceux pour la matrice au ciment Portland du chapitre IV. Les mortiers au ciment Portland présentent une résistance en compression supérieure de 35 MPa environ à celle de la pâte de ciment phospho-magnésien stœchiométrique. Il faut noter toutefois que les résultats présentés dans la Figure 100 comparent des résultats d'une pâte de MKP et des mortiers au ciment Portland.

La matrice phospho-magnésienne M1W51U est la matrice cimentaire incorporant la plus grande quantité d' U_3O_8 , avec 73,5 % en masse de la matrice totale. Dans le cas des mortiers au ciment Portland avec U_3O_8 , la résistance en compression la plus élevée est obtenue pour la

matrice 80+160 μm en U_3O_8 (substitution des classes fines du sable normalisé), qui comporte 42,5% d' U_3O_8 en masse de la matrice totale. Les applications envisagées pour ces deux sortes de matrices sont donc nécessairement différentes.

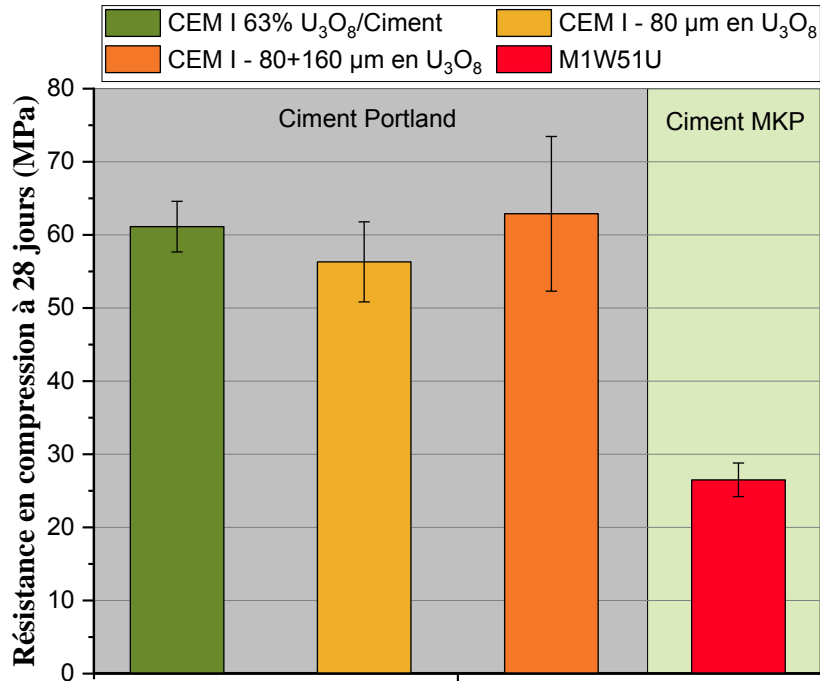


Figure 100 : Comparaison de la résistance en compression à 28 jours des différentes matrices cimentaires contenant U_3O_8 (essais sur échantillons miniatures de diamètre 7,5mm et hauteur 13mm)

I.2. Comparaison des résistances en température

Les matériaux cimentaires développés ont également été caractérisés en température suivant le protocole NUHOMS®, jusqu'à 107 puis 232°C (225 puis 450°F). L'ensemble des résistances en compression est présenté à la Figure 101, à partir des mesures sur échantillons miniaturisés à l' U_3O_8 .

Dans le cas de la matrice phospho-magnésienne, les températures utilisées décomposent la K-Struvite $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en MgKPO_4 , dès 107°C. Ce phénomène entraîne une diminution importante des performances mécaniques. Suite à l'ensemble du protocole suivi, *i.e.* après traitement à 232°C, la résistance en compression est alors inférieure à 10 MPa.

Pour les mortiers au ciment Portland, les résultats des échantillons miniatures montrent une diminution des performances mécaniques. Cependant, en se basant sur les résultats obtenus dans le chapitre IV, l'échelle des échantillons influence leur résistance en température. Ainsi, en se basant sur les résultats inter-échelle pour les cendres volantes, et bien que U_3O_8 ne possède

pas de réaction pouzzolanique, la synthèse d'échantillon à grande échelle avec U_3O_8 , devrait mener à une résistance en compression supérieures à 50 MPa.

Ainsi, seuls les mortiers au ciment Portland respectent le minimum de 31 MPa imposés par le protocole NUHOMS® pour permettre une application structurale.

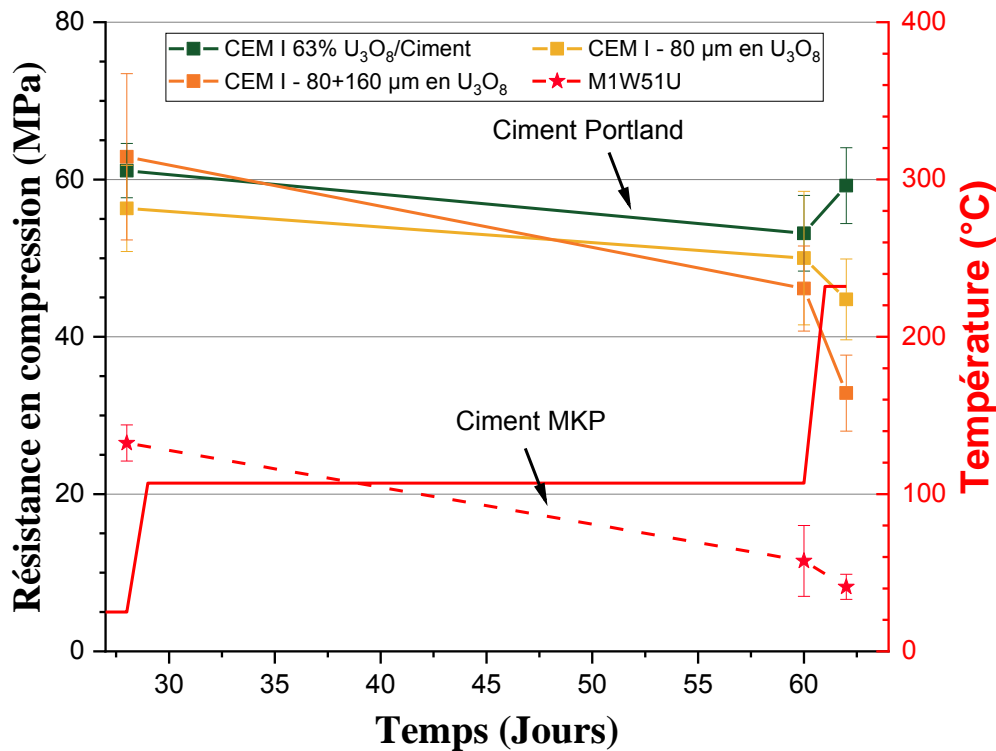


Figure 101 : Evolution de la résistance en compression des matrices cimentaires contenant U_3O_8 lors du protocole NUHOMS®

I.3. Comparaison des propriétés de blindage aux rayonnements ionisants

Les propriétés de blindage aux rayonnements ionisants ont été présentées dans les chapitres III et IV, pour les matrices phospho-magnésiennes et pour les matrices Portland respectivement. Les propriétés des deux types de matrices fabriquées à l' U_3O_8 sont ici comparées à celles des matrices avec l'analogue (*i.e.* les cendres volantes pour la pâte de ciment phospho-magnésienne, et le mortier de référence pour les mortiers au ciment Portland), puis à celles des composés uranifères seuls, utilisés en référence, en particulier l'uranium métal et U_3O_8 .

I.3.a. Comparaison des valeurs de HVL et TVL entre les différentes matrices cimentaires

Au cours de cette thèse, l'étude d'optimisation a permis de retenir un total de 4 matrices cimentaires contenant de l' U_3O_8 . Celui-ci leur confère des propriétés de blindage spécifiques

Chapitre V :
Performances et stabilité des matrices cimentaires à l'uranium appauvri

qui dépendent de la quantité présente dans la matrice. Le Tableau 49 résume les principales caractéristiques des matrices cimentaires et le pourcentage d' U_3O_8 présent dans celles-ci.

Tableau 49 : Récapitulatif des formulations et du pourcentage massique en U_3O_8 présent

Noms	Ciment utilisé	Type de matrice	% massique U_3O_8 / matrice totale
CEM I – 63% U_3O_8 /Ciment	Portland	Mortier	12,5
CEM I – 80 μm en U_3O_8	Portland	Mortier	24,5
CEM I – 80+160 μm en U_3O_8	Portland	Mortier	42
M1W51U	Phospho-magnésien	Pâte	73,5

Afin de faciliter la comparaison, les résultats ont été représentés en fonction du pourcentage massique en U_3O_8 dans la matrice totale pour différentes valeurs d'énergie du photon (variant de 100 keV à 1000 keV). Les résultats de la couche de demi-atténuation HVL et de la couche d'atténuation au dixième TVL sont illustrés dans la Figure 102 et la Figure 103 respectivement. Ces résultats proviennent des calculs utilisant la masse volumique apparente mesurée pour les mortiers au ciment Portland. Dans le cas de la formulation M1W51U, les calculs ont été effectués avec la masse volumique apparente calculée avec une hypothèse de 10 ou de 20% de porosité. De ce fait, pour M1W51U, les valeurs de HVL et TVL sont des bornes inférieures et supérieures des HVL et TVL réels.

De façon attendue, les résultats montrent que plus l'énergie est importante, plus les valeurs de HVL et TVL sont élevées. Cela signifie qu'il faut une épaisseur de matériau plus importante pour atténuer le rayonnement de la même façon. A énergie du photon donnée, les figures donnent les valeurs à retenir pour les épaisseurs de matériau à mettre en œuvre dans les structures de blindage.

Il apparait également que le pourcentage massique en U_3O_8 joue un rôle d'autant plus important pour l'atténuation des rayonnements, que l'énergie du photon est faible. Par exemple, pour une énergie de 1000 keV, les valeurs de HVL et TVL sont de 4,28 et 14,23 cm pour le mortier au ciment Portland avec 12,5% en masse en U_3O_8 dans la matrice totale, et de 1,88 et 6,26 cm pour la matrice M1W51U à 73,5% d' U_3O_8 , c'est-à-dire qu'elles sont deux fois plus élevées dans le cas du mortier Portland à 12,5% d' U_3O_8 . A contrario, pour une énergie limitée à 100 keV, HVL et TVL valent respectivement 0,76 et 2,52 cm pour le mortier Portland à 12,5% d' U_3O_8 , et de 0,08 et 0,26 cm pour la matrice M1W51U à 73,5% d' U_3O_8 , c'est-à-dire qu'elles sont 9 fois plus

élevées dans le cas du mortier Portland à 12,5% d' U_3O_8 . Dans tous les cas, à énergie du photon donnée, les meilleurs résultats sont obtenus avec la matrice phospho-magnésienne M1W51U avec 73,5% en masse d' U_3O_8 .

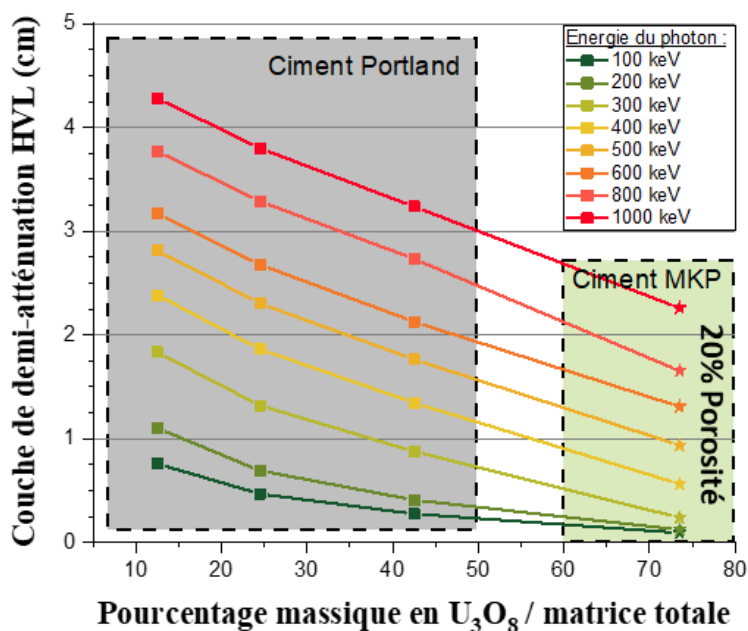
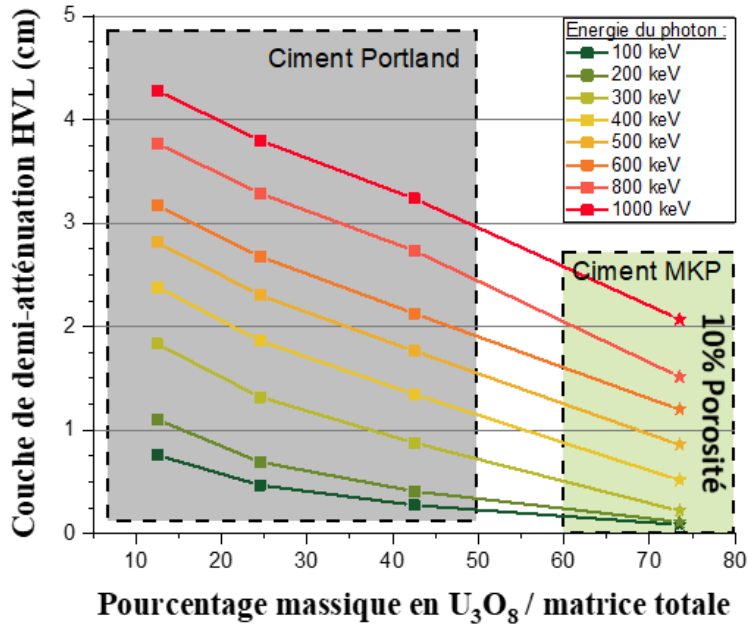


Figure 102 : Evolution de la couche de demi-atténuation HVL en fonction du pourcentage massique en U_3O_8 des matrices cimentaires étudiées En haut: 10% de porosité pour la matrice MKP et en bas : 20% de porosité pour la matrice MKP.

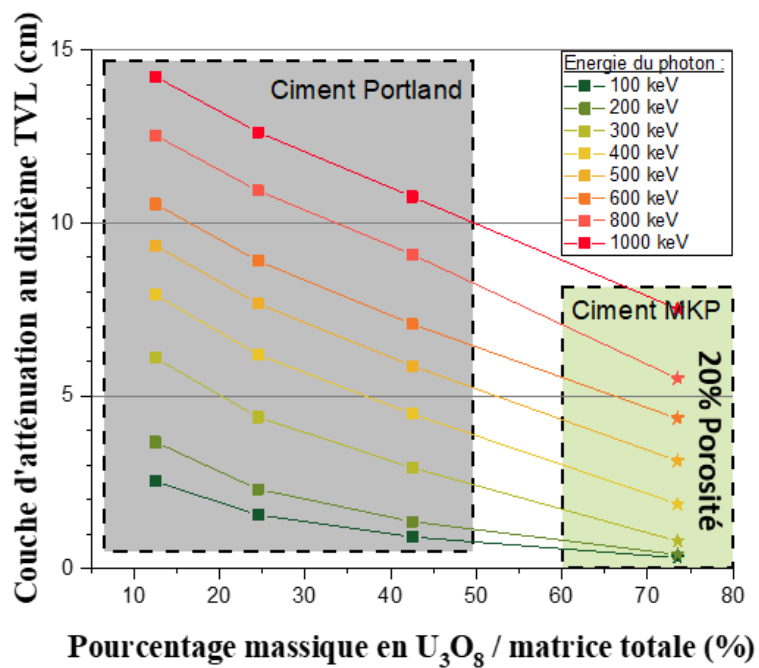
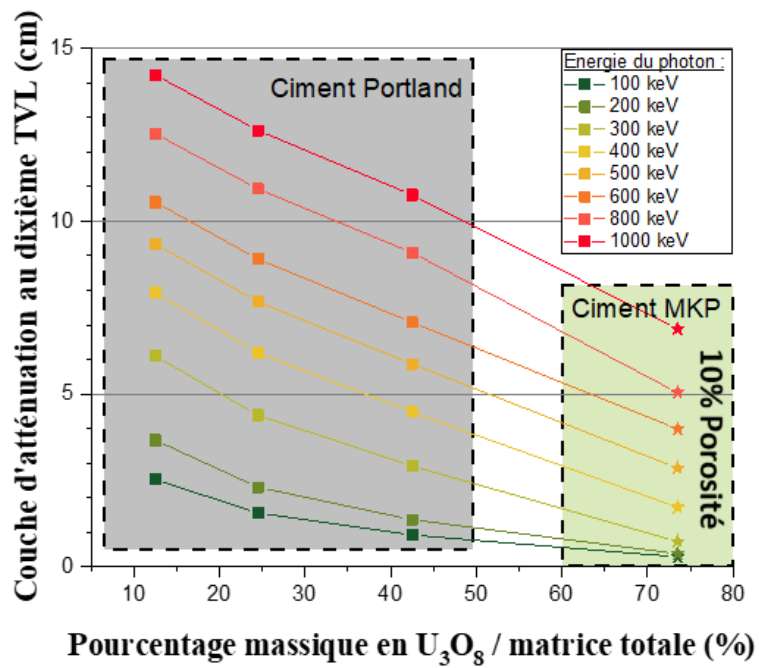


Figure 103 : Evolution de la couche d'atténuation au dixième TVL en fonction du pourcentage massique en U_3O_8 des matrices cimentaires étudiées En haut: 10% de porosité pour la matrice MKP et en bas : 20% de porosité pour la matrice MKP.

I.3.b. Comparaison des résultats avec les matrices sans U_3O_8 et avec les composés uranifères de référence

Bien que l'utilisation d'U métal ou d' U_3O_8 pur comme matériaux de blindage se heurte à la difficulté de leur mise en forme pour les applications visées, leurs performances de blindage ont été comparées à celles des matériaux conçus dans cette thèse. Les matrices cimentaires à l' U_3O_8 sont également comparées à la matrice M1W51FA1 et au mortier Portland de référence (E/C=0,41, S/C=3, et 3% de superplastifiant). Les valeurs de HVL et TVL sont le résultat des simulations menées avec le logiciel WinXCOM [112].

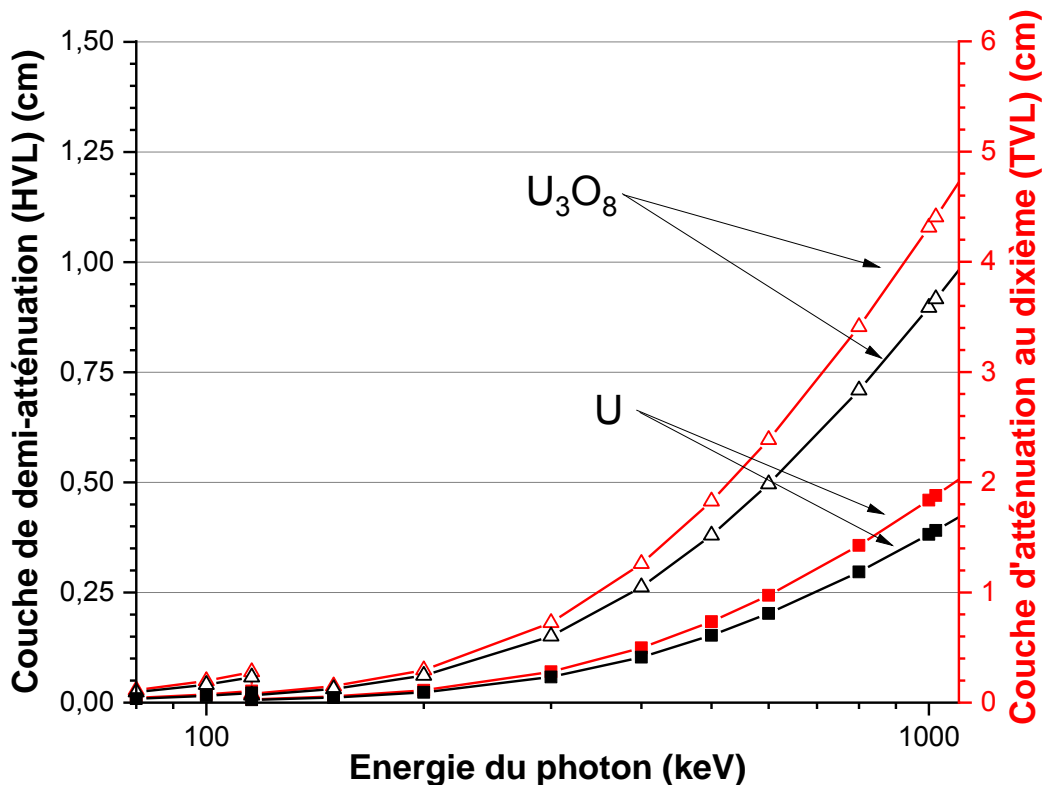


Figure 104 : Evolution de la couche de demi-atténuation HVL et de la couche d'atténuation au dixième TVL de l'uranium métal et de U_3O_8

Pour l'uranium métal et U_3O_8 , les valeurs de HVL et TVL en fonction de l'énergie du photon sont présentées à la Figure 104. Elles varient entre des valeurs de l'ordre de 0,1 cm à faible énergie (100 keV), à des valeurs de près de 4 cm (1000 keV) pour la TVL de l' U_3O_8 seul (Tableau 50).

De façon plus générale, la Figure 105 présente les résultats de HVL et TVL pour l'ensemble des matériaux (U métal, U_3O_8 pur, matrices sans et avec U_3O_8), en fonction de l'énergie du photon. Comme attendu, quelle que soit la matrice cimentaire considérée, les valeurs de HVL et TVL sont supérieures à celles de l'U métal et de l' U_3O_8 seul.

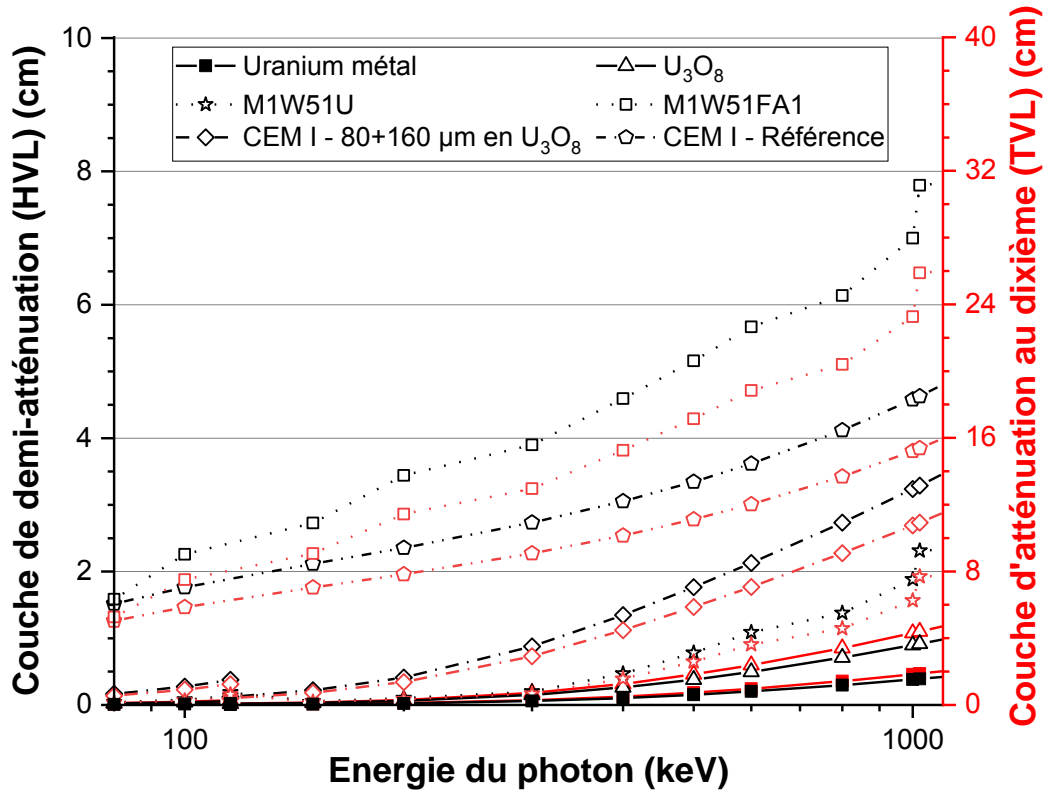


Figure 105 : Valeurs de HVL et TVL en fonction de l'énergie du photon pour les matrices cimentaires et les composés de référence (U métal et U_3O_8 pur)

Pour les matrices sans U_3O_8 , les valeurs de HVL et TVL sont d'autant plus faibles que le matériau a une masse volumique élevée (Tableau 50). L'ajout d' U_3O_8 , très dense, à ces matrices, leur confère donc une plus grande masse volumique et une meilleure aptitude au blindage, avec des valeurs de HVL et TVL diminuées par rapport aux matrices de référence.

Par exemple, à 1000 keV (Tableau 50), HVL vaut 4,57 cm pour le mortier de référence sans U_3O_8 , alors qu'elle passe à 3,24-4,28 cm pour les mortiers à l' U_3O_8 : **l'ajout d' U_3O_8 aux mortiers représente une baisse de HVL comprise entre 6 et 29 %**. Pour TVL, à 1000 keV, la baisse est comprise entre 6 et 29 % également (15,21 cm sans U_3O_8 et 10,76-14,23 cm avec U_3O_8).

A 100 keV, HVL vaut 1,76 cm pour le mortier de référence sans U_3O_8 , alors qu'elle passe à 0,28-0,76 cm pour les mortiers à l' U_3O_8 : **l'ajout d' U_3O_8 aux mortiers représente une baisse de HVL comprise entre 57 et 84 %**. Pour TVL, à 100 keV, la baisse est comprise entre 57 et 84 % également (5,86 cm sans U_3O_8 et 0,92-2,52 cm avec U_3O_8).

La formulation M1W51U possède des meilleures propriétés de blindages (Tableau 50) de l'ensemble des matrices cimentaires développées au cours de cette thèse. Ce qui représente à

1000 keV, une diminution de HVL de 73% par rapport à la formulation M1W51FA1. A 100 keV, cela représente une diminution de HVL de 96% par rapport à la formulation M1W51FA1.

Tableau 50 : Récapitulatif de propriétés de blindage des différentes matrices cimentaires, de l'uranium métal et de U₃O₈ à une énergie de 1000 keV (respectivement 100 keV entre parenthèses)

Noms	%U ₃ O ₈ / matrice totale	Masse volumique (g/cm ³)	HVL (cm)	TVL (cm)
CEM I - Référence (sans U ₃ O ₈)	0	2,32	4,57 (1,76)	15,21 (5,86)
CEM I – 63% U ₃ O ₈ /Ciment	12,5	2,55	4,28 (0,76)	14,23 (2,52)
CEM I – 80 µm en U ₃ O ₈	24,5	2,24	3,80 (0,47)	12,63 (1,56)
CEM I – 160 µm en U ₃ O ₈	42	3,28	3,24 (0,28)	10,76 (0,92)
M1W51FA1 (sans U ₃ O ₈)	0	1,37	7,00 (2,25)	23,25 (7,50)
M1W51U	73,5	4,06	1,88 (0,08)	6,26 (0,26)
U métal	0	19,1	0,46 (0,02)	1,53 (0,06)
U ₃ O ₈	100	8,38	1,08 (0,05)	3,58 (0,16)

II. Stabilité des matrices cimentaires

II.1. Interactions entre uranium appauvri/matrice cimentaire lors d'essais accélérés (pression et température)

Dans cette partie qui approfondit la réactivité de l'uranium appauvri au contact des eaux cimentaires, il a été décidé d'utiliser non seulement l'U₃O₈, mais également UO₄.4H₂O et UO₃ amorphe. Avec l'air, l'eau cimentaire est présente dans les pores des matériaux cimentaires et sa composition chimique dépend du ciment utilisé.

Cette étude a été menée dans le cas des ciments phospho-magnésiens (chapitre III) et des ciments Portland (chapitre IV). Elle compare la composition minéralogique de l'uranium appauvri après immersion dans une eau cimentaire à pression et température ambiante, puis la même chose suite à un passage en bombe hydrothermale, c'est-à-dire lors d'une immersion en

eau cimentaire, sous pression et température supérieures à l'ambiante. Ce dernier essai représente un protocole qui amplifie les réactions potentielles, et peut être considéré, en première approche comme un essai accéléré par rapport aux conditions ambiantes. La composition minéralogique de l'uranium appauvri avant et après ces essais est évaluée par DRX qualitative. Cette partie décrit les protocoles suivis et les principaux résultats.

II.1.a. Protocole des essais de réactivité

Le choix de la composition des eaux cimentaires est décrit en **Annexe V-1**.

Deux types de synthèse ont été utilisées : une synthèse de référence, à température et pression ambiantes, et une synthèse en bombe hydrothermale. Cette dernière méthode est utilisée afin d'accélérer les possibles réactions chimiques par augmentation de la température et de la pression [145].

Les synthèses en bombe hydrothermale sont effectuées à 180°C pour une durée de 3 jours ou de 7 jours : à chaque échéance correspond un lot de poudre différent. Pour les synthèses à température ambiante, des échéances allant jusqu'à 31 jours sont présentées. Dans ce cas les échantillons de poudres sont prélevés *in-situ*, au cours du temps, à partir d'un même lot. Le protocole utilisé est schématisé dans la Figure 106.

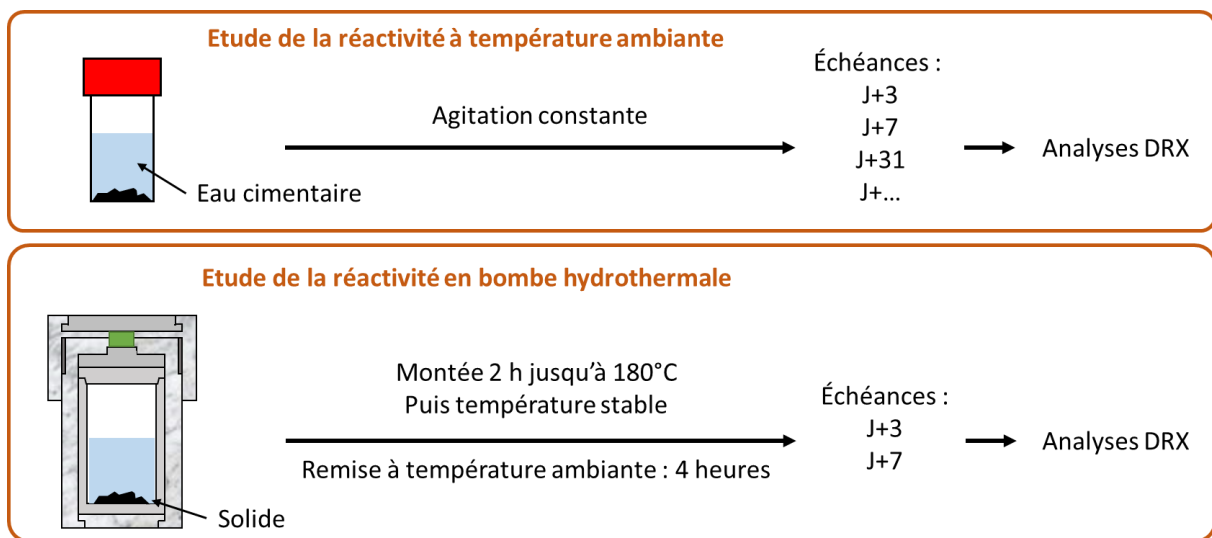


Figure 106 : Schématisation du protocole utilisé pour l'étude de la réactivité des différentes formes chimiques de l'uranium

Avant analyse par DRX, les échantillons sont centrifugés à une vitesse de 4500 tr/min pendant 2 minutes. La solution restante est alors ôtée, et la poudre est séchée à température ambiante pendant une semaine avant d'être analysée. Avec ce protocole, les poudres n'ont subi aucun

lavage : il est possible qu'un phénomène de re-précipitation des espèces initialement présentes en solution se produise.

II.1.b. Résultats

Suite à leur immersion les échantillons sont tout d'abord observés macroscopiquement : leur changement de couleur éventuel est indicateur d'une réaction possible. Les résultats d'observation de l'ensemble des échantillons immergés à température ambiante ou en bombe hydrothermale sont présentés en **Annexe V-1**

La composition minéralogique des différentes synthèses a été caractérisée par DRX qualitative associée à la base de données ICSD. L'ensemble des diffractogrammes obtenus est donné en **Annexe V-2**. Les résultats sont présentés selon le type d'eau cimentaire utilisée. Des pics de diffractions sont présents qui correspondent aux composants utilisés pour la synthèse des eaux cimentaires (ils peuvent être : KH_2PO_4 , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou encore NaOH).

II.1.b.i Dans la matrice phospho-magnésienne

La Figure 107 résume l'ensemble des résultats selon le type de composés uranifères utilisés et le type de synthèse pour l'eau porale de type MKP. Dans le cas de l' U_3O_8 , les synthèses en bombe hydrothermale conduisent à la formation d'un phosphate de potassium et d'uranium (VI), la Meta-ankoleite $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Après 7 jours en bombe hydrothermale, la transformation de l' U_3O_8 en Meta-ankoleite est totale. Cette transformation est corroborée par le changement de coloration. Pour la synthèse à température ambiante, la même transformation est observée, mais elle est beaucoup plus lente. En effet, à 31 jours, l' U_3O_8 est encore présent, et aucun changement de couleur n'est observé.

Dans le cas de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et d' UO_3 amorphe, quel que soit le type de synthèse, la transformation en Meta-ankoleite est complète. Ce composé est caractérisé par sa couleur jaune vif.

Ainsi, dans l'eau cimentaire typique d'un ciment MKP, l'ensemble des synthèses a permis de montrer la formation de Meta-ankoleite au détriment des formes de départ d'uranium appauvri.

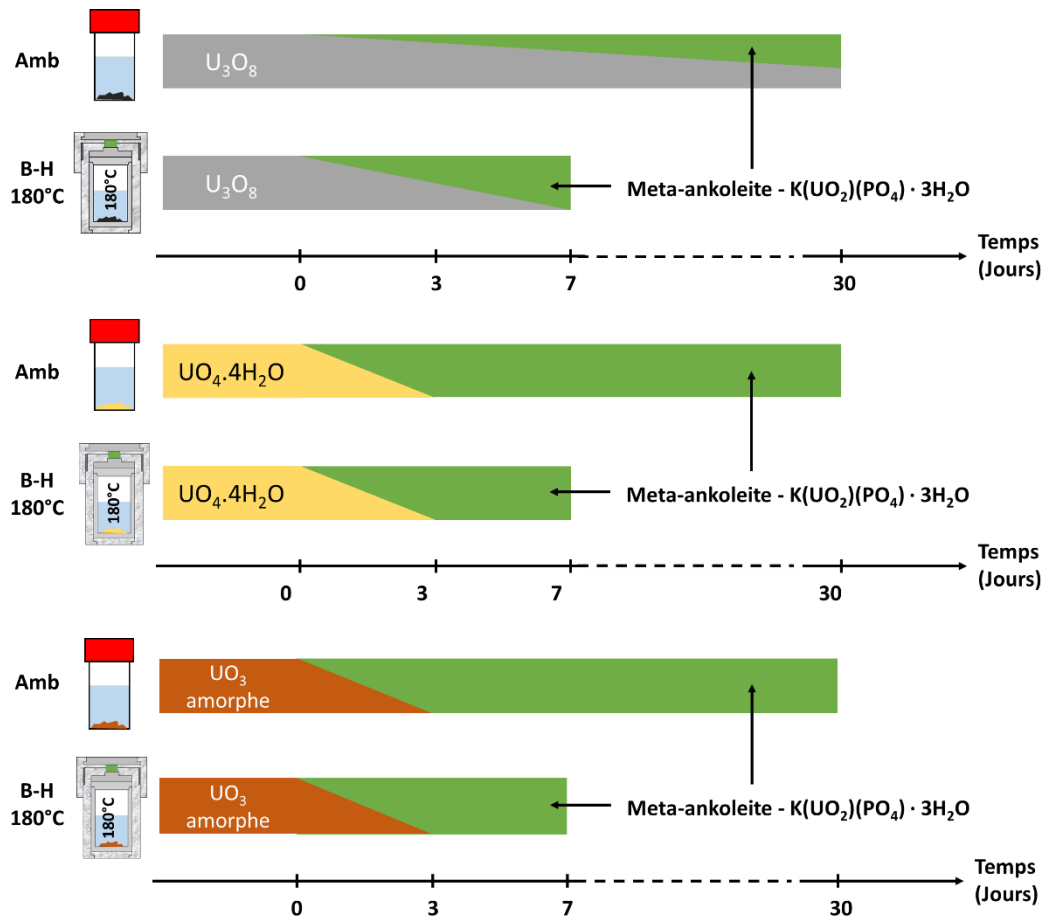


Figure 107 : Schématisation de l'évolution minéralogique selon le mode de synthèse et de la forme chimique de l'uranium, dans le cas d'une eau cimentaire de type phospho-magnésienne (MKP)

II.1.b.ii Dans l'eau cimentaire typique d'une matrice Portland pure

Les résultats d'analyse par diffraction X des poudres uranifères ayant réagi avec une eau cimentaire de type Portland sont présentés dans la Figure 108, selon la forme chimique de l'uranium et le mode de synthèse.

Dans le cas de l' U_3O_8 , seuls les essais en bombe hydrothermale ont permis la transformation de U_3O_8 en uranate de calcium $CaUO_4$. L'analyse par diffraction des rayons X ne montre plus la présence d' U_3O_8 dès 3 jours de synthèse. Dans les expériences menées à température ambiante, aucune transformation chimique de U_3O_8 n'est détectée à 31 jours.

En présence d' $UO_4 \cdot 4H_2O$, quel que soit le type de synthèse, il y a transformation chimique du composé en d'autres phases. L'identification des phases montre la présence de $CaUO_4$ et de K_2UO_4 pour les essais en bombe hydrothermale avec $UO_4 \cdot 4H_2O$. Des pics de diffraction supplémentaires sont détectés dans le cas des essais à température ambiante mais l'intensité

limitée des pics de diffraction n'a pas permis une identification complète des phases présentes. Il pourrait s'agir d'intermédiaires réactionnels conduisant au mélange d'uranates.

Pour UO_3 amorphe, les diffractogrammes des essais à température sont caractérisés par des pics de diffractions larges et peu intenses, ce qui rend difficile l'identification des phases. En se basant sur les diffractogrammes des essais en bombe hydrothermale, ces pics pourraient correspondre à K_2UO_4 et à $CaUO_4$, les essais en bombe hydrothermale montrant la présence de ces deux phases.

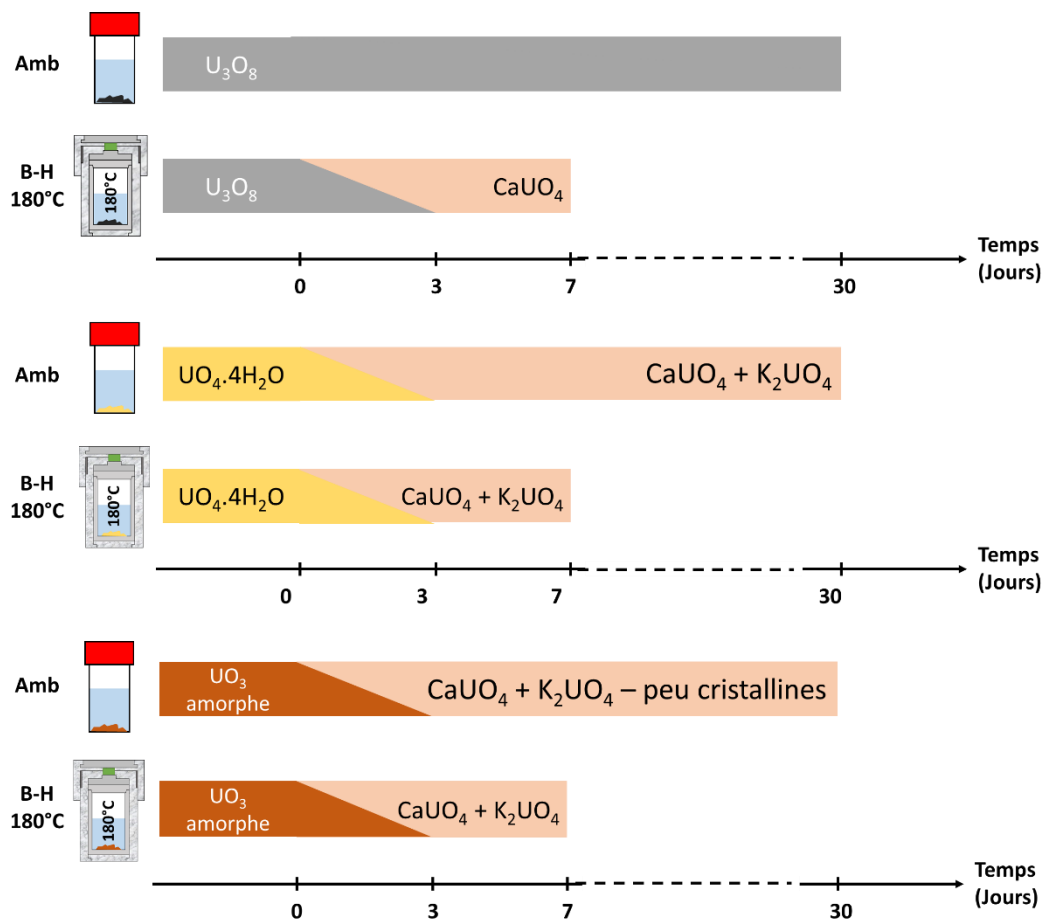


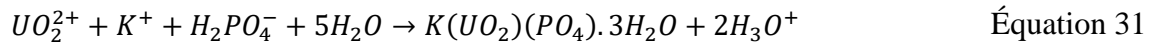
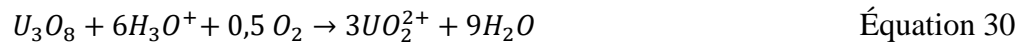
Figure 108 : Schématisation de l'évolution minéralogique selon le mode de synthèse et de la forme chimique de l'uranium dans le cas d'une eau cimentaire de type Portland

II.1.c. Evolution de U_3O_8 dans le temps

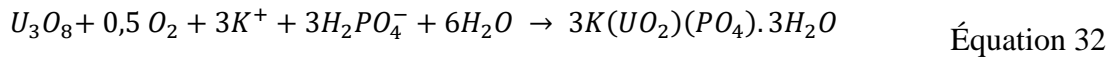
II.1.c.i Dans la matrice phospho-magnésienne

La formation de Meta-ankoleite en matrice phospho-magnésienne peut constituer un avantage car cette phase est susceptible d'améliorer la rétention de l'uranium, lorsque le ciment se trouvera en présence d'eau. La formation de la Meta-ankoleite nécessite une première étape de dissolution et d'oxydation d' U_3O_8 , ce qui implique nécessairement la réaction de l'oxygène

présent dans l'air, et/ou, dans une moindre mesure, dans l'eau. Après réaction, l'uranium dissous est alors essentiellement présent au degré d'oxydation (VI). (Équation 30). La forme chimique de l'uranium (VI) ne peut être indiquée avec certitude, les ions hydroxyde et carbonates présents dans le milieu réactionnel étant des ligands potentiels de l'ion uranyle, $(UO_2)^{2+}$ dans la gamme de pH étudiée (comprise entre 4 et 6). Le caractère fortement complexant des ions phosphate, apportés par KH_2PO_4 , expliquent la formation de Meta-ankoleite (Équation 31).



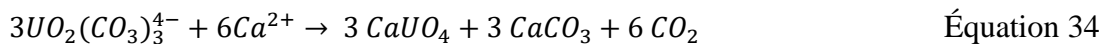
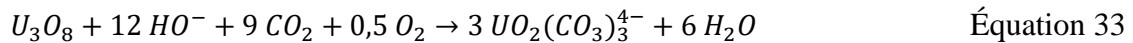
Soit au final, l'équation globale suivante :



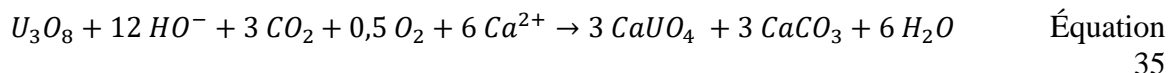
En se basant sur les travaux menés aux cours de mes travaux de Master (chapitre III), la formation concomitante de phosphates d'uranium et de magnésium tels que $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ ne peut être exclue.

II.1.c.ii Dans la matrice Portland

Pour l'eau cimentaire de type Portland, bien que la composition chimique de celle-ci soit simplifiée par rapport à la réalité, nos travaux en bombe hydrothermale ont montré la formation de $CaUO_4$ en présence d' U_3O_8 . Le mécanisme suivant peut-être proposé pour expliquer la formation de cet uranate. Là encore, le fait de considérer l'uranium sous la forme uranyle, $(UO_2)^{2+}$, est une approche réductrice faisant intervenir des ligands hydroxyde et carbonates, le pH de 13 de l'eau cimentaire, nous permet d'envisager la présence de $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.



Soit au final, l'équation globale suivante :



Les essais à température ambiante n'ont pas montré de transformation à court terme de U_3O_8 (31 jours). Cependant, en se basant sur la réactivité en bombe hydrothermale, la formation de $CaUO_4$ à long terme ne peut être totalement exclue.

Chapitre V :
Performances et stabilité des matrices cimentaires à l'uranium appauvri

Les mécanismes de précipitation de l'uranium en matrice cimentaires sont des mécanismes complexes, s'effectuant en une succession d'étapes faisant intervenir des plusieurs intermédiaires réactionnels. En se basant sur des travaux de la littérature [146], de nombreux composés peuvent se former dans les ciments Portland, du fait de leur composition chimique. L'ensemble de ces phases est résumé dans le Tableau 51. Ces composés peuvent notamment contenir des silicates.

Tableau 51 : Minéraux contenant de l'uranium (VI) pouvant se former dans les ciments de type Portland, d'après Golovich et al. [146]

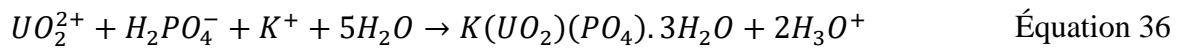
Minerals	Chemical Formula
Hydrates	
Schoepite	$UO_3 \cdot 2H_2O$
Becquerelite	$Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$
Compreignacite	$K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$
Calcium uranate	$CaUO_4, CaU_2O_7$
Sodium uranate	$Na_2UO_4, Na_2U_2O_7, Na_6U_7O_{24}, \text{ or } Na_2U_6O_{19} \cdot 11H_2O$
Silicates	
Soddyite	$(UO_2)_2(SiO_4) \cdot 2H_2O$
Weeksite	$K_2(UO_2)(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$
Boltwoodite	$K(H_3O)(UO_2)(SiO_4)$
Uranophane	$Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$
Haiweeite	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$
Kasolite	$Pb(UO_2)(SiO_4) \cdot H_2O$
Sklodowskite	$Mg(H_3O)_2(UO_2)(SiO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Phosphates	
Autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Carbonates	
Andersonite	$Na_2CaUO_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Grimselite	$K_3Na(UO_2)(CO_3) \cdot H_2O$

II.1.d. Réactivité des autres formes chimiques $UO_4 \cdot 4H_2O$ et UO_3 -amorphe

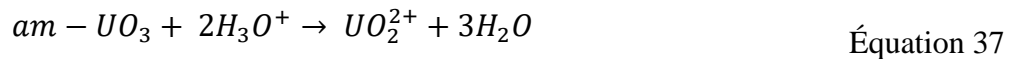
- **Eau de type phospho-magnésienne (pH acide) :**

Dans le cas de l'eau cimentaire phospho-magnésienne, $UO_4 \cdot 4H_2O$ et UO_3 réagissent pour former la Meta-ankoleite $K(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$. Un dégagement de gaz est observé dans les instants qui suivent l'introduction de $UO_4 \cdot 4H_2O$ dans l'eau cimentaire.

Ce dégagement gazeux s'explique par le départ des groupements peroxyde présents dans la structure $[UO_2(O_2)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, mais également par sa transformation au contact de l'eau en UO_3 . Une réaction de formation de la Meta-ankoleite est proposée dans l'Équation 36.

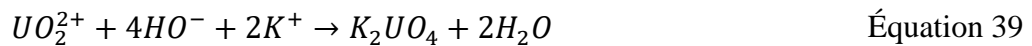
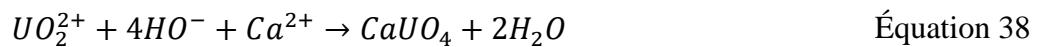


UO_3 amorphe est obtenu par chauffage de $[UO_2(O_2)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$. Dans ce cas, le départ des peroxydes est provoqué par le traitement thermique. UO_3 amorphe ainsi obtenu est très réactif et l'ion UO_2^{2+} se forme par dissolution selon l'Équation 37. Par la suite, la formation de la Meta-ankoleite s'effectue de la même manière que pour $UO_4 \cdot 4H_2O$ (Équation 36) :



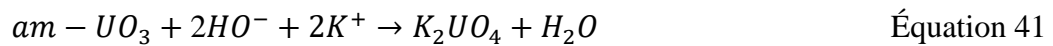
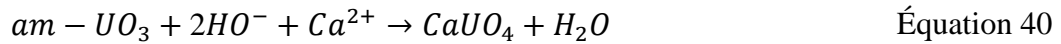
- **Eau de type Portland (pH basique) :**

Dans l'eau de type Portland, seuls les essais en bombe hydrothermale ont permis la synthèse de composés bien cristallisés. Dans le cas de $UO_4 \cdot 4H_2O$, il se forme des uranates de calcium et de potassium majoritairement, à partir des cations UO_2^{2+} présents dans sa structure. Ces réactions sont décrites par l'Équation 38 et l'Équation 39, respectivement :



En se basant sur les travaux de la littérature [147], la mise en contact du peroxyde d'uranium avec une solution basique telle que celle du ciment Portland peut amener à former des nano-clusters de peroxyde d'uranium U_{24} , $[(UO_2)(O_2)(OH)]_{24}^{24-}$ à température ambiante et sans ajout de peroxyde d'hydrogène en solution. Ceci pourrait expliquer la faible cristallinité observée. Cependant, des recherches complémentaires sont à mener pour vérifier cette hypothèse (Raman ou spectroscopie de masse).

Pour UO_3 amorphe, comme dans le cas de $UO_4 \cdot 4H_2O$, seuls les essais en bombe hydrothermale conduisent à la formation d'uranates $CaUO_4$ et K_2UO_4 . Des équations de réactions sont proposées Équation 40 et Équation 41. A température ambiante, les diffractogrammes montrent la formation d'une phase amorphe qui semble cristalliser dans le temps.



II.2. Lixiviation des matrices cimentaires

L'interaction de l'uranium appauvri avec l'environnement est un critère important pour son utilisation en matrice de blindage. Ces interactions peuvent être quantifiées par la quantité d'uranium relâchée par la matrice cimentaire lors d'agressions chimiques externes. Ces agressions chimiques externes sont par exemple les eaux de pluie ou les eaux de ruissellement. Ainsi cette partie s'intéresse à l'étude du comportement à la lixiviation des matrices cimentaires soumises à différentes solutions aqueuses. Les résultats sont comparés au comportement de U_3O_8 seul dans les mêmes solutions de lixiviation.

Des travaux préliminaires ont souligné la perte significative de résistance mécanique des pâtes de ciment phospho-magnésiens lors de leur immersion dans différentes solutions. Aussi, seuls les mortiers au ciment Portland ont été caractérisés de cette manière.

II.2.a. Choix des solutions lixiviantes

En se basant sur les protocoles utilisés par l'ANDRA pour déterminer la résistance à la lixiviation de blocs de déchets homogènes, il a été choisi d'utiliser une solution saturée de $Ca(OH)_2$, communément appelée eau de chaux.

L'eau de chaux est caractérisée par son caractère basique ($pH > 13$). Cette solution est synthétisée au laboratoire, par agitation de $Ca(OH)_2$ pendant une semaine, puis sa filtration. Lors de sa préparation, son temps de mise à l'air libre est réduit au maximum, afin de minimiser sa carbonation éventuelle.

Afin d'avoir des résultats comparatifs avec une solution plus agressive chimiquement, il a été décidé d'utiliser de l'eau déminéralisée comme deuxième solution lixiviante. Son pH est compris entre 5 et 6.

II.2.b. Protocole de lixiviation

Les échantillons utilisés sont des cubes de 13 mm de côté. Les formulations utilisées ont fait l'objet de l'étude développées dans la chapitre IV et sont rappelées dans le Tableau 52. Les échantillons utilisés ont subi une cure endogène de 28 jours, à 25°C. Le volume de solution lixiviante est de 30 ml, de telle sorte que le rapport entre le volume de lixiviant et la surface des cubes est égal à 3 cm.

Tableau 52 : Récapitulatif des échantillons de mortiers au ciment Portland caractérisés en lixiviation.

Noms	% massique U ₃ O ₈ / matrice totale	Masse d'U ₃ O ₈ contenue dans un cube de 13 mm de côté (g)
CEM I - Référence	0	0
CEM I – 63% U ₃ O ₈ /Ciment	12,5	0,52
CEM I – 80 µm en U ₃ O ₈	24,5	1,13
CEM I – 80+160 µm en U ₃ O ₈	42	2,21

L'U₃O₈ seul a également été testé comme matériau de référence. Sa masse a été fixée à 1 gramme, et le volume de lixiviant utilisé est toujours fixé à 30 ml. Les échantillons sont stockés de manière hermétique et à température contrôlée de 25°C sans agitation. Le protocole utilisé est décrit dans la Figure 109.

A différentes échéances de 3, 9, 15, 30 jours d'immersion, les lixiviats sont analysés par ICP-AES. Leur pH et leur conductivité électrique sont également mesurés. A chaque échéance, la solution de lixiviation est entièrement renouvelée.

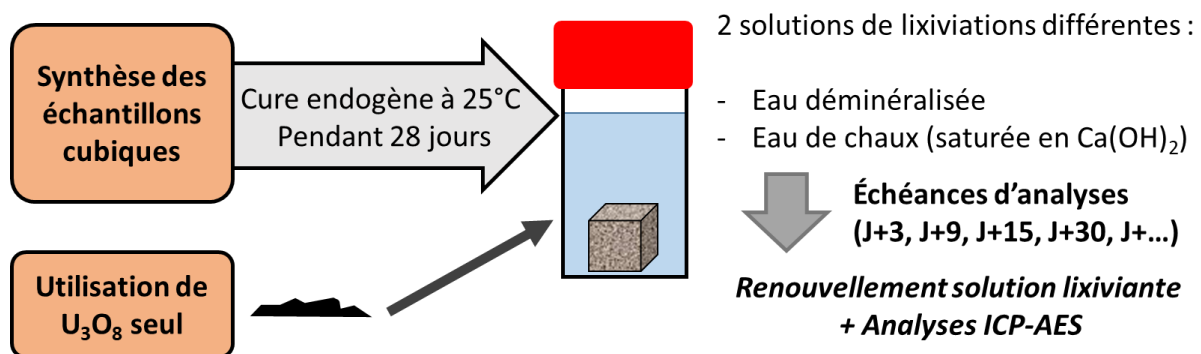


Figure 109 : Représentation schématique du protocole de lixiviation utilisé

II.2.c. Phénomènes liés à la lixiviation

La lixiviation correspond à la dissolution progressive des principaux constituants d'une matrice cimentaire. Ce phénomène se produit dès la mise en contact du matériau avec un milieu aqueux de composition différente de celle de la solution interstitielle, c'est-à-dire différente de celle présente dans les pores du matériau.

En effet, les matériaux cimentaires sont caractérisés par un volume poreux plus au moins important. Les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent lors de la lixiviation s'effectuent en grande partie *via* cette porosité [6]. Ces phénomènes sont de deux types. Il s'agit soit d'un transport de matière ou d'ions entre le matériau cimentaire et l'environnement aqueux extérieur (du fait de la différence de composition chimique de ces milieux), soit de réactions chimiques (dissolution, précipitation) qui visent à établir un équilibre chimique avec la solution interstitielle.

Dans le cas des matériaux au ciment Portland, le pH de la solution interstitielle vaut 13,5 en moyenne, ainsi une grande partie des environnements aqueux naturels sont agressifs vis-à-vis de ces matériaux.

Les cinétiques de dégradation des matériaux cimentaires au ciment Portland varient selon la composition du ciment utilisé, du rapport massique E/C, mais aussi de l'environnement extérieur. La littérature rapporte différents comportements selon la composition des hydrates de la matrice cimentaire [148],[149]. Ainsi, l'hydrate le plus soluble est la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ensuite ce sont le mono-sulfoaluminate de calcium et l'ettringite. Ces solubilités différentes créent une différence de minéralogie entre la matrice cimentaire saine et la zone dégradée par la lixiviation. La lixiviation est également dépendante du type de matériau cimentaire [150]. En effet, dans le cas des bétons, la présence de gros granulats impacte la diffusion des espèces ioniques. Cette diffusion est ralentie par la tortuosité des capillaires due à la présence des granulats.

II.2.d. Résultats des essais de lixiviation

La lixiviation provoquant des changements physico-chimiques dans le matériau, la conductivité électrique et le pH des lixiviats a été caractérisée pour observer ces phénomènes.

II.2.d.i Conductivité électrique et pH des lixiviats au cours du temps

• Mesures de conductivité électrique :

La conductivité a été mesurée dans le cas des essais de lixiviation à l'eau déminéralisée et dans le cas des essais à l'eau de chaux.

La conductivité de l'eau déminéralisée seule est de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure 110 – a). Lors de sa mise en contact avec les matrices cimentaires, sa conductivité augmente d'un facteur 10^3 . Ainsi, après 3 jours de contact avec la matrice de référence sans uranium, la conductivité est de $3,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ceci signifie qu'il y a présence d'espèces ioniques en solution, provenant de la dissolution de certains composés des matrices cimentaires. Avec le temps, la conductivité varie selon deux paramètres, qui sont la durée de contact entre chaque mesure et la quantité d'ions présents. En effet, en comparant les résultats espacés d'une même durée de six jours (3, 9 et 15 jours), la conductivité diminue, en lien avec la diminution de la concentration des espèces ioniques dissoutes. Par contre, en comparant les résultats à 15 et 30 jours, la conductivité a augmenté. Cette observation est attribuée à l'augmentation du temps entre les mesures (15 jours et pas 6). En comparant les conductivités des matrices entre elles à une même durée d'immersion donnée, aucune tendance est détectée, excepté que la conductivité pour la matrice de référence est la plus faible dans l'eau déminéralisé (à 9, 15 et 30 jours).

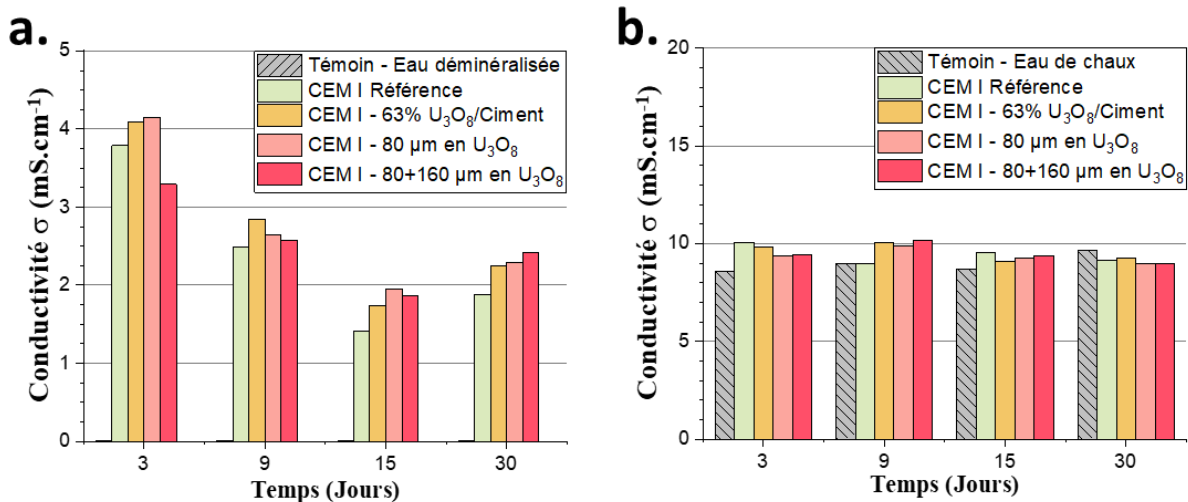


Figure 110 : Evolution de la conductivité des lixiviats au cours du temps : a. dans le cas de l'eau déminéralisée et b. dans le cas de l'eau de chaux

Dans le cas de l'eau de chaux, sa conductivité seule est de l'ordre de $8-9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les résultats pour les lixiviats à l'eau de chaux contenant les matrices cimentaires (Figure 110 – b), montrent une conductivité légèrement supérieure à celle de l'eau de chaux. Cette augmentation montre

la présence d'espèces ioniques supplémentaires en solution. Ces espèces proviennent de la dissolution de certains composés des matrices cimentaires.

En comparant les résultats à 3 jours pour les deux solutions de lixiviation, on remarque une augmentation plus importante dans le cas de l'eau déminéralisée. Ceci montre son caractère plus agressif que l'eau de chaux.

• **Mesures de pH :**

Le pH des lixiviats a été mesuré au cours du temps (Figure 111). La plus forte augmentation de pH est observée pour l'eau déminéralisée, qui passe d'un pH proche de 6 à un pH de 12,2 pendant les trois premiers jours d'essai. Cette augmentation provient essentiellement de la dissolution de la Portlandite $Ca(OH)_2$ selon l'Équation 42.

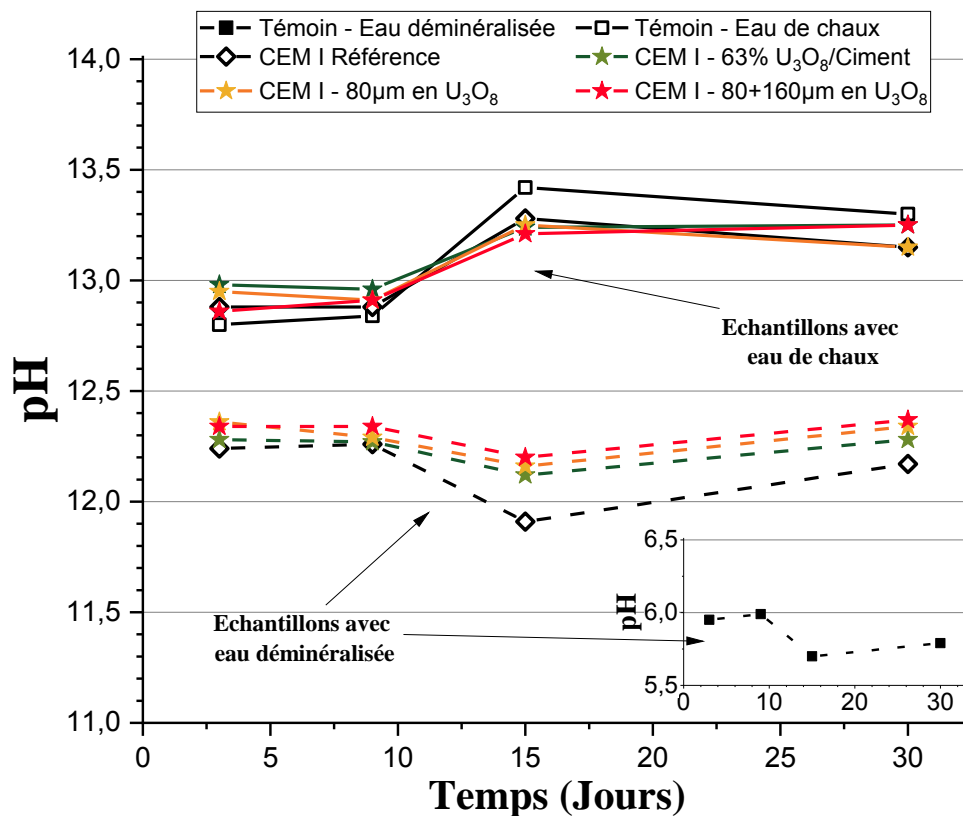
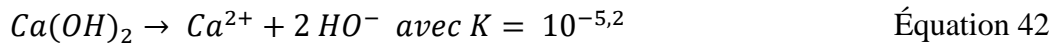


Figure 111 : Evolution du pH des lixiviats au cours du temps dans le cas de l'eau déminéralisée et dans le cas de l'eau de chaux

Toujours pour les essais à l'eau déminéralisée, avec le renouvellement de la solution lixiviante à chaque échéance, le pH des lixiviats est stable dans le temps. La thèse de Guillon [151] fait

mention du pH à l'équilibre de la dissolution de la Portlandite, à une valeur de 12,16, qui est proche des valeurs obtenues expérimentalement lors de la lixiviation des matrices cimentaires.

Dans le cas de l'eau de chaux, son pH en l'absence de matrice cimentaire est basique et de l'ordre de 13 dans les 7 premiers jours. Tous les lixiviats à l'eau de chaux montrent une légère augmentation du pH entre 7 et 15 jours (attribuée à des variations thermiques). Ensuite, une légère diminution du pH est observée. Cette diminution peut être due à la précipitation de Ca(OH)_2 , ou à la possible carbonatation du milieu.

II.2.d.ii Quantification des quantités lixiviées

Les lixiviats obtenus à chaque échéance, après avoir été préalablement acidifiés par de l'acide nitrique à 5% en volume, ont été caractérisés par ICP-AES. Cette caractérisation permet de quantifier la concentration des espèces ioniques en solution.

Au total, 6 éléments chimiques ont été analysés. Il s'agit d'éléments caractérisant la matrice cimentaire et l' U_3O_8 : calcium (Ca), potassium (K), sodium (Na), aluminium (Al), silicium (Si), et uranium (U). L'ensemble des résultats pour ces éléments est présenté dans la Figure 112. Les courbes représentent le cumulé de chaque élément lixivié.

- **Méthode de calcul :**

Pour les lixiviats à l'eau de chaux, la quantité de calcium a été corrigée en soustrayant la quantité provenant de l'eau de chaux seule (témoin). Afin de comparer les résultats, les masses de chaque élément lixivié ont été rapportées à un kilogramme de matrice cimentaire, ou dans le cas de l' U_3O_8 , à 1 kilogramme de celui-ci. Ceci permet d'améliorer la visualisation de la quantité pouvant être lixiviée sur la Figure 112.

- **Résultats de lixiviation du calcium :**

Les résultats pour le calcium montrent que la quantité lixiviée semble se stabiliser avec le temps. Cependant, cette quantité est plus importante dans le cas de l'eau déminéralisée, du fait de son caractère agressif. Dans le cas de l'eau de chaux, la quantité de calcium lixiviée est du même ordre de grandeur dans les matrices contenant U_3O_8 et la référence.

- **Résultats de lixiviation des autres éléments exceptés l'uranium :**

La lixiviation du potassium est du même ordre de grandeur quelle que soit la solution lixiviante utilisée. Cependant, on peut noter que dans les matériaux avec la plus grande quantité d' U_3O_8 , la quantité de potassium lixiviée est la plus faible. Ceci s'explique par la diminution de la

quantité de ciment présent dans les échantillons : comme les échantillons ont des dimensions identiques, en augmentant la quantité d' U_3O_8 présente, le pourcentage des autres constituants de la matrice cimentaire diminue.

Dans le cas de l'aluminium et du silicium, l'utilisation de l'eau déminéralisée augmente la quantité lixiviée par rapport à l'eau de chaux. Enfin pour le sodium, la quantité lixiviée est du même ordre de grandeur dans l'eau de chaux et l'eau déminéralisée. Comme précédemment, plus la quantité d' U_3O_8 est importante dans la matrice, plus la quantité des éléments lixiviés est faible.

- **Résultats de lixiviation de l'uranium :**

Les résultats de lixiviation de l'uranium (U_3O_8) dans les matrices cimentaires ont été comparés à ceux de l' U_3O_8 seul dans les mêmes solutions lixiviantes (Figure 112).

Ils montrent une solubilité importante de l' U_3O_8 dans l'eau déminéralisée : celle-ci passe de 40 $g.kg^{-1}$ à 6 jours, à 100 $g.kg^{-1}$ à 30 jours. Par contre, dans le cas de l' U_3O_8 dans l'eau de chaux, la quantité d'uranium lixiviée est beaucoup plus faible : après 30 jours, elle est de 2 $g.kg^{-1}$. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation d'uranates de calcium $CaUO_4$ (démontrée précédemment). La formation de $CaUO_4$ en surface des particules d' U_3O_8 pourrait permettre de le protéger des agressions extérieures.

Dans le cas d' U_3O_8 dans les matrices cimentaires, seuls les résultats à partir de 15 jours pour l'eau de chaux et à partir 30 jours pour l'eau déminéralisée ont pu être déterminés. En effet, avant ces échéances, la quantité d'uranium présente est inférieure à la limite de détection de l'appareil. Le relargage d'uranium par les mortiers à l' U_3O_8 dans l'eau de chaux est supérieur à celui de l'eau déminéralisée, avec une valeur de 0,06 $g.kg^{-1}$ dans le premier cas et 0,02 $g.kg^{-1}$ dans le second.

Ces résultats montrent que l'uranium est bien encapsulé dans les matrices Portland, puisque la quantité lixiviée est diminuée d'un facteur 5000 à 30 jours pour l'eau déminéralisée, et d'un facteur de plus de 30 pour l'eau de chaux, par rapport à l' U_3O_8 seul.

Cette différence peut s'expliquer par les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. En se basant sur les résultats de conductivités, de pH et de lixiviation, il est possible de proposer l'interprétation suivante. Dans le cas de l'eau de chaux, le pH est basique et dissout très partiellement l' U_3O_8 . Pour l'eau déminéralisé, son pH de 6 dissout en plus grande quantité U_3O_8 .

Chapitre V :
Performances et stabilité des matrices cimentaires à l'uranium appauvri

Pour les matrices cimentaires avec U_3O_8 , la quantité lixiviée est plus importante dans le cas de l'eau de chaux que dans l'eau déminéralisée, ceci peut s'expliquer par la présence potentielle de carbonates dissous dans l'eau de chaux permettant de dissoudre une quantité plus importante d' U_3O_8 . Ces informations pourraient être vérifiées en utilisant des modèles de spéciation tels que CHES (*Chemical equilibrium with Species and Surfaces*).

Dans le cas de l'eau déminéralisée, du fait de son pH de 6, celle-ci dissout préférentiellement les composants de la matrice cimentaire, rendant ainsi le pH basique. L'établissement de ce pH basique rend alors U_3O_8 plus soluble, ce qui expliquerait la première valeur obtenue à 30 jours dans le cas des matrices cimentaires dans l'eau déminéralisée.

Chapitre V :
Performances et stabilité des matrices cimentaires à l'uranium appauvri

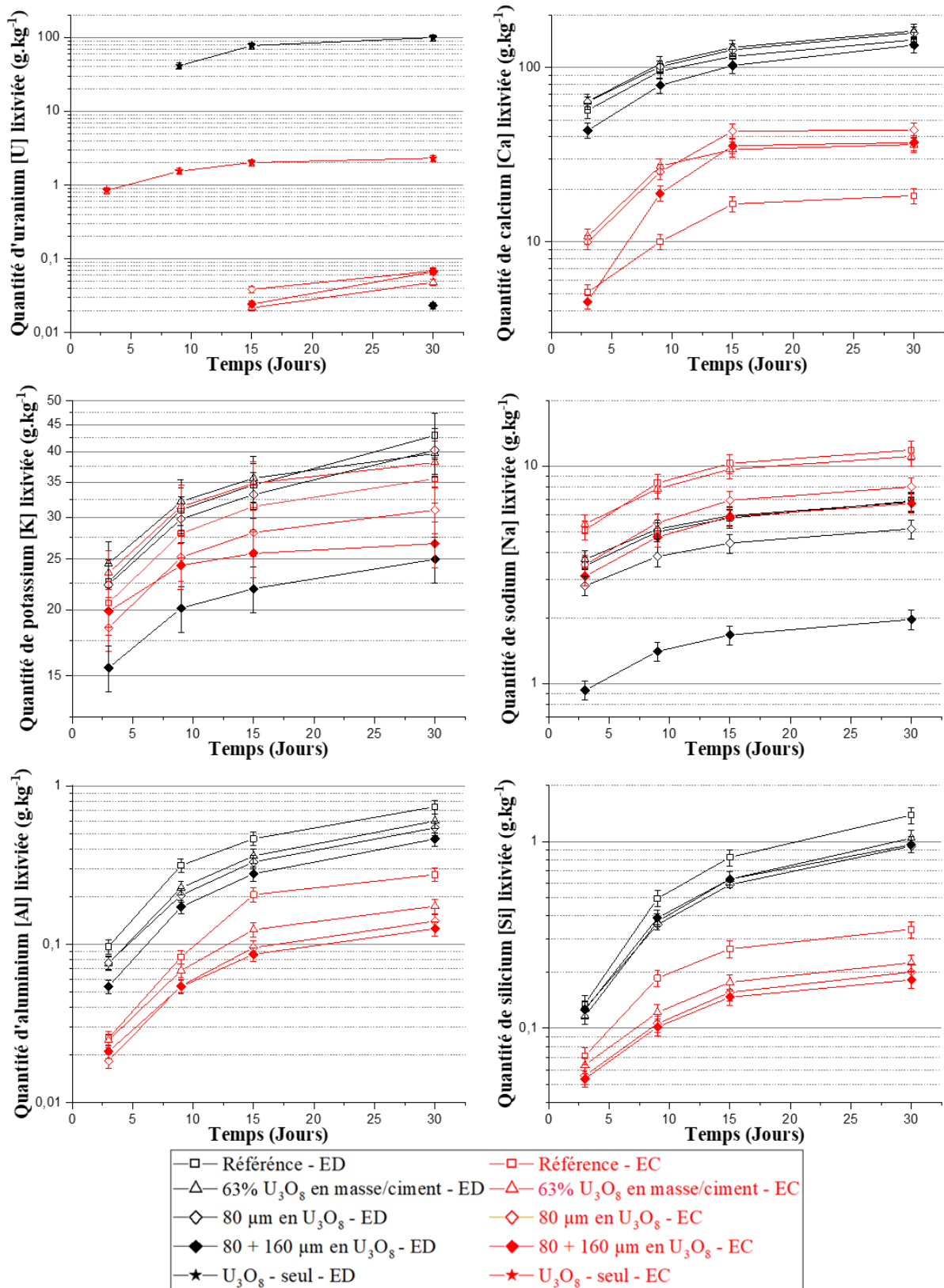


Figure 112 : Résultats de lixiviation sur les 30 premiers jours pour les différents mortiers étudiés et pour U₃O₈ seul (les résultats de l'eau distillée sont représentés en noir et ceux pour l'eau de chaux en rouge).

III. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de comparer les performances mécaniques et de blindage des matrices cimentaires (phospho-magnésienne et Portland) incorporant de l'uranium appauvri, et d'étudier les interactions physico-chimiques de l'uranium appauvri dans ces matrices.

Comparaison des performances mécaniques et de blindage.

Les matériaux phospho-magnésiens et Portland sont caractérisés par des propriétés physico-chimique différente, ce qui se traduit notamment par des performances mécaniques différentes. Les résistances en compression les plus élevées sont obtenues avec les mortiers au ciment Portland incorporant l' U_3O_8 . Les résistances les plus faibles sont obtenues avec les pâtes de ciment phospho-magnésien incorporant l' U_3O_8 . Après un traitement thermique jusqu'à 232°C (450°F), la résistance mécanique est alors uniquement adéquate (*i.e.* au-delà de 50 MPa) dans le cas des mortiers au ciment Portland. Ceci provient des différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du chauffage, selon le type de ciment utilisé.

Les propriétés de blindage des matériaux cimentaires (mesurées par les grandeurs HVL et TVL) sont supérieures à celles des matrices sans U_3O_8 . Cette propriété est très intéressante dans le domaine du nucléaire puisque cela permettra à terme de diminuer les épaisseurs de matériaux nécessaires à l'atténuation des rayonnements ionisants, permettant ainsi de diminuer l'épaisseur des infrastructures.

Parmi les matériaux cimentaires développés au cours de cette thèse, pour une énergie du photon de 1000 keV, l'ajout d' U_3O_8 aux mortiers Portland représente une baisse de HVL (et TVL) comprise entre 6 et 29% par rapport au mortier de référence sans U_3O_8 . Pour la matrice M1W51U, cela représente une diminution de 73% par rapport à M1W51FA1. A 100 keV, l'ajout d' U_3O_8 aux mortiers Portland représente une baisse de HVL (et TVL) comprise entre 57 et 84% par rapport au mortier de référence sans U_3O_8 . Pour la matrice phospho-magnésienne M1W51U, cela représente une diminution de 96% par rapport à M1W51FA1.

Malgré des performances mécaniques limitées, la matrice phospho-magnésienne avec U_3O_8 M1W51U possède les plus basses valeurs de HVL et TVL entre 100 et 1000 keV (plage étudiée), et donc les meilleures performances au blindage des rayonnements ionisants.

Interactions entre uranium appauvri/matrices cimentaires.

Du point de vue de la réactivité de l'uranium appauvri, les formes chimiques $UO_4 \cdot 4H_2O$ et UO_3 amorphe sont réactives, quelle que soit l'eau cimentaire utilisée (phospho-magnésienne ou Portland), et quelles que soient les conditions de pression et température (réactions à température et pression ambiantes, ou en conditions hydrothermales). Dans le cas de l'eau cimentaire de type phospho-magnésienne, de la Meta-ankoleite $K(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$ se forme. Dans le cas de l'eau typique des ciments Portland, des uranates de calcium $CaUO_4$ et de potassium K_2UO_4 se forment. Selon la composition réelle de la solution porale, une multitude d'autres phases uranifères, plus ou moins complexes, est susceptible de se former.

Concernant l' U_3O_8 , sa réactivité dépend essentiellement des conditions expérimentales (pH et température). Dans le cas de l'eau porale phospho-magnésienne, celle-ci conduit à la transformation de U_3O_8 en Meta-ankoleite, même à température ambiante. Seule la cinétique de transformation change. Dans le cas de l'eau porale du ciment Portland, les travaux menés à l'heure actuelle ont montré la formation de $CaUO_4$ en conditions hydrothermales. A température ambiante, des essais complémentaires sont à prévoir pour valider s'il y a une réactivité au-delà de 30 jours.

Par ailleurs, les essais de lixiviation (menés dans le cas des matrices Portland seulement) ont montré une très bonne rétention de l'uranium. Ces résultats sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur par rapport à U_3O_8 seul immergé dans les solutions lixiviantes.

Bien que la nature chimiquement agressive de l'eau déminéralisée ait été montrée, la quantité d'uranium dissoute reste la plus basse dans ce liquide pour les matrices cimentaires. Ceci pourrait s'expliquer par le pH évoluant vers un pH basique lors de la dissolution de la matrice cimentaire. U_3O_8 devient alors plus soluble en milieu basique que dans le milieu neutre de départ. Dans l'eau de chaux, le pH basique de départ dissout directement U_3O_8 . Cette différence de pH de départ pourrait expliquer des cinétiques de dissolution également différent.

Conclusion et perspectives

L'étude effectuée dans ce travail de thèse a porté sur la valorisation de l'uranium appauvri comme réactif dans la synthèse de matrices cimentaires. Cette utilisation de l'uranium appauvri permettrait de créer des matériaux cimentaires, possédant de meilleures propriétés de blindage aux rayonnements ionisants par rapport aux matériaux cimentaires existants.

Cette problématique a fait appel à une approche multidisciplinaire, liant la chimie des ciments, la physique des particules et des matériaux cimentaires. Afin de répondre à cette problématique, deux ciments différents ont été investigués, du fait de leurs spécificités physico-chimiques. Il s'agit du ciment phospho-magnésien (MKP) et du ciment Portland.

➤ **Pâte de ciment MKP avec U_3O_8**

Un premier travail a consisté à incorporer l'uranium appauvri sous sa forme U_3O_8 , dans la matrice MKP (Figure 113). Afin d'optimiser la quantité d' U_3O_8 présente, il a été décidé de travailler à la stœchiométrie, bien que nos travaux aient montré que cette formulation était caractérisée par un gonflement important. Ce phénomène provient de la ségrégation préférentielle des particules de KH_2PO_4 , créant un gradient de pH, provoquant alors la formation de différents hydrates tels que $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ et $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$. L'ajout d' U_3O_8 a permis d'inhiber ce gonflement, en évitant la ségrégation des particules de KH_2PO_4 . Ainsi un rapport V_E/V_p inférieur à 0,63 (volume d'eau sur le volume de la poudre) caractérise les matrices stœchiométriques sans gonflement.

La formulation développée (M1W51U) incorpore 73,5% en masse d' U_3O_8 et est caractérisée par une résistance à la compression à 28 jours de l'ordre de 25 MPa. Cette quantité importante d' U_3O_8 lui procure des propriétés de blindages aux rayonnements ionisants supérieures aux matériaux cimentaires classiques (à 1 MeV, HVL et TVL valent respectivement de 1,88 et 6,26 cm). Cependant, il faut noter que l'utilisation de ces matériaux n'est pas possible en température (107°C) du fait de la décomposition de la phase liante (K-Struvite), ce qui diminue ses propriétés mécaniques.

➤ **Mortier au ciment Portland avec U_3O_8**

Un second travail a permis d'incorporer U_3O_8 comme additif minéral à la matrice cimentaire au ciment Portland (Figure 113). Ce ciment a été choisi pour ses caractéristiques physico-chimiques apportant de meilleures performances (résistance mécanique, résistance en température, et tenue en présence d'agents agressifs - lixiviation) par rapport aux MKP.

Deux modes d'incorporation de U_3O_8 ont été étudiés au cours de cette thèse.

Le premier mode est l'ajout simple au mortier (en supplément de formulation). Les travaux ont montré que l'introduction d' U_3O_8 permet d'augmenter la résistance en compression avec 63% d' U_3O_8 par rapport à la masse de ciment avec une valeur moyenne de 60 MPa à 28 jours. Dans ce cas, U_3O_8 joue le rôle d'effet filler dans le mortier.

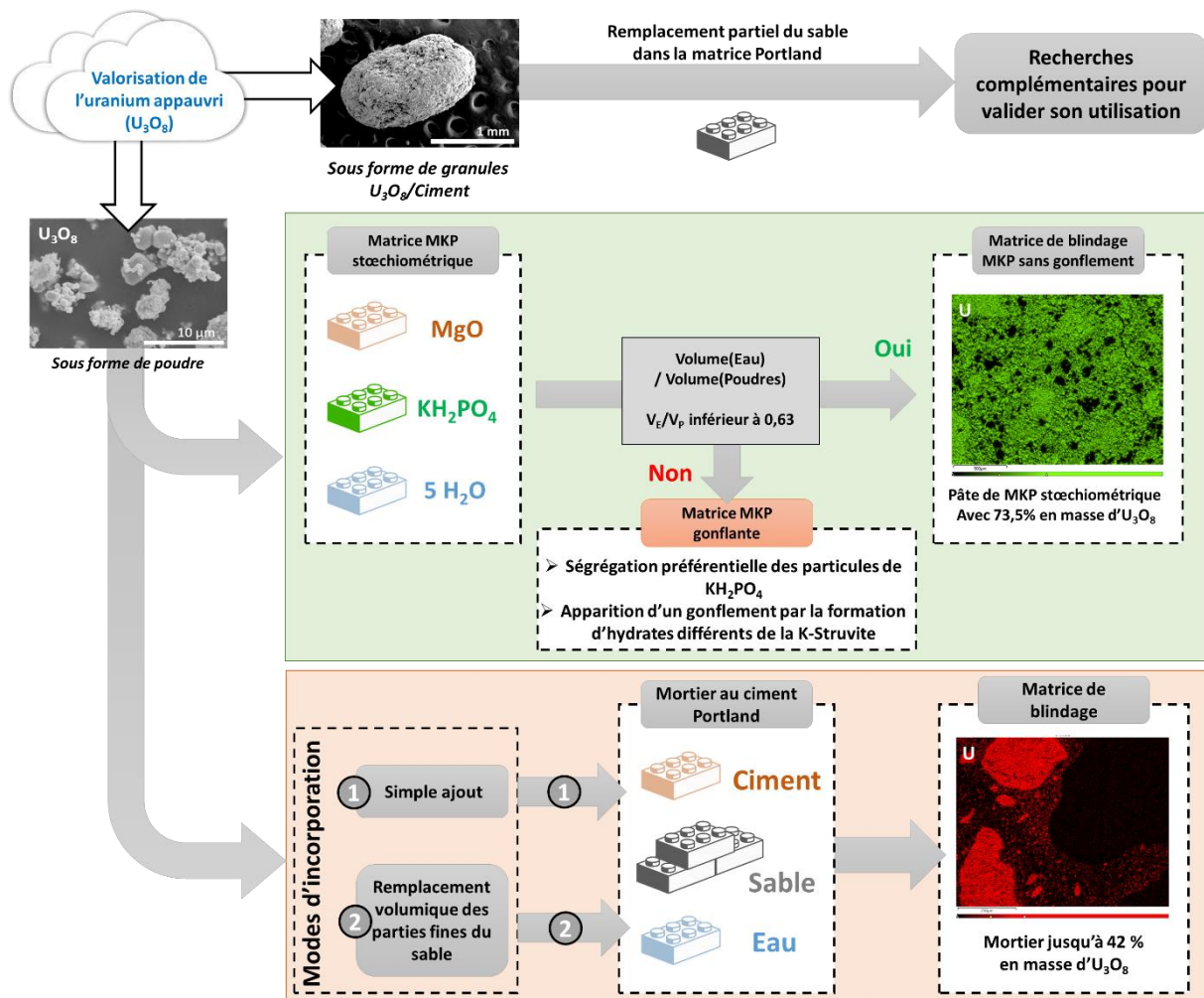


Figure 113 : Représentation schématique de la formulation des matrices cimentaires incorporant U_3O_8

Le deuxième type d'incorporation est le remplacement volumique partiel du sable par U_3O_8 . Deux proportions différentes ont été utilisées, soit le remplacement des fines inférieures à 160 μm , soit le remplacement de particules inférieures à 315 μm . Bien que la substitution du sable par U_3O_8 impacte le squelette granulaire et la rhéologie des mortiers à l'état frais, ceux-ci possèdent une résistance en compression similaire, de l'ordre de 50 MPa à 28 jours. Ces matériaux résistent en température, et sont même susceptibles de voir leur résistance en

compression améliorée (résultats obtenus avec les échantillons analogues à plus grande échelle).

Ces formulations permettent d'incorporer au maximum 42% en masse d' U_3O_8 . Cette quantité permet d'avoir un matériau cimentaire possédant des propriétés de blindage aux rayonnements ionisants améliorés (HVL et TVL respectifs de 3,24 et de 10,76 cm) par rapport aux matériaux cimentaires classiques. Cependant, ces performances de blindage sont moins bonnes que celles des MKP à l' U_3O_8 .

➤ Granulation de l' U_3O_8

Les travaux menés sur la granulation humide à froid de U_3O_8 avec du ciment Portland, pour former des granules U_3O_8 /Ciment, ont montré qu'il est possible de former des granules cohésives. Les recherches menées sur les granules aux cendres volantes (analogue de l' U_3O_8) ont montré que la résistance de celles-ci est d'environ 10 MPa. Les particules (cendres volantes ou U_3O_8) sont bloquées physiquement dans ces granules. Les premiers essais de formulation de mortiers aux granules montrent une diminution importante de l'ouvrabilité, due à la présence d'une forte porosité inter-granulaire.

Des recherches supplémentaires sont à mener afin d'optimiser la morphologie et la résistance des granules, avant de pouvoir les utiliser en remplacement d'une plus grande quantité de sable. Ces perspectives permettraient d'améliorer davantage les propriétés de blindages grâce à l'augmentation du pourcentage massique en U_3O_8 présent.

➤ Stabilité de l' U_3O_8 dans les matrices cimentaires

L'uranium appauvri sous sa forme U_3O_8 montre des réactivités différentes selon la matrice cimentaire utilisée (Figure 114). Dans le cas de la matrice MKP, avec un pH acide, il a été possible de montrer la formation de Meta-ankoleite $K(UO_2)(PO_4).3H_2O$ par mélange d' U_3O_8 et d'une solution saturée en KH_2PO_4 . D'autres phases contenant du magnésium sont également susceptibles de se former dans la matrice MKP (travaux effectués en stage de recherche de Master 2, voir Chapitre III).

A pH basique, dans une eau porale Portland de composition simplifiée, aucune réactivité d' U_3O_8 n'est observée à température ambiante. Par contre, il s'est formé des uranates de calcium et potassium lors des essais en bombe hydrothermale, ce qui montre une réactivité d' U_3O_8 possible en milieu basique, sous certaines conditions. En se basant sur les travaux présents dans la littérature, qui utilisent une eau porale Portland plus complexe incluant des

ligands potentiels de l'uranium, de nombreuses autres phases peuvent se former, incorporant par exemple des silicates.

Des essais de lixiviation ont montré une rétention de l'uranium, prouvant qu'il existe un blocage physique des particules d' U_3O_8 . Toutefois, en se basant sur la réactivité de ces particules dans les eaux porales étudiées, il est possible que la formation de nouvelles phases permette également d'améliorer la rétention de l'uranium. Confirmer cette interprétation permettrait de conclure sur une incorporation physico-chimique d' U_3O_8 .

La formation de phases dans les matrices cimentaires étudiées est contrôlée par différents phénomènes physico-chimiques. Lors de la prise des matrices cimentaires et le développement de leur microstructure, les particules d' U_3O_8 se retrouvent encapsulées dans la matrice cimentaire, ainsi la formation de phases uranifères sera dépendante de l'accessibilité de l' U_3O_8 à l'eau porale. Cette accessibilité pourra être due à des phénomènes de diffusion, caractérisés par une cinétique de réaction lente. Pour affirmer cette réactivité à long terme, des études complémentaires sont à mener.

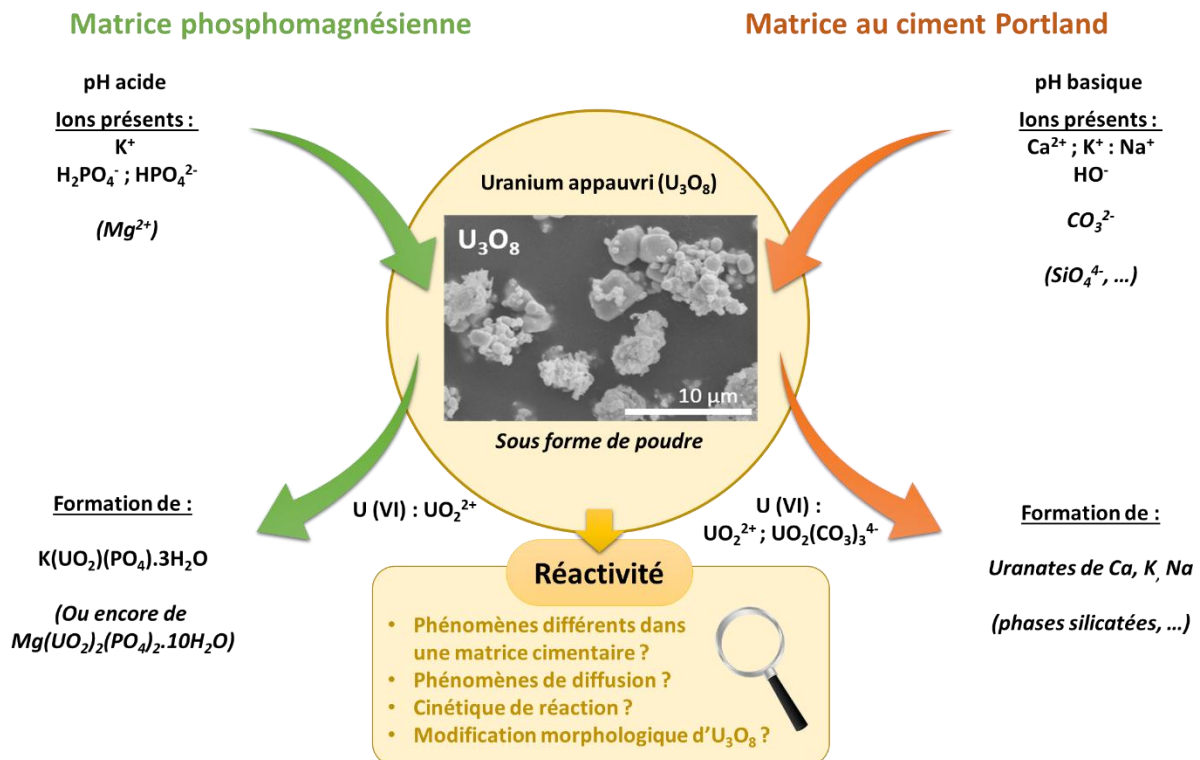


Figure 114 : Représentation schématique de l'interaction de U_3O_8 dans les différentes matrices cimentaires étudiées

➤ Devenir de ces matériaux et perspectives de recherche

Les matériaux développés au cours de cette thèse sont de nature très différente. D'une part, la matrice MKPC avec U_3O_8 est caractérisée par les propriétés de blindage les plus élevées (parmi les matériaux développés), des performances mécaniques correctes, mais une résistance en température limitée. D'autre part, les mortiers au ciment Portland sont caractérisés par des performances mécaniques élevées (parmi les matériaux développés), des performances de blindage améliorées par rapport aux matériaux classiques, et une très bonne résistance en température.

Ces différences laissent envisager différentes utilisations futures dans l'industrie du nucléaire. Une utilisation des MKPC avec U_3O_8 est envisageable dans le cas de déchets spécifiques (encapsulation, solidification et stabilisation), pour lesquels une compatibilité chimique avec la matrice cimentaire, ou la précipitation de phases spécifiques, tels que des phosphates peu solubles, est nécessaire. Une utilisation est également possible en tant que matériau de blindage non soumis à des températures élevées (100°C). Une matrice Portland avec U_3O_8 peut être utilisée comme matériau de blindage et également comme matériau structural (pour réaliser des colis de déchets). Ses propriétés de résistance en température lui permettraient également d'être intégrée aux systèmes d'entreposage de combustibles nucléaires usés, de type NUHOMS®.

Comparativement aux matériaux de blindage existants, ces matériaux cimentaires permettent de valoriser une grande partie de l'uranium appauvri, en améliorant les propriétés de blindage, tout en limitant la dissémination de particules radioactives dans l'environnement (agression chimique). Dans le cas d'agressions physiques, une protection externe sera nécessaire.

Ces travaux prometteurs ont permis de développer plusieurs formulations de matériaux. Cependant, des questions restent en suspens au bout de ces trois années de thèse.

La première concerne la caractérisation plus approfondie des formulations développées. La caractérisation rhéologique des matériaux actifs n'a pu être réalisée, et il serait utile de la caractériser par différentes méthodes (rhéomètre ou cône d'Abrams), si possible sur des échantillons plus volumineux (à plus grande échelle). La mise en place d'essais mécaniques normalisés (à grande échelle) avec U_3O_8 permettrait également une comparaison directe avec les résultats des analogues caractérisés pendant cette thèse.

Les matériaux cimentaires développés doivent également subir une caractérisation de leur stabilité dimensionnelle, sur de plus longues échéances. Cette caractérisation permettra de juger de leur comportement dans le temps.

Les travaux dans les eaux porales (en bombe hydrothermale) ont montré une réactivité réelle à court terme. Les mécanismes réactionnels proposés mériteraient d'être approfondis par des calculs d'équilibre en solution, afin de déterminer les formes chimiques des espèces en présence. Des analyses complémentaires, combinant le dosage de l'uranium en solution et la quantification des phases dans le solide, permettraient également de déterminer les cinétiques de dissolution d' U_3O_8 et de précipitation de la Meta-ankoleite (dans le cas des MKP) ou d'uranates (dans le cas des matrices au ciment Portland), et d'approfondir ainsi le mécanisme réactionnel. Des études de la microstructure de l' U_3O_8 dans la matrice phospho-magnésienne et la matrice Portland, à long terme, viendraient également avantageusement compléter cette étude de la réactivité.

Une utilisation future de ces matériaux pour l'entreposage des combustibles usés les soumettrait, dans le temps, à des phénomènes non étudiés dans le cadre de ce travail. A titre d'exemple, des défauts cristallins dans le solide ou dans la microstructure des matériaux peuvent apparaître sous l'effet d'une irradiation interne, due à l'uranium dans le cas présent, ou externe, due au combustible dans une perspective d'entreposage, or, pour garantir la sûreté, les matériaux doivent conserver leurs propriétés à long terme. La qualification des matrices cimentaires nécessiterait donc une étude plus approfondie de l'impact balistique et chimique de l'irradiation, et de ses répercussions sur les propriétés thermomécaniques des matériaux. En première approche, des expériences d'irradiation aux ions pourraient être envisagées afin de décrire les mécanismes d'endommagement.

Références bibliographiques

- [1] Réseau de transport d'électricité, "Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France", rapport, 2017.
- [2] S. Hébrard, "Etude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplés à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réductrice du difluorure d'uranyle," , Thèse Université de Lorraine, 2004.
- [3] D. R. Michallet, "Conversion de UF₆ appauvri en U₃O₈," *J. Fluor. Chem.*, vol. 21, no. 1, p. 23, Sep. 1982.
- [4] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics 84th edition*. 2003.
- [5] OECD report, "Management of depleted uranium," 2001.
- [6] W. J. Quapp, J. Taylor, and C. Hundley, report, "DUCRETE : a cost effective radiation shielding material," 2000.
- [7] M. P. Little, "Risks associated with ionizing radiation," *Br. Med. Bull.*, vol. 68, pp. 259–275, 2003.
- [8] E. Kavaz, S. R. Armoosh, U. Perişanoğlu, N. Ahmadi, and M. Oltulu, "Gamma ray shielding effectiveness of the Portland cement pastes doped with brass-copper: An experimental study," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 166, no. July 2019, 2020.
- [9] J. H. Hubbel and M. J. Berger, "Photon attenuation and energy transfer coefficients tabulations and discussion," 1965.
- [10] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest," 1995.
- [11] S. Nicol, "Étude et construction d'un tomographe TEP/TDM pour petits animaux, combinant modules phoswich à scintillateurs et détecteur à pixels hybrides," p. 194, , Thèse Université Aix-Marseille, 2010.
- [12] S. S. Obaid, D. K. Gaikwad, and P. P. Pawar, "Determination of gamma ray shielding parameters of rocks and concrete," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 144, no. August 2017, pp. 356–360, 2018.
- [13] W. J. Quapp and P. A. Lessing, "U.S. Patent No. 5,786,611, 'Radiation Shielding Composition,' July," 1998.
- [14] W. J. Quapp and P. A. Lessing, "U.S. Patent No. 6,166,390, 'Radiation Shielding Composition,'" 2000.
- [15] R. Dhir and M. R. Jones, *Euro-Cements*. CRC Press, 1994.
- [16] A. M. Neville, *Properties of concrete*. 2011.
- [17] R. Kondo and S. Ueda, "Kinetics and mechanisms of the hydration of cements," in *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo*,

- 1968, pp. 203–248.
- [18] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*. 1997.
- [19] CIMBéton, “Les constituants des bétons et des mortiers,” 2005.
- [20] A. Nonat, “Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate,” *Mater. Struct.*, vol. 27, no. 4, pp. 187–195, 1994.
- [21] B. Felekoğlu, S. Türkel, and B. Baradan, “Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete,” *Build. Environ.*, vol. 42, no. 4, pp. 1795–1802, 2007.
- [22] X. Chen, “Effet du chauffage sur le comportement mécanique et poro-mécanique de matériaux cimentaires - propriétés hydrauliques et changements morphologiques,” 2009.
- [23] V. Baroghel-Bouny, “Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances,” Thèse ENPC, 1994.
- [24] F. Lea., *The Chemistry of Cement and Concrete*. 1998.
- [25] P. Mounanga, “Étude Expérimentale Du Comportement De Pâtes De Ciment Au Très Jeune Âge : Hydratation, Retraits, Propriétés Thermophysiques,” p. 245, Thèse Université de Nantes, 2003.
- [26] M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade, X. Turrillas, and J. Campo, “Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1633–1644, 2004.
- [27] G. Mounajed and W. Obeid, “Modélisation du comportement thermo-hygro-mécanique des bétons à hautes températures,” *Rapport intermédiaire pour le livre BHP 2000, document MOCAD*, 2001.
- [28] I. Hager, “Behaviour of cement concrete at high temperature,” *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 61, no. 1, pp. 145–154, 2013.
- [29] C. K. Chau, F. Qiao, and Z. Li, “Microstructure of magnesium potassium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 6, pp. 2911–2917, 2011.
- [30] J. Li, W. Zhang, and Y. Cao, “Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 58, pp. 122–128, May 2014.
- [31] S. A. Walling and J. L. Provis, “Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 7, pp. 4170–4204, Apr. 2016.
- [32] M. Le Rouzic, “Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens,” Thèse Université Paris-Est 2013.
- [33] S. Fan and B. Chen, “Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, pp. 480–486, 2014.
- [34] A. S. Wagh, *Chemically Bonded Phosphate Ceramics. 21st century materials with diverse applications*. 2004.
- [35] C. K. Chau, F. Qiao, and L. Zongjin, “Potentiometric Study of the Formation of

- Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate,” *J. Mater. Civ. Eng.*, pp. 586–591, 2012.
- [36] H. Lahalle *et al.*, “Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 87, pp. 77–86, 2016.
- [37] A. Viani, M. Pérez-Estébanez, S. Pollastri, and A. F. Gualtieri, “In situ synchrotron powder diffraction study of the setting reaction kinetics of magnesium-potassium phosphate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 344–352, 2016.
- [38] M. Le Rouzic, T. Chaussadent, L. Stefan, and M. Saillio, “On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 96, pp. 27–41, Jun. 2017.
- [39] M. Le Rouzic, T. Chaussadent, G. Platret, and L. Stefan, “Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 91, pp. 117–122, 2017.
- [40] F. Qiao, “Reaction Mechanisms of Magnesium Potassium Phosphate Cement and its Application,” Thèse, 2010.
- [41] B. Xu, F. Winnefeld, J. Kaufmann, and B. Lothenbach, “Influence of magnesium-to-phosphate ratio and water-to-cement ratio on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 123, no. June, p. 105781, Sep. 2019.
- [42] Y. Li and B. Chen, “Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 977–983, Oct. 2013.
- [43] B. Xu, B. Lothenbach, A. Leemann, and F. Winnefeld, “Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 108, no. September 2017, pp. 140–151, 2018.
- [44] A. Viani and P. Mácová, “Polyamorphism and frustrated crystallization in the acid–base reaction of magnesium potassium phosphate cements,” *CrystEngComm*, vol. 20, no. 32, pp. 4600–4613, 2018.
- [45] S. S. Seehra, S. Gupta, and S. Kumar, “Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements - characterisation and durability aspects,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 254–266, 1993.
- [46] J. W. Park, K. H. Kim, and K. Y. Ann, “Fundamental Properties of Magnesium Phosphate Cement Mortar for Rapid Repair of Concrete,” vol. 2016, 2016.
- [47] Y. Li, J. Sun, and B. Chen, “Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, pp. 177–183, 2014.
- [48] H. Ma, B. Xu, J. Liu, H. Pei, and Z. Li, “Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste,” *Mater. Des.*, vol. 64, pp. 497–502, 2014.
- [49] B. Xu, H. Ma, and Z. Li, “Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, pp. 1–9, 2015.

- [50] Q. Yang and X. Wu, “Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 3, pp. 389–396, 1999.
- [51] J. Yang and C. Qian, “Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and potassium phosphate cement pastes,” *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 25, no. 4, pp. 613–618, 2010.
- [52] Y. Li, Y. Li, T. Shi, and J. Li, “Experimental study on mechanical properties and fracture toughness of magnesium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 96, no. October, pp. 346–352, 2015.
- [53] Y. Li, T. Shi, and J. Li, “Effects of fly ash and quartz sand on water-resistance and salt-resistance of magnesium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 105, pp. 384–390, 2016.
- [54] Y. Tan, H. Yu, Y. Li, W. Bi, and X. Yao, “The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 126, pp. 313–320, 2016.
- [55] Z. Ding and Z. Li, “Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 1, pp. 11–18, 2005.
- [56] M. Le Rouzic, “Étude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires à base d’oxyde de magnésium,” Université Paris-Est, 2014.
- [57] Y. Li, T. Shi, B. Chen, and Y. Li, “Performance of magnesium phosphate cement at elevated temperatures,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 91, pp. 126–132, Aug. 2015.
- [58] X. Gao, A. Zhang, S. Li, B. Sun, and L. Zhang, “The resistance to high temperature of magnesia phosphate cement paste containing wollastonite,” *Mater. Struct.*, vol. 49, no. 8, pp. 3423–3434, Aug. 2016.
- [59] N. Liu and B. Chen, “Experimental research on magnesium phosphate cements containing alumina,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 121, pp. 354–360, 2016.
- [60] J. R. Conner and S. L. Hoeffner, “The History of Stabilization / Solidification Technology,” *Environ. Sci. Technol.*, no. May 2012, pp. 37–41, 2010.
- [61] C. S. Roger D. Spence, *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*, rapport, 2005.
- [62] C. D. Hills and S. J. T. Pollard, “The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 52, no. 2–3, pp. 171–191, 1997.
- [63] J. R. Conner, *Chemical fixation and solidification of hazardous waste*. 1990.
- [64] Q. Y. Chen, M. Tyrer, C. D. Hills, X. M. Yang, and P. Carey, “Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 1, pp. 390–403, 2009.
- [65] J. Kuterasińska-Warwas and A. Król, “Leaching of heavy metals from cementitious composites made of new ternary cements,” *E3S Web Conf.*, vol. 19, pp. 0–7, 2017.
- [66] X. C. Qiao, C. S. Poon, and C. R. Cheeseman, “Investigation into the stabilization /

- solidification performance of Portland cement through cement clinker phases,” vol. 139, pp. 238–243, 2007.
- [67] T. S. Singh and K. K. Pant, “Solidification / stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement , fly ash and polymeric materials,” vol. 131, pp. 29–36, 2006.
- [68] A. M. El-Kamash, M. R. El-Naggar, and M. I. El-Dessouky, “Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 2, pp. 310–316, 2006.
- [69] F. P. Glasser, “Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 52, pp. 151–170, 1997.
- [70] M. Pourbaix, *Atlas d’Equilibres Electrochimiques*. .
- [71] C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, P. Antonucci, C. Cannes, and S. Delpech, “Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 453, no. 1–3, pp. 31–40, Oct. 2014.
- [72] H. Lahalle, “Conditionnement de l’aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens,” Université de Bourgogne Franche-Comté, 2016.
- [73] I. Buj, J. Torras, D. Casellas, M. Rovira, and J. de Pablo, “Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 1, pp. 345–350, 2009.
- [74] I. Buj, J. Torras, M. Rovira, and J. de Pablo, “Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 789–794, 2010.
- [75] A. S. Wagh, D. Singh, S. Y. Jeong, and R. V. Strain, “Ceramicrete stabilization of low-level mixed wastes - a complete story,” in *18th U.S. DOE Low-Level Radioactive Waste Management Conference*, 1997, p. 10.
- [76] D. Singh, D. Barber, A. S. Wagh, R. V Strain, and M. Tlustochowicz, “Stabilization and disposal of argonne-west low-level mixed wastes in ceramicrete™ waste forms.,” in *Proceedings of waste management 1998 Conference (WM’98), Tucson, AZ, 1998*, vol. ANL/ET/CP-, p. 13.
- [77] A. S. Wagh, R. Strain, S. Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, and D. Singh, “Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 265, no. 3, pp. 295–307, 1999.
- [78] F. Bart, C. Cau-dit-coumes, F. Frizon, and S. Lorente, *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*. 2013.
- [79] Y.-S. Wang, J.-G. Dai, L. Wang, D. C. W. Tsang, and C. S. Poon, “Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement,” *Chemosphere*, vol. 190, no. October, pp. 90–96, Jan. 2018.
- [80] A. Covill, N. C. Hyatt, J. Hill, and N. C. Collier, “Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 110, no. 3, pp. 151–156, Apr. 2011.
- [81] W. J. Montague, “The Suitability of Magnesium Phosphate Cement for Uranium Metal

- Encapsulation", Thèse, 2014.
- [82] N. Collier, M. Harrison, M. Brogden, and B. Hanson, "Release of uranium from candidate wastefoms," *Mineral. Mag.*, vol. 76, no. 8, pp. 2939–2948, 2012.
- [83] P. Swift, H. Kinoshita, N. Collier, and C. Utton, "Phosphate modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation," *Adv. Appl. ...*, vol. 112, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [84] Fanny Crétaz, "Etude de la solubilité et des cinétiques de dissolution des phosphates et des vanadates d'uranium : implications pour l'amont du cycle électronucléaire", Thèse Université Montpellier 2, 2013.
- [85] V. S. Mehta, F. Maillot, Z. Wang, J. G. Catalano, and D. E. Giammar, "Effect of co-solutes on the products and solubility of uranium(VI) precipitated with phosphate," *Chem. Geol.*, vol. 364, pp. 66–75, 2014.
- [86] A. Singh, K. U. Ulrich, and D. E. Giammar, "Impact of phosphate on U(VI) immobilization in the presence of goethite," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 74, no. 22, pp. 6324–6343, 2010.
- [87] L. P. Moroni and F. P. Glasser, "Reactions between cement components and U(VI) oxide," *Waste Manag.*, vol. 15, no. 3, pp. 243–254, 1995.
- [88] M. Atkins and F. P. Glasser, "Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization," *Waste Manag.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 105–131, 1992.
- [89] J. Ferrada, L. R. Dole, and S. G. Ermichev, "Analyses of U.S. and R.F. Depleted-Uranium Concrete/Steel Transport and Storage Cask for Spent Nuclear Fuel," in *IHLRWM 2006, Las Vegas, NV, April 30-May 4, 2006*, pp. 871–879.
- [90] L. R. Dole and W. J. Quapp, "Radiation shielding using depleted uranium oxide in nonmetallic matrices," 2002.
- [91] J. J. Ferrada, L. R. Dole, and M. Hamilton, *Preconceptual design and cost study for a commercial plant to produce DUAGG for use in shielded casks*, no. December. 2002.
- [92] H. S. Gökçe, B. C. Öztürk, N. F. Çam, and Ö. Andiç-Çakır, "Gamma-ray attenuation coefficients and transmission thickness of high consistency heavyweight concrete containing mineral admixture," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 92, no. April, pp. 56–69, 2018.
- [93] S. M. Motahari Karein, A. A. Ramezani pour, T. Ebadi, S. Isapour, and M. Karakouzian, "A new approach for application of silica fume in concrete: Wet granulation," *Constr. Build. Mater.*, vol. 157, pp. 573–581, 2017.
- [94] R. Thomas *et al.*, "Thermal decomposition of $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Influence on structure, microstructure and hydrofluorination," *J. Nucl. Mater.*, vol. 483, pp. 149–157, 2017.
- [95] R. Thomas, "Réactivation des oxydes d'uranium en vue de leur hydrofluorination : influence des additifs et mécanismes," Université Lille 1, 2011.
- [96] D. A. Hall, R. Stevens, and B. El-Jazairi, "The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 3, pp. 455–465, 2001.

- [97] M. D. Cohen, J. Olek, and W. L. Dolch, “Mechanism of plastic shrinkage cracking in portland cement and portland cement-silica fume paste and mortar,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 103–119, Jan. 1990.
- [98] S. Mokéddem, “Contrôle de la rhéologie d’un béton et de son évolution lors du malaxage par des mesures en ligne à l’aide de la sonde Viscoprobe,” Thèse Ecole Centrale de Nantes, 2012.
- [99] N. Roussel and P. Coussot, “‘Fifty-cent rheometer’ for yield stress measurements: From slump to spreading flow,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 49, no. 3, pp. 705–718, 2005.
- [100] Z. Tan, S. A. Bernal, and J. L. Provis, “Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 50, no. 6, 2017.
- [101] N. Roussel, *Understanding the rheology of concrete*. 2012.
- [102] A. Ferhat Bingöl and I. Tohumcu, “Effects of different curing regimes on the compressive strength properties of self compacting concrete incorporating fly ash and silica fume,” *Mater. Des.*, vol. 51, pp. 12–18, 2013.
- [103] F. Lin and C. Meyer, “Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 255–265, Apr. 2009.
- [104] J. Hill, B. Whittle, J. Sharp, and M. Hayes, “Effect of Elevated Curing Temperature on Early Hydration and Microstructure of Composite cements,” *MRS Proceedings*, 757, vol. 757, pp. 1–5, 2002.
- [105] M. Safiuddin, S. N. Raman, and M. M. Zain, “Effect of Different Curing Methods on the Properties of Microsilica Concrete,” *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, no. 2007, pp. 87–95, 2007.
- [106] B. Lee, J. Bang, K. Shin, and Y. Kim, “The Effect of Specimen Size on the Results of Concrete Adiabatic Temperature Rise Test with Commercially Available Equipment,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 12, pp. 7861–7874, Dec. 2014.
- [107] E. Gruyaert, N. Robeyst, and N. De Belie, “Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 102, no. 3, pp. 941–951, 2010.
- [108] M. Liwu and D. Min, “Thermal behavior of cement matrix with high-volume mineral admixtures at early hydration age,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 10, pp. 1992–1998, 2006.
- [109] P. Acker, “Prise et durcissement des bétons: Les effets thermomécaniques,” *Tech. l’ingénieur. Constr.*, vol. 33, no. 0, pp. 1–11, 1998.
- [110] ASTM, “Standard Test Method for Making, Accelerated Curing, and Testing Concrete Compression Test Specimens,” 2003.
- [111] I. Elkhadiri, M. Palacios, and F. Puertas, “Effect of curing temperature on cement hydration,” pp. 65–75, 2009.
- [112] L. Gerward, N. Guilbert, K. B. Jensen, and H. Leving, “WinXCom - A program for calculating X-ray attenuation coefficients,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 71, no. 3–4, pp. 653–654, 2004.

-
- [113] H. Lahalle, C. Patapy, M. Glid, G. Renaudin, and M. Cyr, "Microstructural evolution/durability of magnesium phosphate cement paste over time in neutral and basic environments," *Cem. Concr. Res.*, vol. 122, no. January, pp. 42–58, 2019.
- [114] T. Tracz and T. Zdeb, "Effect of Hydration and Carbonation Progress on the Porosity and Permeability of Cement Pastes," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 1, p. 192, Jan. 2019.
- [115] E. Soudee, "Liants phsophomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité", Thèse INSA Lyon, 1999.
- [116] B. Lothenbach, B. Xu, and F. Winnefeld, "Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates," *Appl. Geochemistry*, vol. 111, no. May, 2019.
- [117] F. Qiao, C. K. Chau, and Z. Li, "Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 695–700, 2010.
- [118] A. S. Wagh, S. Y. Jeong, and D. Singh, "High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes," *High Strength Concr. Proc.*, pp. 542–553, 1999.
- [119] Y. Li, T. Shi, and B. Chen, "Experimental study of dipotassium hydrogen phosphate influencing properties of magnesium phosphate cement," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 28, no. 4, pp. 3–8, 2016.
- [120] Y. Xie, X. Lin, X. Pan, and T. Ji, "Preliminary investigation of the hydration mechanism of MgO-SiO₂-K₂HPO₄ cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 235, p. 117471, 2020.
- [121] H. Lahalle *et al.*, "Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid," *Cem. Concr. Res.*, vol. 109, no. July 2017, pp. 159–174, 2018.
- [122] P. C. Burns and K.-A. Hughes, "Studtite, [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂](H₂O)₂: The first structure of a peroxide mineral," *Am. Mineral.*, vol. 88, pp. 1165–1168, 2003.
- [123] F. Blanchard, F. Abraham, S. Grandjean, N. Vigier, and I. Hablot, "Procédé de synthèse d'un peroxyde ou hydroxoperoxyde mixte d'un actinyle et d'au moins un cation métallique di-, tri- ou tetracharge, peroxyde ou hydroxoperoxyde mixte ainsi obtenu et leurs applications, FR3015453A1."
- [124] R. Thomas *et al.*, "Thermal decomposition of (UO₂)(O₂)(H₂O)₂](H₂O)₂: Influence on structure, microstructure and hydrofluorination," *J. Nucl. Mater.*, vol. 483, pp. 149–157, 2017.
- [125] D. Gorman-Lewis *et al.*, "Thermodynamic properties of autunite, uranyl hydrogen phosphate, and uranyl orthophosphate from solubility and calorimetric measurements," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 19, pp. 7416–7422, 2009.
- [126] S. Vyazovkin and T. L. Ferrin, "Thermomechanical study of the high temperature phase transition in KH₂PO₄," *Solid State Commun.*, vol. 113, pp. 627–631, 2000.
- [127] B. Xu, B. Lothenbach, and H. Ma, "Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate mortars: Effect of the ratio between fly ash and magnesia," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, no. April, pp. 169–177, 2018.
- [128] A. J. Hamad, "Size and shape effect of specimen on the compressive strength of HPLWFC reinforced with glass fibres," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 373–380, Oct. 2017.

- [129] L. J. Gardner *et al.*, “Evolution of phase assemblage of blended magnesium potassium phosphate cement binders at 200 and 1000°C,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 114, no. 7, pp. 386–392, 2015.
- [130] M. Singh, A. Srivastava, and D. Bhunia, “An investigation on effect of partial replacement of cement by waste marble slurry,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 134, pp. 471–488, 2017.
- [131] D. K. Ashish, “Feasibility of waste marble powder in concrete as partial substitution of cement and sand amalgam for sustainable growth,” *J. Build. Eng.*, vol. 15, no. September 2017, pp. 236–242, 2018.
- [132] M. S. Meddah, S. Zitouni, and S. Belâabes, “Effect of content and particle size distribution of coarse aggregate on the compressive strength of concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 4, pp. 505–512, 2010.
- [133] B. W. Langan, K. Weng, and M. A. Ward, “Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 7, pp. 1045–1051, 2002.
- [134] P. Lawrence, M. Cyr, and E. Ringot, “Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1092–1105, Jun. 2005.
- [135] Y. Benachour, C. A. Davy, F. Skoczylas, and H. Houari, “Effect of a high calcite filler addition upon microstructural , mechanical , shrinkage and transport properties of a mortar,” *Cem. Concr. Res. J.*, vol. 38, pp. 727–736, 2008.
- [136] L. Stefan, “Étude expérimentale et modélisation de l ’ évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires”, Thèse ENS Cachan, 2009.
- [137] J. P. Charron, “Contribution à l’étude du comportement au jeune âge des matériaux cimentaires en conditions de déformations libre et restreinte, Thèse Université de Laval,” 2002.
- [138] Q. X. Le, “A study of temperature gradient effects on mechanical properties of concrete at elevated temperatures,” Thèse, 2016.
- [139] Q. X. Le, V. T. N. Dao, J. L. Torero, C. Maluk, and L. Bisby, “Effects of temperature and temperature gradient on concrete performance at elevated temperatures,” *Adv. Struct. Eng.*, vol. 21, no. 8, pp. 1223–1233, Jun. 2018.
- [140] K.-H. Kim, S.-E. Jeon, J.-K. Kim, and S. Yang, “An experimental study on thermal conductivity of concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 363–371, Mar. 2003.
- [141] C. Zemri and M. Bachir Bouiadjra, “Comparison between physical–mechanical properties of mortar made with Portland cement (CEMI) and slag cement (CEMIII) subjected to elevated temperature,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 12, p. e00339, 2020.
- [142] G. A. Khoury, “Compressive strength of concrete at high temperatures: A reassessment,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 44, no. 161, pp. 291–309, 1992.
- [143] G. A. Khoury, “Effect of fire on concrete and concrete structures,” *Prog. Struct. Eng. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 429–447, 2000.
- [144] D. D. Zheng, T. Ji, C. Q. Wang, C. J. Sun, X. J. Lin, and K. M. A. Hossain, “Effect of the combination of fly ash and silica fume on water resistance of Magnesium-Potassium

- Phosphate Cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 106, pp. 415–421, 2016.
- [145] S. H. Feng and G. H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*. 2017.
- [146] E. C. Golovich, D. M. Wellman, R. J. Serne, and C. C. Bovaird, “Summary of Uranium Solubility Studies in Concrete Waste Forms and Vadose Zone Environments,” no. Report PNNL-20726, p. 61, 2011.
- [147] H. L. Lobeck, J. K. Isner, and P. C. Burns, “Transformation of Uranyl Peroxide Studtite, $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, to Soluble Nanoscale Cage Clusters,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 10, pp. 6781–6789, 2019.
- [148] F. Adenot, “Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. Thèse de doctorat, Université d’Orléans, France,” 1992.
- [149] B. Gerard, “Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage des déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, et Université Laval, Québec, Canada,” 1996.
- [150] T. De Larrard, “Variabilité des propriétés du béton : caractérisation expérimentale et modélisation probabiliste de la lixiviation,” p. 178, 2010.
- [151] E. Guillon, “Durabilité des matériaux cimentaires : modélisation de l’ influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles,” 2007.
- [152] G. Mollon, “Mécanique des matériaux granulaires,” *Insa Lyon*, p. 118, 2015.
- [153] G. Roquier, “Etude de la compacité optimale des mélanges granulaires binaires : classe granulaire dominante, effet de paroi, effet de desserrement,” 2016.
- [154] M. Tuncan, Ö. Ariöz, K. Ramyar, B. Karasu, A. Tuncan, and K. Kılınc, “Effect of Compaction on Assessed Concrete Strength,” *IV. Ceram. Glas. Enamel, Glaze Pigment Semin. with Int. Particip. (SERES 2007)*, no. November, pp. 847–853, 2007.
- [155] T. Sedran, F. De Larrard, and L. Le Guen, “Détermination de la compacité des ciments et additions minérales à la sonde de Vicat,” *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, no. 270–271, pp. 155–163, 2007.
- [156] R. Howes, M. N. S. Hadi, and W. South, “Concrete strength reduction due to over compaction,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 197, pp. 725–733, 2019.
- [157] F. S. Barbosa, A. L. Beaucour, M. C. R. Farage, and S. Ortola, “Image processing applied to the analysis of segregation in lightweight aggregate concretes,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 8, pp. 3375–3381, 2011.
- [158] A. C. P. Santos, J. A. Ortiz-lozano, N. Villegas, and A. Aguado, “Experimental study about the effects of granular skeleton distribution on the mechanical properties of self-compacting concrete (SCC),” *Constr. Build. Mater.*, vol. 78, pp. 40–49, 2015.
- [159] G. Bernier, “Formulation des bétons,” *Techniques de l’ingénieur*, p. 33, 2004.
- [160] M. S. Meddah, S. Zitouni, and S. Belâabas, “Effect of content and particle size distribution of coarse aggregate on the compressive strength of concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 4, pp. 505–512, 2010.

- [161] P. K. Mehta and P. J. Monteiro, *Concrete : Microstructure, properties, and materials*. 2005.
- [162] T. C. Powers, “Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–6, Jan. 1958.
- [163] H. J. H. Brouwers, “The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1697–1716, 2004.
- [164] A. Bresson, “Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge. Thèse de doctorat,” p. 197, 2006.
- [165] C. Vernet, “Petit mémento de chimie des ciments,” *La durabilité des bétons, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées*, 1992.
- [166] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. M. Monteiro, “Cement and Concrete Research Advances in understanding hydration of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 38–56, 2015.
- [167] V. K. Peterson, D. A. Neumann, and R. A. Livingston, “Hydration of Tricalcium and Dicalcium Silicate Mixtures Studied Using Quasielastic Neutron Scattering,” pp. 14449–14453, 2005.
- [168] D. P. Bentz, E. J. Garboczi, C. J. Haecker, and O. M. Jensen, “Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 10, pp. 1663–1671, 1999.
- [169] D. P. Bentz, O. M. Jensen, K. K. Hansen, J. F. Olesen, H. Stang, and C. J. Haecker, “Influence of Cement Particle-Size Distribution on Early Age Autogenous Strains and Stresses in Cement-Based Materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 129–135, 2001.
- [170] I. B. Topçu and A. Uğurlu, “Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 7, pp. 1071–1075, 2003.
- [171] V. Waller, “Relations Entre Composition Des Betons, Exothermie En Cours De Prise Et Resistance En Compression,” 2000.
- [172] R. Dron, “L’activité pouzzolanique, Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées,” *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, n°93*, pp. 66–69, 1978.
- [173] M. J. McCarthy and T. D. Dyer, “Pozzolanas and Pozzolanic Materials,” in *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 5th ed., Elsevier, 2019, pp. 363–467.
- [174] M. Robira, “Propriétés physico-chimiques et comportement différé des matériaux cimentaires sous irradiations gamma,” Thèse Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2018.
- [175] A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snellings, and J. Haufe, “The pore solution of blended cements: a review,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 49, no. 8, pp. 3341–3367, 2016.
- [176] K. L. Scrivener, J. L. Cabiron, and R. Letourneux, “High-performance concretes from calcium aluminate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1215–1223, 1999.
- [177] J. Ollivier and A. Vichot, *La durabilité des bétons*. 2010.

- [178] G. Zhang, G. Li, and T. He, “Effects of sulphoaluminate cement on the strength and water stability of magnesium potassium phosphate cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 132, pp. 335–342, 2017.
- [179] F. Winnefeld and B. Lothenbach, “Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1239–1247, 2010.
- [180] J. B. Champenois, A. Cau dit Coumes, C., Poulesquen, P. Le Bescop, and D. Damidot, “Conditioning highly concentrated borate solutions with calcium sulphoaluminate cement,” in *Proceedings of NUWCEM 2011 conference, Avignon, France*, 2011.
- [181] M. B. Thürmer, C. E. Diehl, and L. A. L. dos Santos, “Calcium phosphate cements based on alpha-tricalcium phosphate obtained by wet method: Synthesis and milling effects,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 16, pp. 18094–18099, 2016.
- [182] C. Combes and C. Rey, “Biomatériaux à base de phosphates de calcium,” *Tech. l’ingénieur*, vol. n4950, no. 0, pp. 1–25, 2013.
- [183] D. E. Latta, K. M. Kemner, B. Mishra, and M. I. Boyanov, “Effects of calcium and phosphate on uranium(IV) oxidation: Comparison between nanoparticulate uraninite and amorphous UIV-phosphate,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 174, pp. 122–142, 2016.
- [184] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, and L. Lorenzen, “Potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications,” *Miner. Eng.*, vol. 10, no. 7, pp. 659–669, 1997.
- [185] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and L. Lorenzen, “Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 283–291, 1998.
- [186] J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer, and J. D. Smith, “Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based ‘geopolymers,’” *Appl. Geochemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 423–434, 2004.
- [187] J. Zhang, J. L. Provis, D. Feng, and J. S. J. van Deventer, “Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 587–598, 2008.
- [188] B. I. El-Eswed, R. I. Yousef, M. Alshaaer, I. Hamadneh, S. I. Al-Gharabli, and F. Khalili, “Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 137, pp. 34–42, 2015.
- [189] D. Lambertin, F. Frizon, A. Blachère, and F. Bart, “Corrosion of clean Mg-Zr alloys in various basic media for waste encapsulation,” in *Proceedings of Nuwcem 2011 conference*, 2011.
- [190] M. Y. Khalil and E. Merz, “Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 211, no. 2, pp. 141–148, 1994.
- [191] E. I. Al-Sahawneh, “Size effect and strength correction factors for normal weight concrete specimens under uniaxial compression stress,” *Contemp. Eng. Sci.*, vol. 6, no. 1–4, pp. 57–68, 2013.
- [192] M. A. S. Sudin and M. Ramli, “Effect of Specimen Shape and Size on the Compressive Strength of Foamed Concrete,” vol. 3, pp. 0–5, 2014.

- [193] J. R. del Viso, J. R. Carmona, and G. Ruiz, “Shape and size effects on the compressive strength of high-strength concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 386–395, 2008.
- [194] K. Das, D. Basu, G. Walter, S. Gonzalez, A. Velazquez-Lazada, and G. Zigh, “Thermal Analysis of Horizontal Storage Casks for Extended Storage Applications,” 2014.
- [195] R. Meyer *et al.*, “NDE to Manage Atmospheric SCC in Canisters for Dry Storage of Spent Fuel: An Assessment,” 2013.
- [196] S. R. Suffield, J. M. Cuta, J. A. Fort, B. A. Collins, H. E. Adkins, and E. R. Siciliano, “Thermal Modeling of NUHOMS HSM-15 and HSM-1 Storage Modules at Calvert Cliffs Nuclear Power Station ISFSI,” no. October, 2012.
- [197] G. Banken, K. Tavassoli, and J. Bondre, “Validation of computational fluid dynamics code models for used fuel dry storage systems,” p. 12.
- [198] X. Gauthier, “Comparaison de deux techniques de séchage en granulation humide,” 2003.
- [199] G. M. Walker, “Chapter 4 Drum Granulation Processes,” in *Handbook of Powder Technology*, vol. 11, 2007, pp. 219–254.
- [200] K. Saleh and P. Guigon, “Mise en œuvre des poudres Granulation humide : bases et théorie,” *Tech. l’ingénieur*, vol. J2254, no. 0, 2009.
- [201] K. Saleh and P. Guigon, “Mise en œuvre des poudres. Techniques de granulation humide et liants,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–20, 2009.
- [202] S. M. Iveson and J. D. Luster, “Growth regime map for liquid-bound granules,” *AIChE J.*, vol. 44, no. 7, pp. 1510–1518, 1998.
- [203] H. Ahmadian, A. Hassanpour, and M. Ghadiri, “Analysis of granule breakage in a rotary mixing drum: Experimental study and distinct element analysis,” *Powder Technol.*, vol. 210, no. 2, pp. 175–180, 2011.
- [204] M. Butensky and D. Hyman, “Rotary Drum Granulation. An Experimental Study of the Factors Affecting Granule Size,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 10, no. 2, pp. 212–219, 1971.
- [205] R. Ramachandran *et al.*, “Experimental studies on distributions of granule size, binder content and porosity in batch drum granulation: Inferences on process modelling requirements and process sensitivities,” *Powder Technol.*, vol. 188, no. 2, pp. 89–101, 2008.
- [206] L. J. Gardner, S. A. Bernal, S. A. Walling, C. L. Corkhill, J. L. Provis, and N. C. Hyatt, “Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 78–87, 2015.
- [207] B. Xu, B. Lothenbach, and H. Ma, “Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate mortars: Effect of the ratio between fly ash and magnesia,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, no. November 2017, pp. 169–177, 2018.
- [208] Y. Y. Kim, K. M. Lee, J. W. Bang, and S. J. Kwon, “Effect of W/C ratio on durability and porosity in cement mortar with constant cement amount,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014.

- [209] G. Bernier, "Formulation des bétons," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. 28, 2004.

Liste des annexes

Annexes du chapitre I

Annexe I-1	Amont du cycle de l'uranium	235
Annexe I-2	Compléments sur la pâte de ciment Portland	237
Annexe I-3	Compléments sur le squelette granulaire des mortiers et bétons	245
Annexe I-4	Ciments résistants en température	251

Annexes du chapitre II

Annexe II-1	Méthodes de caractérisations physiques	254
Annexe II-2	Méthodes de caractérisations chimiques	256
Annexe II-3	Mesure du temps de prise au prisomètre Vicat	258
Annexe II-4	Essais mécaniques miniaturisés	259
Annexe II-5	Description des systèmes d'entreposage de combustible usé NUHOMS®	266
Annexe II-6	Mise en forme des poudres par granulation humide	269

Annexes du chapitre III

Annexe III-1	Calculs théoriques pour l'incorporation de l'uranium appauvri	276
Annexe III-2	Analyses infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) du gonflement des matrices MKP	280
Annexe III-3	Etude des performances mécaniques des matrices MKP	283

Annexes du chapitre IV

Annexe IV-1	Optimisation de la formulation des mortiers au ciment Portland	288
Annexe IV-2	Calculs de compositions massiques des mortiers à l' U_3O_8	292
Annexe IV-3	Etude de la réactivité des fines en présence d'un ciment Portland	295
Annexe IV-4	Notion d'empilement granulaire	300

Annexes du chapitre V

Annexe V-1	Compléments aux essais de stabilité de l'uranium appauvri en eaux cimentaires	301
Annexe V-2	Diffractogrammes de la réactivité de l'uranium dans les eaux cimentaires	305

Annexe I-1 :

Amont du cycle de l'uranium

I. L'amont du cycle de l'uranium

L'Amont du cycle correspond aux opérations d'extraction, de concentration, de conversion et d'enrichissement de l'uranium naturel. L'uranium naturel (${}_{92}\text{U}$) est composé de plusieurs isotopes, c'est-à-dire de plusieurs atomes ayant un nombre de protons identiques ($Z=92$) mais un nombre de neutrons (N), et donc de nucléons ($A=Z+N$), variable. Les trois principaux isotopes de l'uranium naturel sont l'uranium 238 (${}^{238}\text{U}$), l'uranium 235 (${}^{235}\text{U}$) et l'uranium 234 (${}^{234}\text{U}$). Leurs abondances isotopiques sont de plus de 99%, moins de 1% et moins de 0.006% respectivement. L'opération d'enrichissement correspond à la séparation isotopique des constituants de l'uranium naturel, en vue d'enrichir la concentration en ${}^{235}\text{U}$, seul noyau fissile. Cette opération s'effectue par ultra centrifugation de UF_6 et conduit à un sous-produit appauvri en isotope ${}^{235}\text{U}$ appelé uranium appauvri (U_{app}). En France, l'uranium appauvri en attente de valorisation est stocké sous forme d'octaoxyde d'uranium U_3O_8 .

II. Origine de l'uranium appauvri (U_{app})

Cette partie décrit l'ensemble des étapes industrielles nécessaires à la production de l'uranium appauvri. L'amont du cycle correspond aux étapes de purification et de concentration isotopique, afin de fabriquer le combustible enrichi. Pour cela, la première étape consiste à dissoudre les concentrés miniers afin de purifier l'uranium de ses impuretés (Fe, As, V, Mo, Zr...) par l'utilisation d'acide sulfurique. Suite à cette étape, l'uranium est transformé en U_3O_8 , afin d'être acheminé dans les usines de purification.

Cette étape de purification correspond à la dissolution de l'uranium sous forme U_3O_8 dans une solution d'acide nitrique concentré (Figure 115). Après une étape de concentration en uranium de ces effluents, l'uranium est alors présent sous la forme $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pour permettre une hydro-fluoration de cet uranium, une dénitrification préalable est effectuée (chauffage thermique), lui permettant de se transformer en trioxyde d'uranium UO_3 , suivi d'une réduction sous hydrogène, le transformant sous la forme UO_2 . Le dioxyde d'uranium peut alors subir une hydro-fluoration par HF, permettant de synthétiser le tétrafluorure d'uranium UF_4 . Celui-ci

subit une fluoration par F_2 anhydre, générant de l' UF_6 . L'ensemble de ces étapes est schématisé à la Figure 115.

Du fait de la légère différence de masse atomique entre ^{235}U et ^{238}U , il est possible de les séparer par centrifugation. L'enrichissement isotopique en ^{235}U s'effectue ainsi dans des ultracentrifugeuses où UF_6 est incorporé sous forme de gaz. Ce composé a été choisi pour sa faible température d'ébullition de $56.5^\circ C$. L'uranium enrichi est ainsi récupéré au centre de ces centrifugeuses et l'uranium appauvri sur les parties externes.

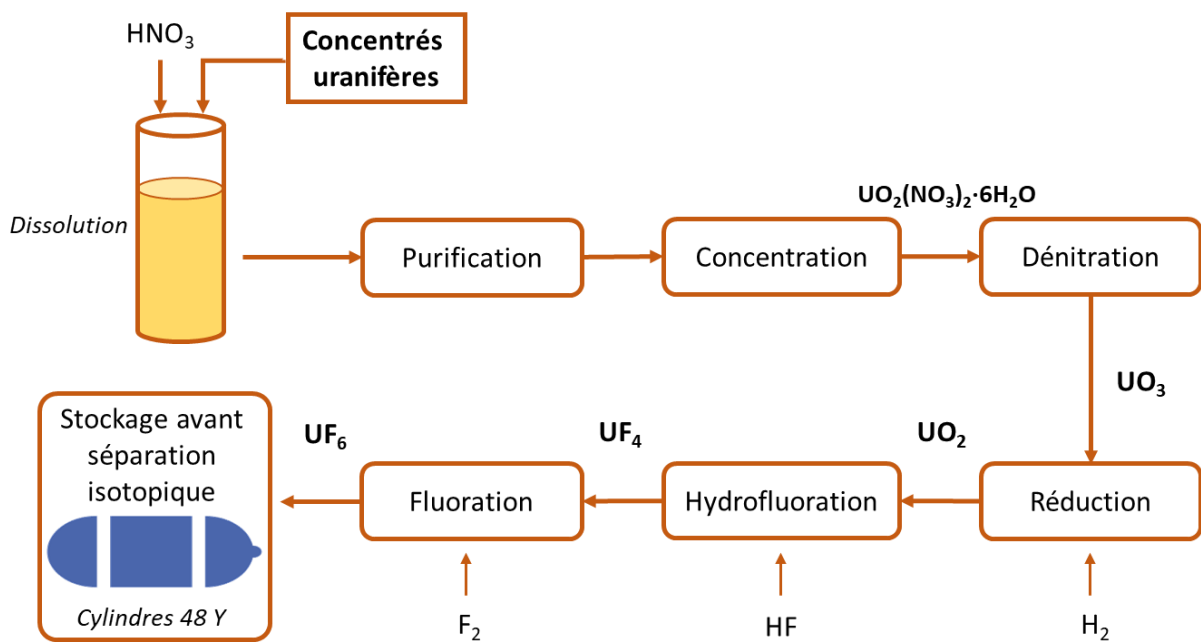


Figure 115 : Schéma du procédé de conversion des concentrés uranifères par voie humide utilisé par Orano

Annexe I-2 : Compléments sur le squelette granulaire des mortiers et bétons

I. Notion de compacité

En pratique, la distribution granulométrique (i.e. la distribution de tailles de grains) du squelette granulaire est optimisée, afin d'obtenir une compacité maximale de l'empilement des grains. En effet, pour développer des propriétés mécaniques élevées, il faut le minimum de vide à l'intérieur du matériau [152].

La compacité ou fraction solide décrit le taux d'occupation d'un empilement granulaire. Dans le cas de sphères mono-disperses en taille, le taux de compacité maximal est de 0,74. Il correspond à une structure de type hexagonale compacte ou cubique à faces centrées [153]. Pour augmenter la compacité au-delà de cette valeur, il faut utiliser un ensemble de particules de tailles différentes. Dans la Grèce Antique, Apollonius de Perge a esquissé ce principe à travers l'empilement dit apollonien (Figure 116).

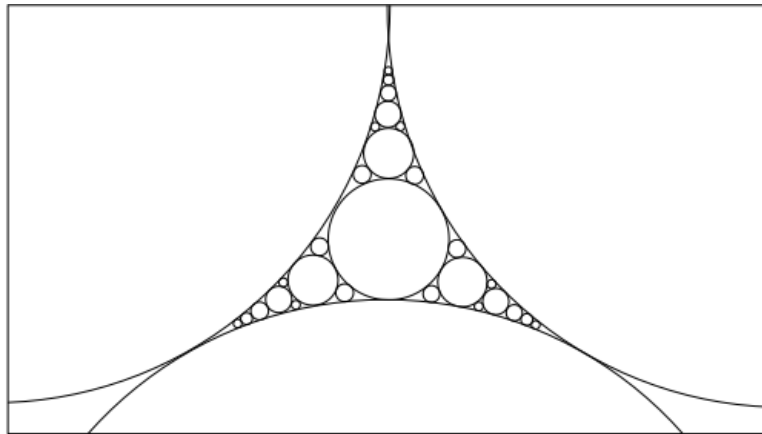


Figure 116 : Empilement apollonien de particules d'après Roquier [153]

La fraction solide ou compacité F_s d'un mélange de grains représente le rapport entre le volume de matières solides V_s et le volume apparent V_{app} contenant cette matière. Ce volume V_{app} correspond à la somme du volume V_s de solides et du volume V_p des pores.

$$F_s = \frac{V_s}{V_{app}} = \frac{V_s}{V_s + V_p} \quad \text{Équation 43}$$

Bien qu'elles ne soient pas indépendantes de F_s , d'autres grandeurs sont définies en pratique, comme la porosité n qui est le rapport du volume des pores V_p sur le volume apparent V_{app} . L'indice des vides e correspond au rapport du volume des pores V_p sur le volume des solides V_s . Pour augmenter F_s , il faut combler les pores présents par des particules plus fines. La fraction solide maximale correspond au modèle apollonien, pour lequel F_s vaut alors 1, ce qui correspond à un empilement de particules de tailles différentes et infini. Dans le cas d'un mélange bimodal de particules, il existe deux cas limites possibles, correspondant soit à une prédominance des grosses particules (Figure 117 - a), soit à une prédominance des petites particules (Figure 117 - b). La fraction solide des populations prises séparément est toujours inférieure à la fraction solide d'un mélange de deux populations.

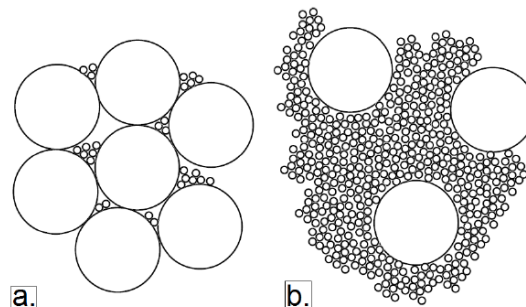


Figure 117 : Cas limite de distribution bimodale, (a) prédominance des grosses particules et (b) prédominance des petites particules selon Mollon [152]

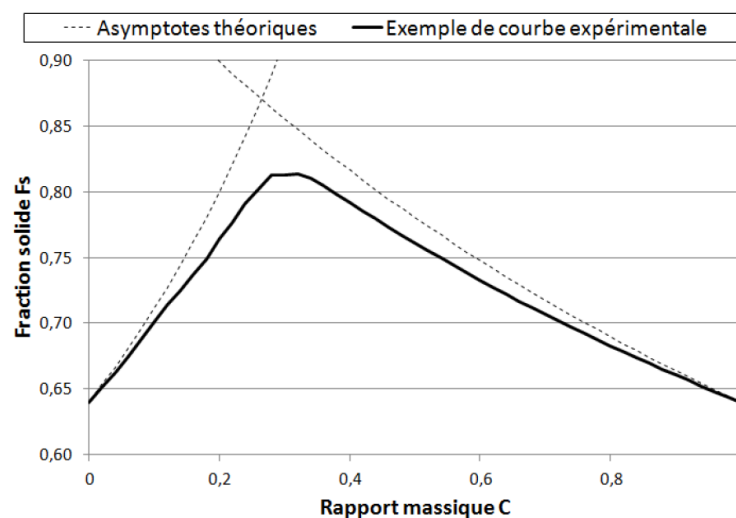


Figure 118 : Influence du rapport massique entre petites et grosses particules sur la fraction solide d'un mélange bimodal d'après Mollon [152]

En se basant sur ce principe, la courbe de la fraction solide en fonction de la concentration en grosses particules (cas de la Figure 118) permet de connaître le mélange bimodal ayant la fraction solide la plus élevée. Dans le cas reporté, le maximum est atteint pour une concentration en petites particules de 0,3. Ce maximum dépend du diamètre des particules.

II. Paramètres pilotant la compacité

Si l'empilement granulaire est réalisé par simple déversement d'un ensemble de grains, il atteindra un arrangement dit naturel, loin de la compacité maximale. La vibration, couramment utilisée dans le Génie Civil, permet de se rapprocher de l'arrangement idéal.

On définit alors un indice de serrage K , qui augmente avec l'énergie de vibration (i.e. de compactage ou serrage) appliquée au mélange. K dépend essentiellement de la méthode de mise en place utilisée.

Pour un assemblage granulaire fait de sphères de même taille, K est défini le rapport entre la proportion volumique réelle de solides ϕ_1 et la différence entre la proportion volumique maximale ϕ_1^* et la proportion volumique réelle ϕ_1 :

$$K = \frac{\phi_1}{\phi_1^* - \phi_1}$$

Dans ce cas, le versement correspond à un indice de serrage de 3,6 alors que par vibration, il augmente à une valeur de 6,4.

Plus le compactage sera important, plus la compacité (fraction solide) le sera également. Des travaux menés par Tuncan *et al.* [154] mettent en évidence que les matrices cimentaires qui ont subi une étape de compaction par vibration possèdent une résistance en compression plus élevée. Ils ont étudié deux types de vibration (vibrations internes et vibrations par utilisation d'une tige) avec une référence sans compaction. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'utilisation de vibrations internes (*via* l'utilisation d'une aiguille vibrante). Les matrices fabriquées sans vibration présentent des résultats plus faibles.

La Figure 119 montre l'effet de différents types de compactage. Chaque indice de serrage correspondant à un mode de compactage. L'augmentation de cet indice permet d'augmenter la fraction solide [155].

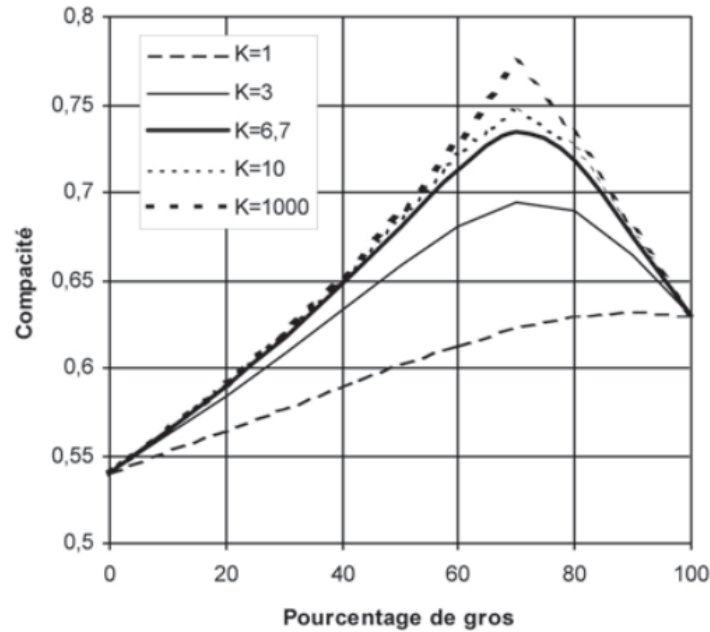


Figure 119 : Influence de l'indice de serrage K sur la compacité d'un mélange bimodal selon Sedran [155]

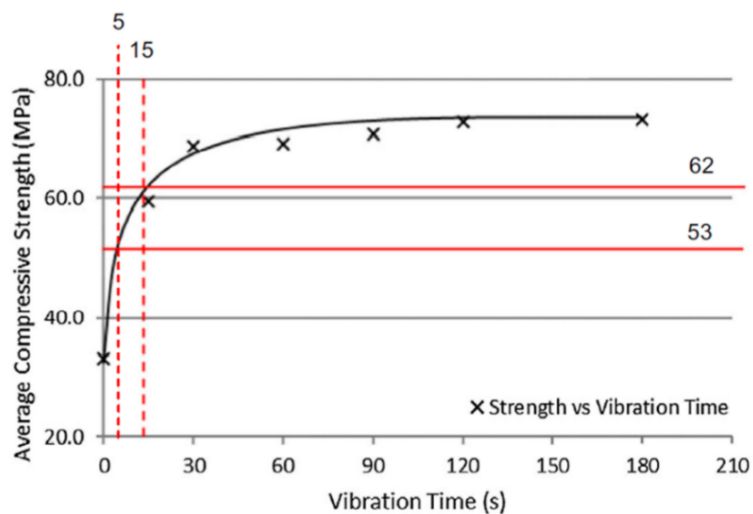


Figure 120 : Evolution de la résistance en compression à 28 jours en fonction du temps de vibration d'après Howes[156]

La littérature rapporte qu'une compaction trop importante ne réduit nécessairement pas les performances mécaniques. Par exemple, Howes *et al.* [156] ont étudié des temps de vibration allant jusqu'à plus de 5 minutes. Leurs résultats montrent que la sur-compaction n'a pas d'effet sur la résistance en compression (Figure 120) et qu'elle n'influe pas non plus sur la ségrégation des agrégats. Neville [16] rapporte que la ségrégation (qui est la séparation des classes granulaires, les grains les plus gros se mettant au fond du mélange, et les plus fins au-dessus) est due principalement à la différence de masse volumique entre les agrégats, mais également

à la différence de masse volumique entre les agrégats et la pâte de ciment [157], et à l'ouvrabilité du matériau. Plus le matériau cimentaire sera fluide, plus le risque de ségrégation sera important.

III. Courbes granulométriques continues ou discontinues ?

Un autre facteur qui influence les propriétés physiques des mortiers et des bétons est le type squelette granulaire utilisé : soit il est continu (Figure 121 - a), soit il est discontinu (Figure 121-b). Lorsqu'on trace la répartition en volume relatif ou cumulé des tailles de grains d'un empilement granulaire, un squelette continu comporte des grains sur une gamme de tailles sans discontinuité (spectre granulométrique continu, i.e. avec une proportion non négligeable de chaque taille de grains), ce qui n'est pas le cas du squelette discontinu.

Les matériaux issus de ces deux types de squelettes posséderont des propriétés physiques différentes (par exemple en terme de rhéologie et de résistance mécanique). Ainsi, Santos *et al.* [158] recommandent l'utilisation d'un spectre granulométrique continu pour une coulée par décharge directe (écoulement) et l'utilisation d'un spectre granulométrique discontinu pour un béton pompable.

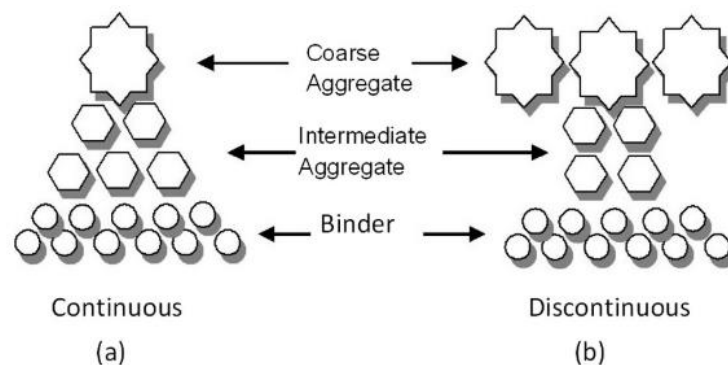


Figure 121 : Représentation des deux types de squelette granulaire (a. type continu et b. type discontinu) selon Santos *et al.*[100]

Santos *et al.*[158] montrent également que le risque de ségrégation est plus important pour un spectre granulométrique discontinu, car la quantité d'agrégats intermédiaires est inférieure. Au contraire, dans le cas d'un spectre granulométrique continu, les agrégats intermédiaires permettent d'éviter la ségrégation en bloquant la descente des gros agrégats. Dans cette même étude, du point de vue des propriétés physiques, la résistance mécanique en compression est du même ordre quel que soit le spectre granulaire utilisé.

D'autres travaux [102],[135] ont montré que l'ajout d'une certaine quantité de fines comme des cendres volantes, de la fumée de silice ou encore des fillers calcaires permettent d'augmenter la résistance en compression. Cette augmentation provient du comblement des vides (*i.e.* des pores) par les fines, ce qui permet d'augmenter la fraction solide (compacité). En général, l'obtention de bonnes performances nécessite l'utilisation d'une granulométrie relativement étalée. Ceci permet en effet d'avoir une porosité faible et une fraction solide élevée (Figure 122).

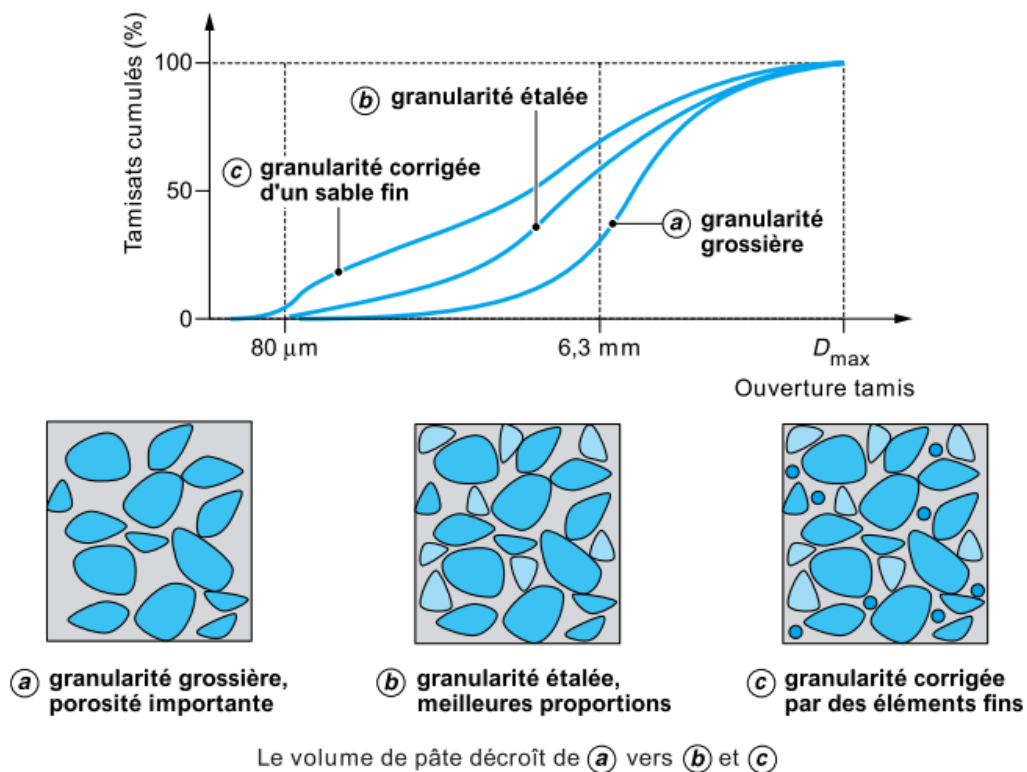


Figure 122 : Compacité d'un squelette granulaire en fonction de la granulométrie et des corrections effectuées d'après Bernier [159]

IV. Effet du squelette granulaire sur la résistance en compression

Meddah et al. [132] ont étudié l'influence de la composition du squelette granulaire sur la résistance en compression de bétons. Les matrices formulées sont composées soit de 2 classes de tailles de grains (mélange binaire) ou de 3 classes (mélanges ternaires) en diverses proportions (Tableau 53).

Tableau 53 : Combinaisons granulaires investiguées par Meddah et al.[28]

Mixture code	Coarse aggregate fraction (%)			Coarse aggregate fraction (kg/m ³)			Total coarse aggregate (kg/m ³)
	3/8	8/15	15/25	3/8	8/15	15/25	
C1	40	60	0	480	720	0	1200
C2	20	0	80	250	0	990	1240
C3	0	50	50	0	585	585	1170
C4	20	40	40	250	495	495	1240

En l'absence de plastifiant ou de superplastifiant, les résultats montrent que la formulation composée d'un squelette granulaire ternaire (C4) possède les meilleures performances mécaniques (Figure 125). Cependant, la formulation (C2) avec un mélange binaire obtient des performances proches après 28 jours, bien qu'elle soit composée de 2 classes non successives (squelette granulaire discontinu). Ces deux classes respectent des proportions de 80% de gros grains et 20% de grains fins, ce qui se rapproche de l'optimum de compacité (voir Figure 121 et Figure 122). Cela signifie que de bonnes performances mécaniques peuvent être obtenues malgré un squelette discontinu, moyennant qu'une bonne compacité est maintenue.

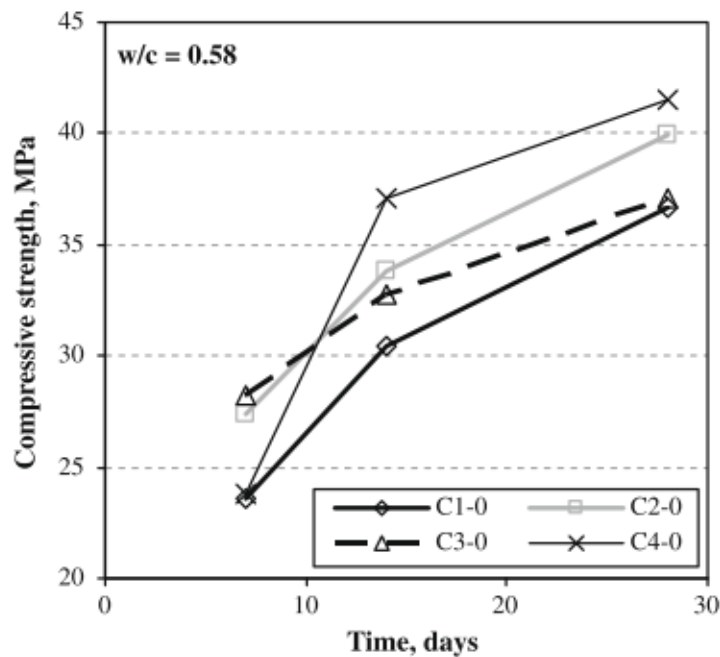


Figure 123 : Evolution de la résistance en compression de béton ($E/C=0.58$) pour 4 squelettes granulaires selon Meddah[160]

Selon les travaux de Mehta et Monteiro [161] un squelette granulaire optimisé conduit à une porosité faible induisant de meilleures performances mécaniques et donc une meilleure durabilité du matériau. Cette relation est illustrée par la Figure 124.

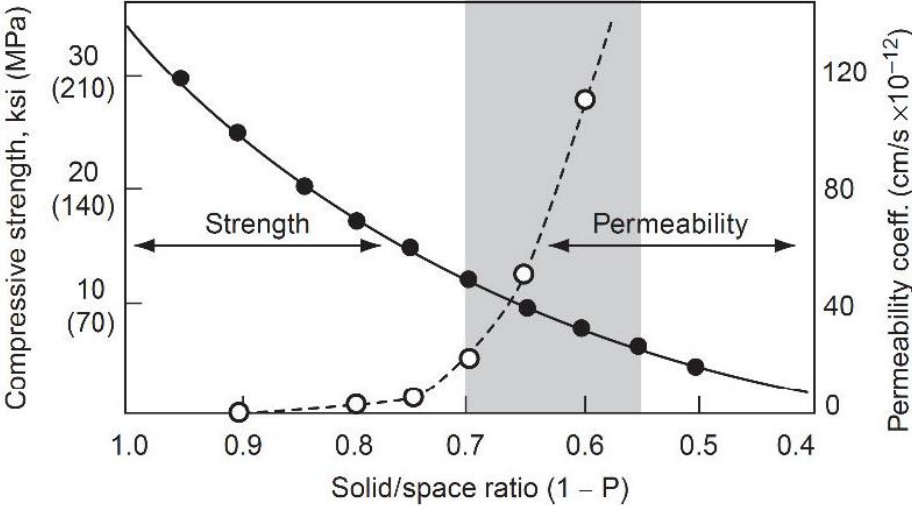


Figure 124 : Relation entre la résistance en compression et de la perméabilité en fonction de la fraction solide d'après Mehta et Monteiro [161]

Annexe I-3 : Compléments sur la pâte de ciment Portland

I. Porosité et perméabilité

La pâte de ciment Portland est constituée d'un mélange de ciment anhydre, en poudre, et d'eau, qui s'hydrate, durcit, et fait prise avec le temps. Dès que la prise a eu lieu, qu'elle soit partielle ou complète, on parle de pâte de ciment (partiellement) hydratée.

Les propriétés structurales et physiques de la pâte de ciment Portland hydratée sont décrites notamment dans les travaux de Powers [162]. L'étude de ces propriétés se fait à l'état frais et à l'état durci. A l'état frais, c'est-à-dire juste après le mélange intime de ses deux constituants, la pâte de ciment est constituée d'un réseau de particules de ciment dans de l'eau. A l'état durci, c'est-à-dire après la prise, même partielle, du ciment, la pâte de ciment se présente comme un solide poreux. La porosité de la pâte de ciment durcie provient de la consommation d'eau lors de l'hydratation du ciment [136]. Ceci est mis en avant dans la Figure 125 tirée des travaux de Brouwers [163]. Ce dernier a montré que les volumes d'eau et de ciment introduits initialement étaient convertis après hydratation en différents volumes :

- Les volumes des produits d'hydratation V_{hp} qui regroupent le volume de ciment hydraté V_{hc} et l'eau liée sous forme de gel V_g ;
- Le volume de ciment V_c qui a diminué suite à la réaction d'hydratation ;
- Le volume d'eau libre V_w qui a diminué suite à la réaction d'hydratation ;
- Le volume de retrait V_s qui correspond à un volume vide. En effet, les produits d'hydratation sont moins denses et prennent donc moins de place que le ciment et l'eau de départ : c'est l'effet dit de Le Châtelier. Ce volume est dépendant des conditions extérieures (humidité et température).

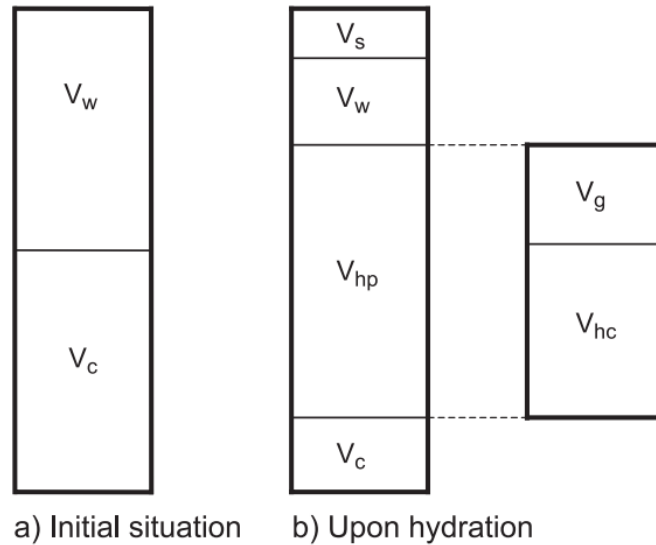


Figure 125 : Distribution de la pâte de ciment et des produits d'hydratation avant (a) et après (b) hydratation selon Brouwers [163]

La présence d'eau libre à l'intérieur de la pâte de ciment est à l'origine de la présence de la porosité dite capillaire. Ainsi Powers [162] indique que la pâte de ciment la plus dense entièrement hydratée est caractérisée par une porosité de 26%. D'autres travaux montrent que celle-ci est dépendante du rapport massique eau sur ciment (E/C) : plus le E/C est faible plus la porosité est faible [114]. La présence de cette porosité fait de la pâte de ciment un matériau perméable au transport de fluides. La perméabilité est dépendante de la structure porale du matériau, c'est-à-dire de la forme et de la taille des pores.

Le Tableau 54 montre que la perméabilité des pâtes de ciment est intrinsèquement liée de la quantité d'eau présente à l'intérieur de ce matériau. En fonction du rapport massique eau sur ciment (E/C ou W/C en anglais), celle-ci peut être identique à celle de roches naturelles.

Tableau 54 : Comparaison de la perméabilité des roches naturelles et des pâtes de ciment d'après Powers [162]

Kind of rock	Permeability of rock (darcys)	Water-cement ratio*
Dense trap	2.57×10^{-9}	0.38
Quartz diorite	8.56×10^{-9}	.42
Marble	2.49×10^{-8}	.48
Marble	6.00×10^{-7}	.66
Granite	5.57×10^{-6}	.70
Sandstone	1.28×10^{-5}	.71
Granite	1.62×10^{-5}	.71

* Water-cement ratio of mature paste having same permeability as rock.

II. Hydratation du ciment Portland hydraté

L'hydratation des ciments est caractérisée par un dégagement de chaleur, caractéristique de l'exothermicité des réactions d'hydratation. Ces réactions d'hydratation sont caractérisées par un avancement de réaction ξ . L'hydratation du ciment Portland est composée de 5 étapes [17] (Figure 126).

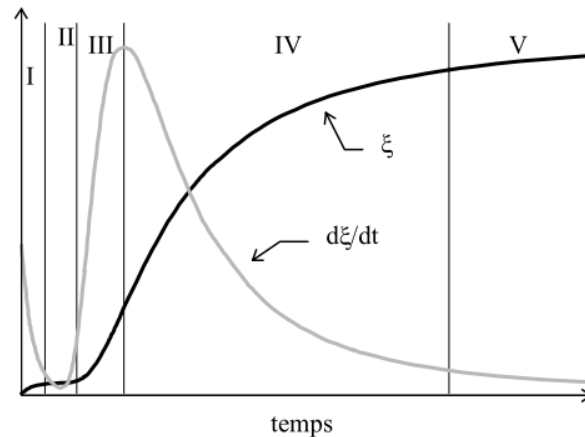


Figure 126 : Evolution de l'avancement et de la vitesse d'hydratation en fonction du temps d'après Kondo et Ueda[17].

L'hydratation d'un ciment Portland pur se compose de cinq périodes successives [18], [164], [165], [166]. La période de pré-induction (I) est caractérisée par la formation d'hydrates de silicates de calcium et d'aluminium (*calcium aluminium silicate hydrates* C-A-S-H en anglais, simplifié en C-S-H) à la surface des grains de ciment. Ceci est facilité par la présence d'ions SiO_4^{4-} provenant de la dissolution de silicates, lors de la mise en contact avec la solution de gâchage. Pendant cette période, la quantité de calcium dissous augmente.

La période d'induction (II) est décrite par différentes théories [18]. Elle est caractérisée par l'augmentation de la conductivité électrique du fait de la dissolution du calcium en Ca^{2+} . La fin de cette période est caractérisée par la précipitation de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La théorie de Taylor [18] défend que cette précipitation dépend de la concentration en Ca^{2+} et OH^- dans la solution interstitielle. La précipitation de la Portlandite commence lorsque la solution interstitielle est saturée en ions Ca^{2+} et OH^- . Pendant cette période, le matériau cimentaire reste plastique, ce qui permet sa mise en œuvre.

La période d'accélération (III) est caractérisée par un fort dégagement de chaleur et la prise du matériau cimentaire. Ce dégagement de chaleur traduit une activité chimique intense dans le matériau. Les C-S-H et la Portlandite sont formés rapidement à partir des C_2S et C_3S . La

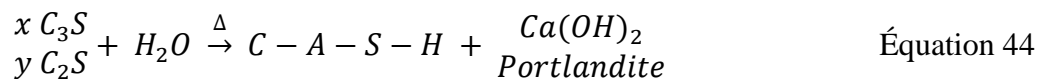
formation de ces phases entraîne une diminution de la concentration des ions présents dans la solution interstitielle, se traduisant par une diminution de la conductivité électrique. Il y a également formation d'ettringite à partir des aluminates présents. L'interconnexion de ces phases forme le squelette de la pâte.

La période de décélération (IV) est caractérisée par le changement du phénomène d'hydratation. En effet, les concentrations des ions dans la solution interstitielle diminuent, et l'épaisseur des couches d'hydrates à la surface des grains de ciment augmente. Ces phénomènes combinés rendent moins accessibles les grains de ciment anhydre à la solution interstitielle. L'hydratation du ciment est alors gouvernée par la diffusion de l'eau dans les hydrates. La cinétique d'hydratation est alors fortement diminuée. La présence de sulfate en solution va permettre la conversion progressive de l'ettringite en monosulfoaluminate.

Enfin, la période de consolidation (V) caractérise le ralentissement de l'hydratation du ciment dans le temps.

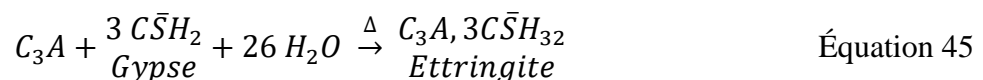
a) Facteurs influençant l'hydratation des ciments

L'hydratation des silicates C_3S et C_2S commence dès la mise en contact avec l'eau de gâchage, et il se forme des silicates de calcium et aluminium hydratés C-A-S-H selon le type de réaction [167] suivante :



Où x et y indiquent qu'il s'agit d'un ensemble de réactions chimiques, de stœchiométrie exacte variable. Il est à noter que la vitesse d'hydratation du C_2S est 10 à 30 fois plus lente que celle du C_3S .

L'hydratation des aluminates de calcium C_3A est très rapide en présence d'eau (prise flash), mais conduit à des produits d'hydratation non liants. Sa réaction d'hydratation est retardée par ajout de gypse, ce qui conduit à la formation d'Ettringite $C_3A, 3\bar{C}\bar{S}H_{32}$ selon la réaction suivante :



Les aluminates de fer, C_4AF , donnent lieu à une réaction analogue, conduisant à des produits de réaction où les aluminates sont substitués par les alumino-ferrites.

Les constituants d'un ciment possèdent des vitesses de réaction différentes. La vitesse d'hydratation d'un ciment dépend donc de sa composition chimique.

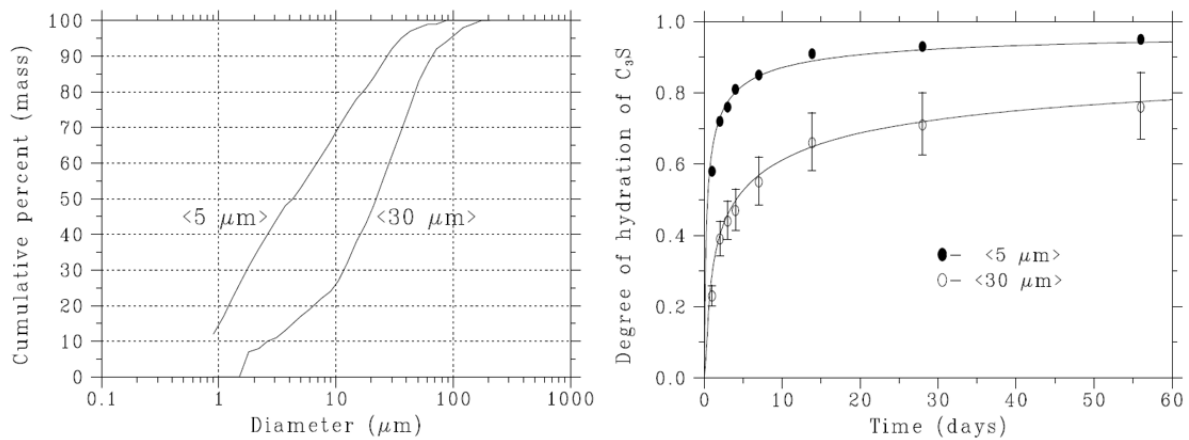


Figure 127 : Influence de la granulométrie du ciment sur sa cinétique d'hydratation (gauche : courbes granulométrique de 2 ciments, droite : cinétique d'hydratation de ces 2 mêmes ciments) selon Bentz *et al.*[168]

Un autre facteur influençant la cinétique d'hydratation est la granulométrie du ciment : plus la granulométrie est faible, plus la cinétique d'hydratation du ciment est rapide. Ceci a été mis en avant dans les travaux menés par Bentz *et al.* [168][169]. La diminution de la granulométrie du ciment engendre une augmentation de la surface spécifique de ses constituants, et donc une plus grande surface disponible pour les réactions d'hydratation. La réaction d'une plus grande quantité de poudre engendre une augmentation du degré d'avancement de la réaction (Figure 127 - droite).

III. Les réactions pouzzolaniques

Les ajouts minéraux alumino-silicatés tels que les fumées de silice ou les cendres volantes permettent d'améliorer les performances des matériaux cimentaires [134], [135], [170]. Le terme de réaction *pouzzolanique* provient de l'analogie entre la réactivité chimique de ces composés alumino-silicatés et celle des cendres volcaniques de Pouzzole (région d'Italie). Ces cendres, de nature alumino-silicatée, sont en effet capables de réagir avec la chaux présente dans le ciment pour former une phase liante, procédé pour lequel elles ont été utilisées dès la Rome Antique [171]. Selon Dron [172], la réaction pouzzolanique correspond à l'attaque alcaline superficielle des minéraux alumino-silicatés par une solution de chaux saturée (solution interstitielle dans les ciments Portland). Les hydrates (C-A-S-H) résultant de cette activité pouzzolanique sont similaires à ceux qui se forment dans les ciments Portland [173].

IV. Les types différents types d'eau présents dans les matrices au ciment Portland

L'eau est présente sous différentes formes dans les matériaux cimentaires au ciment Portland. Le mécanisme d'hydratation du ciment Portland précédemment décrit fait apparaître deux types d'eau : la première est l'eau liée, c'est-à-dire celle qui a réagi pour former les hydrates (C-A-S-H, aluminates et sulfo-aluminates) ; la deuxième est l'eau libre, qui est présente dans les pores capillaires du matériau. Ces différentes formes d'eau peuvent également être classifiées selon leur interaction avec la matrice cimentaire [174].

L'eau liée regroupe l'eau inter-feuillet et l'eau adsorbée. Cette eau participe aux liaisons chimiques dans les C-S-H (pour le premier type), ou elle est adsorbée par physisorption par les hydrates. L'eau libre correspond à l'eau interstitielle présente dans les pores du matériau. Cette eau peut potentiellement réagir avec les grains de ciment anhydre par phénomène diffusionnel. C'est aussi la première à être évacuée lors du séchage et/ou du chauffage des matériaux cimentaires [138]. Elle possède un caractère basique et contient de nombreux ions provenant de la dissolution du ciment anhydre [175].

Annexe I-4 : Ciments résistants en température

I. Les ciments d'aluminates de calcium

Les ciments d'aluminates de calcium (CAC) se différencient du ciment Portland par la phase active responsable de leur prise. Le CAC contient principalement des oxydes de calcium et d'aluminium CaO et Al₂O₃ sous forme de mono-aluminates de calcium (CA). Ce ciment est principalement utilisé en tant que ciment réfractaire ou encore en tant que composé dans les chapes auto-nivellantes [176].

Les produits d'hydratation des CA dépendent à la fois du temps et de la température de maturation [176]·[177] (Figure 128). Les produits d'hydratation métastables CAH₁₀ et C₂AH₈, formés à 30°C, sont convertis en hydrates stables C₃AH₆ et AH₃ avec le temps. Par contre, la conversion de ces hydrates dans le temps provoque une diminution significative des performances mécaniques. Ceci est dû à une porosité plus importante, du fait de consommation d'eau relâchée lors de cette conversion.

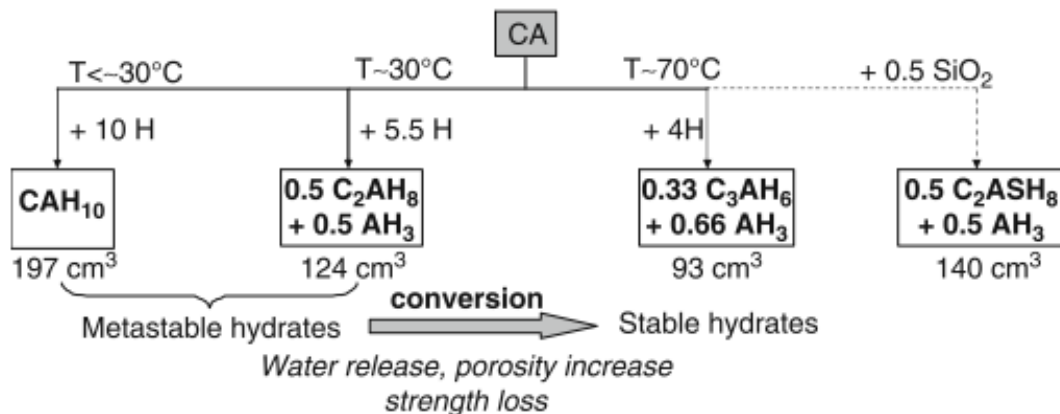


Figure 128 : Mécanisme d'hydratation des ciments d'aluminates de calcium en fonction de la température d'après Frida et al [177]

Du fait de l'évolution de la composition et de la microstructure du ciment CAC dans le temps et en fonction de la température, les propriétés mécaniques évoluent comme indiqué à la Figure 129. La courbe en pointillés représente l'évolution de la résistance pour un échantillon maturé à l'air libre. Les performances mécaniques au jeune âge sont liées à la formation des hydrates

métastables. Les performances chutent lors de la conversion en produits stables, pour augmenter ensuite lentement suite au phénomène d'hydratation par diffusion d'eau.

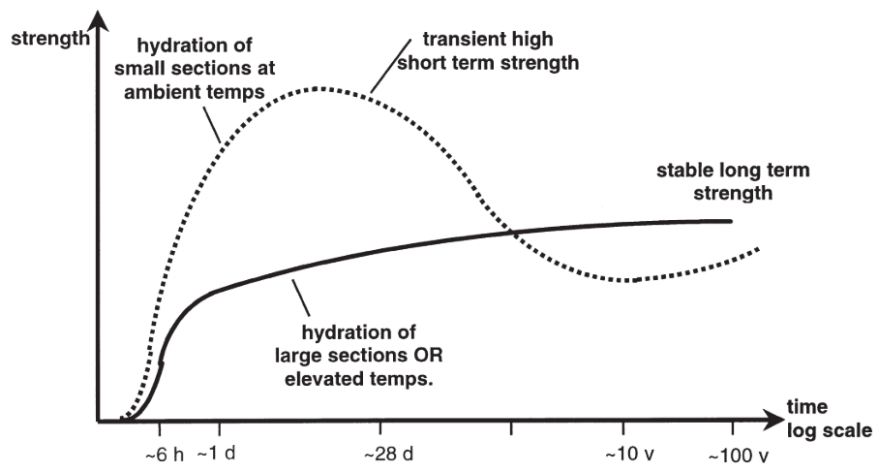


Figure 129 : Evolution schématique du développement de la résistance des CAC pour un E/C de 0,4 d'après Scrivener et al[176].

Les ciments d'aluminate de calcium présentent plusieurs avantages par rapport au ciment Portland : leur hydratation est moins affectée par la présence de métaux lourds et d'ions borate. Ce sont des ciments capables de piéger chimiquement des espèces métalliques, et il est possible d'introduire à leur formulation des métaux oxydables du fait du pH moins élevé que le ciment Portland (aluminium métal par exemple) [78]. Des recherches sont également effectuées sur ces matériaux dans le cadre de l'encapsulation de déchets radioactifs. Par exemple, Swift *et al.*[83] ont travaillé sur la modification des CAC par ajout de phosphate, pour améliorer la rétention des contaminants par précipitation de phases phosphatées.

II. Autres compositions

D'autres ciments existent, qui pourraient être des candidats intéressants à l'incorporation d'Uapp. Il s'agit notamment des ciments sulfo-alumineux, des ciments de phosphates de calcium et des liants alcali-activés [78].

Les ciments sulfo-alumineux dérivent en composition des CAC. Ils contiennent un pourcentage non négligeable de trioxyde de soufre SO_3 (\underline{S} en nomenclature des cimentiers). Leur processus d'hydratation provoque principalement la précipitation d'ettringite, d'hydroxydes d'aluminium et de monosulphoaluminate de calcium hydraté [78]. Des travaux menés par Zhang *et al.* [178] ont montré une amélioration de la résistance en compression et de la stabilité à l'eau de matrices MKP pour lesquelles le MgO est remplacé partiellement par un

ciment sulfo-alumineux. Le pH des ciments sulfo-alumineux, compris entre 10,5 et 12,5 [179], permet la précipitation de radionucléides sous forme d'hydroxydes. Il peut également incorporer les ions borates dans des phases de tri-sulfate d'aluminium et de fer [180].

Les ciments de phosphate de calcium sont composés d'un ou plusieurs phosphates de calcium. Les matrices contiennent éventuellement des composés à base de calcium tels que des hydroxydes ou des carbonates de calcium. Une fois le ciment mélangé avec de l'eau, de l'hydroxyapatite se forme par une réaction acido-basique ou par une hydrolyse. Ce ciment est utilisé principalement dans le domaine de la médecine et dans le domaine dentaire. En effet, sa composition est proche de celle des os [181]-[182]. Ce ciment pourrait également être utilisé dans le domaine du nucléaire. Les travaux de Latta *et al.* [183] montrent que la présence de phosphate de calcium permet l'immobilisation de l'uranium au degré d'oxydation (IV).

Les liants alcali-activés sont fabriqués en mélangeant des aluminosilicates (tels que des cendres volantes, du métakaolin, etc...) avec une solution concentrée en hydroxydes (NaOH, KOH) ou en polysilicates (généralement de sodium ou de potassium, $\text{Na}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$). Le produit de réaction se forme par des réactions de polycondensation. En l'absence d'oxyde de calcium dans le système, ces liants sont également appelés polymères inorganiques ou géopolymères. Ces matériaux peuvent développer des propriétés remarquables en terme de performances mécaniques, de faible perméabilité, de résistance en température, ou encore de résistance aux attaques chimiques extérieures. De nombreux travaux ont été menés sur la stabilisation de métaux lourds dans les géopolymères [184]-[185]-[186]-[187]-[188]. Ces travaux ont montré que les géopolymères étaient plus efficaces dans le traitement des métaux dont la solubilité n'augmente pas à pH élevé.

Dans le cas d'alliages de Mg-Zr, le dégagement de dihydrogène due à la corrosion est deux à trois fois inférieur dans les géopolymères comparé au ciment Portland [189]. Toutefois, leur utilisation dans le domaine du nucléaire est encore limitée. En effet, la stabilisation des déchets contaminés est différente selon les radionucléides considérés. Khalil et Merz [190] ont étudié l'immobilisation de déchets moyennement radioactifs contenant du césium Cs, du molybdène Mo et du strontium Sr dans les géopolymères. Ils ont pu montrer que l'immobilisation est dépendante du métal. Les meilleurs résultats de lixiviation ont été obtenus avec le strontium, ensuite le césium et le molybdène.

Annexe II-1 : Méthodes de caractérisations physiques

I. Microscopie Electronique à Balayage

Les clichés des échantillons ont été effectués à l'aide deux microscopes électroniques à balayage.

L'analyse des matières premières a été réalisée au moyen d'un microscope Hitachi S3400N (filament en tungstène). Les clichés ont été obtenus avec une tension d'accélération de 15 kV et une détection en électrons secondaires. Les micrographies fournissent donc des informations sur la topographie de la surface des échantillons.

Les cartographies élémentaires ont été effectuées au moyen d'un microscope MEB JEOL JSM-7800F équipé d'un canon à émission de champ (pointe FEG) et d'un système de micro-analyse X (EDS) permettant d'effectuer une analyse chimique des échantillons (et donc une cartographie de la répartition des éléments). Ce phénomène est basé sur l'analyse des rayons X provenant de l'échantillon suite à l'excitation des éléments par le faisceau d'électrons primaires.

Les clichés en électrons rétrodiffusés ont été réalisés sur le même appareil. Les électrons rétrodiffusés permettent de travailler en contraste chimique. Ce phénomène est basé sur l'interaction entre le faisceau d'électron primaire et les éléments chimiques de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés proviennent de la réémission des électrons primaires avec une faible perte d'énergie, dépendante du numéro atomique des éléments. Les éléments lourds (Z élevé), tels que l'uranium, apparaîtront en gris beaucoup plus clair sur les images en niveaux de gris par rapport aux faibles numéros atomiques, car ils renvoient davantage d'électrons rétrodiffusés.

II. Morpho-granulomètre

La distribution granulométrique et la morphologie de l'ensemble des poudres ont été analysées avec un morpho-granulomètre MorphologiG3 de chez Malvern Panalytical. Cet équipement est composé d'un microscope optique couplé à un logiciel d'analyse, qui permet de caractériser la forme des particules, mais aussi leur distribution granulométrique. Pour cela, chaque particule est photographiée puis pixélisée. L'objectif utilisé pour les images est un multiplicateur x50.

Selon le type de poudre, radioactive ou non, deux méthodes de dispersion ont été utilisées.

Dans le cas des poudres non radioactives, l'appareil est équipé d'un système de dispersion par projection. Ce système est muni d'une cloche où un volume de 1 mm³ de poudre est introduit. La poudre est projetée et répartie sur la plaque d'analyse grâce à un flux d'argon à 3 bars. Le temps de dépôt, c'est-à-dire le temps d'attente entre la projection de la poudre par le gaz et la levée de la cloche est fixé à une minute, pour permettre à l'ensemble de la poudre de se déposer sur la plaque d'analyse.

Dans le cas des échantillons radioactifs, il est nécessaire d'éviter toute dissémination. Pour cela un volume de 1mm³ est introduit dans 10 ml d'iso-octane contenant 0,1% en masse de pectine de soja. Ce mélange est placé sous ultrasons pendant 1 minute. Un volume de 0,5 ml du mélange sous ultrasons est déposé sur une lame de verre analysée après évaporation complète de l'iso-octane. La pectine de soja permet de « coller » les particules sur la plaque de verre et d'éviter ainsi leur dissémination.

III. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD)

Les analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles (ATG-ATD) ont été effectuées sur un appareil SETARAM comprenant un analyseur TGA 92, sous flux d'argon et avec une vitesse de chauffage fixée à 5°C.min⁻¹. La plage de température utilisée va de l'ambiante jusqu'à 700°C pour les matrices au ciment phospho-magnésien et les matières premières seules, ou jusqu'à 800°C pour les matrices au ciment Portland.

IV. Mesure de la surface spécifique (BET mono-point)

La mesure de la surface spécifique a été effectuée sur un appareil de mesure mono-point de la marque Micromeritics (modèle FlowSorb III). Le gaz utilisé est un mélange composé à 70% d'hélium et 30% d'azote. La mesure de la surface spécifique s'effectue après dégazage préalable de l'échantillon sous forme de poudre. L'adsorption d'azote est effectuée en plongeant le tube contenant l'échantillon dans de l'azote liquide, et sa désorption par remise à température ambiante. La mesure de la surface spécifique provient de la différence de conductivité thermique des gaz avant et après sorption. Cette différence est due à la quantité d'azote adsorbé à la surface de l'échantillon.

Annexe II-2 : Méthodes de caractérisations chimiques

I. Diffraction des rayons X sur poudres (XRD)

La mesure a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (A25) équipé d'un détecteur linéaire Lynxeye. La longueur d'onde utilisée par l'appareil est celle du cuivre ($\lambda_{K\alpha}=1,54184 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées entre 5° et 80° , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 1 seconde. Le diffractogramme obtenu est comparé aux bases de données de cristallographie fourni par l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

II. Spectroscopie de fluorescence X (XRF)

La composition chimique des matières premières a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X (XRF). L'appareil utilisé est un S2 Ranger de chez Bruker équipé d'un tube de de rayons X au palladium.

Lorsque l'échantillon est bombardé par les rayons X ces derniers "expulsent" des électrons des couches internes des éléments, principalement K et L. Les vides qui en résultent sont remplacés par des électrons provenant des couches d'énergie supérieures. L'énergie excédentaire de ces électrons est ensuite émise sous forme d'un rayonnement de fluorescence X. Ce rayonnement est caractéristique de chaque élément, indépendamment de la liaison chimique de l'atome. L'intensité du rayonnement est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

III. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Dans le cas de la matrice phospho-magnésienne, les spectres infrarouges ont été mesurés entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two™ équipé d'un système de réflectance totale atténuée en diamant. Chaque échantillon a été caractérisé à température ambiante, et le nombre de scans a été fixé à 10.

IV. Spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-AES)

Pour l'analyse de certains éléments, la spectroscopie d'émission optique a été utilisée. La source d'analyse est un plasma généré par un couplage inductif. Une fois que les atomes sont passés par ce plasma, ils passent d'un niveau excité à un niveau de plus faible énergie. Le processus de désexcitation s'accompagne de l'émission d'un rayonnement lumineux spécifique de l'atome. Ainsi, après étalonnage de l'appareil, il est possible de connaître quantitativement les concentrations des éléments jusqu'au ppm.

L'appareil utilisé est un Agilent 5100 à double visée. Les solutions d'étalonnages sont préparées à partir de solutions standard. Avant mesure, les solutions de lixiviation sont acidifiées avec 1 ml d'une solution d'acide nitrique à 5% en volume, synthétisée à partir d'une solution commerciale (67% en masse).

Annexe II-3 : Mesure du temps de prise au prisomètre Vicat

Le temps de début de prise correspond au moment où la sonde de 1,3 mm de diamètre atteint une distance $d=4\text{mm}$ avec le fond de l'échantillon. Le temps de fin de prise est évalué à l'aide d'une aiguille spécifique permettant de visualiser s'il y a pénétration à une profondeur supérieure à 0,5 mm dans l'échantillon. Le temps de fin de prise déterminé au moment où la sonde ne rentre pas à plus de 0,5 mm. Ces informations permettent de définir le temps minimal à atteindre avant de pouvoir caractériser l'échantillon durci.



Figure 130 : Appareil Vicat pour la mesure du temps de début de prise

La mesure du temps de prise est possible pour les pâtes ainsi que pour les mortiers. La différence provient de l'utilisation d'un poids supplémentaire de 700g au-dessus de l'aiguille pour les mortiers.

Annexe II-4 : Essais mécaniques miniaturisés

I. Développement de l'essai

Ce développement à petite échelle a commencé par l'adaptation d'une presse uniaxiale existante au laboratoire, en se basant sur un principe de fonctionnement analogue à celui d'une machine d'essais de compression.

Un essai en compression consiste en une mesure de la variation de force appliquée lors du déplacement d'un de ses axes, la vitesse de ce déplacement étant pilotée informatiquement. Du fait de l'utilisation d'une presse uniaxiale, il n'est pas possible de piloter la vitesse de déplacement de l'axe informatiquement, ainsi la vitesse sera contrôlée par un mouvement soigneux, quasi-identique, de l'opérateur. Par ailleurs, le système de mesure a été entièrement conçu et mis en œuvre pour cette thèse. Il se compose de 3 parties distinctes :

- Un microcontrôleur programmé permettant de récupérer l'ensemble des données et de les transmettre par port USB à l'ordinateur ;
- Un capteur de force permettant de mesurer la variation de force. Celui-ci est relié à un amplificateur, afin de récupérer un signal électrique quantifiable par le microcontrôleur ;
- Un capteur de position relié au microcontrôleur et permettant de quantifier le déplacement de l'axe de la presse uniaxiale.

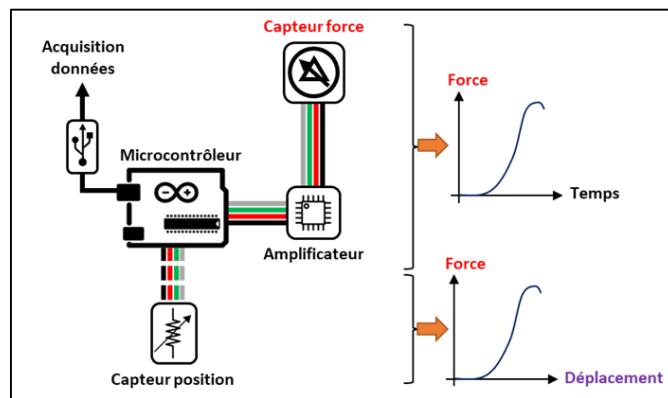


Figure 131 : Représentation schématique du fonctionnement du moyen d'essai de caractérisation mécanique

L'ensemble du système est représenté à la Figure 131. La combinaison des données du capteur de force et du capteur de position (déplacement) permettent ainsi de tracer la courbe force-déplacement. L'adaptation de tous ces éléments à la presse uniaxiale a été permise grâce à l'utilisation de la fabrication additive (impression 3D).

II. Principe de fonctionnement - conception

L'ensemble des constituants et leurs principes de fonctionnement est décrit dans cette partie. Le schéma simplifié du montage électronique est présenté à la Figure 132. Les résistances électriques présentes permettent de diminuer l'intensité du courant entrant dans les transistors, leur permettant de fonctionner.

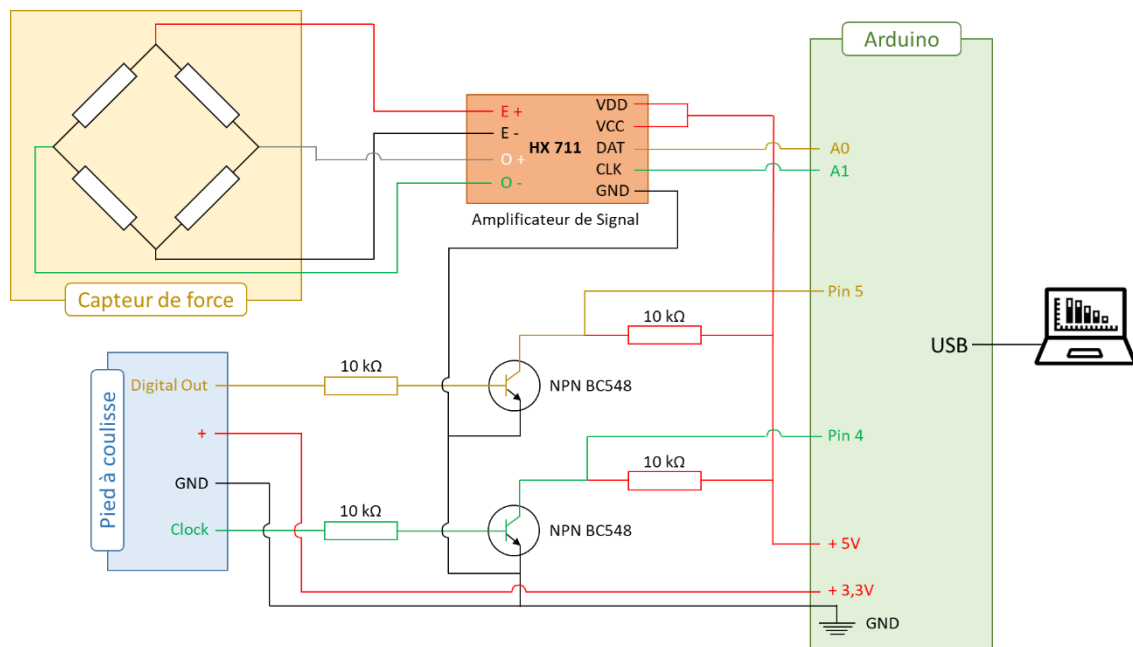


Figure 132 : Représentation schématique simplifiée du montage électronique des essais en compression miniaturisés. Le pied à coulisse correspond au capteur de position de la figure précédente

- **Le capteur de force :**

Le capteur de force miniature Futek (modèle LLB400) est composé de jauges de déformations fixées sur le capteur, que l'application d'une charge extérieure va déformer. Les jauges permettent de convertir une variation de résistance électrique en une mesure de déformation. Concrètement, la variation de résistance électrique génère une variation de tension proportionnelle à la charge appliquée, *i.e.* chaque variation de résistance va induire une tension entre O+ et O- (Figure 132). Les jauges sont reliées sous forme d'un pont dit de Wheatstone,

permettant de détecter des variations très faibles de résistance. Un étalonnage (présenté plus loin) permet de relier les valeurs mesurées par le capteur à des efforts exprimés en N.

Le capteur utilisé a une capacité de 4500 Newtons, dont le signal de sortie est caractérisé par un signal de 2 mV/V. Ce capteur possède un écart de linéarité de 0,5%.

- **L'amplification du signal :**

Du fait du faible signal sortant du capteur de force, il est nécessaire d'utiliser un amplificateur de signal. L'amplificateur retenu est une carte électronique HX711. Il permet d'amplifier la tension d'entrée du capteur de force, pour ensuite convertir le signal analogique de sortie en un signal numérique. Ce signal numérique est alors envoyé sur le microcontrôleur *via* deux fils (un fil de données « DATA » et un fil horloge « CLOCK » ou encore « CLK »).

Le microcontrôleur récupère alors le signal numérique du capteur. Celui-ci n'est alors constitué que de valeurs analogiques. Une post-conversion, c'est-à-dire un étalonnage (voir plus loin), est nécessaire pour obtenir une valeur de force en N.

- **La mesure du déplacement :**

Pour la mesure du déplacement, l'utilisation d'un capteur de type pied à coulisse RS Composants d'une précision de 0,01 mm a été retenue. Celui-ci possède une sortie numérique comme l'amplificateur de signal. Cependant, le signal délivré est d'au maximum 1,5V lors de la transmission des données. Pour être lu par le microcontrôleur, la tension des données doit être augmentée à 5V. Le niveau logique des données (« Digital Out » et « Clock ») est augmenté par l'utilisation d'un transistor NPN BC548 pour chaque fil de données. En effet, le transistor permet d'augmenter la tension des données envoyées par le capteur de déplacement, les rendant lisibles pour le microcontrôleur.

- **Le microcontrôleur :**

Le microcontrôleur utilisé est un Arduino Nano. Il s'agit d'une carte électronique libre de droits d'exploitation, qui peut être programmée pour diverses applications. Dans notre cas, il analyse les signaux entrants provenant du capteur de force (*via* l'amplificateur de signal) et du capteur de déplacement (pied à coulisse). Il envoie ensuite le signal analogique provenant du capteur (valeurs analogiques) et calcule la valeur de déplacement en millimètres avant de l'envoyer également.

Le programme utilisé permettrait de récupérer plusieurs valeurs de force et de les moyenner avant de les envoyer à l'ordinateur. Cependant, pour avoir une fréquence de données plus élevée, il a été choisi d'envoyer directement les valeurs analogiques du capteur de force. Seule la valeur de déplacement est recalculée. La fréquence des données est alors de 10Hz. Les données sont directement récupérées sur Excel grâce à l'utilisation d'une macro permettant une communication entre le microcontrôleur et l'ordinateur *via* le port USB.

III. Etalonnage du capteur de force miniature

Afin de s'assurer de la linéarité du signal provenant du capteur, celui-ci a été étalonné, en mesurant la valeur analogique délivrée lors de l'application d'une charge constante connue, donnée par une machine d'essai uniaxiale disponible au laboratoire de Génie Civil de Centrale Lille (marque Instron). La Figure 133 représente le schéma utilisé lors de cet étalonnage.

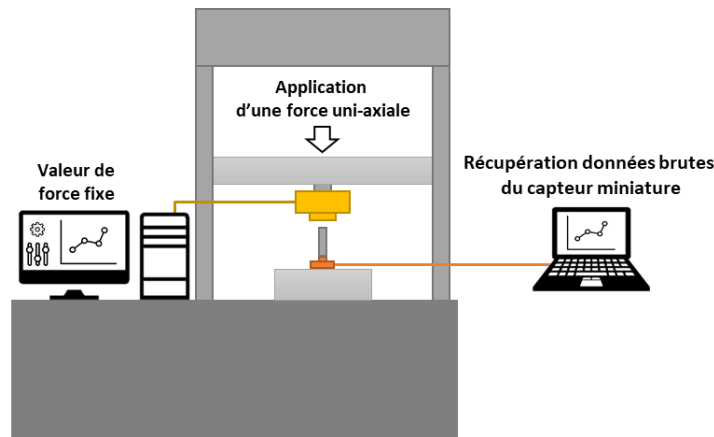


Figure 133 : Représentation schématique de l'étalonnage du capteur de force

Le capteur de force a été étalonné sur l'étendue de sa plage de mesure (maximum à 4500 N), en lui les valeurs suivantes : 112,5N ; 250N ; 500N ; 1000N ; 2000N ; 3000N et 4000N (Figure 134). La Figure 134—gauche trace la valeur analogique provenant du capteur de force, en fonction de la charge appliquée. La relation entre ces grandeurs est linéaire, avec un coefficient de linéarité r^2 de 0,99, et l'expression suivante :

$$Force (N) = \frac{V.A. + 6933}{948} \text{ où } V.A. \text{ est la valeur analogique} \quad \text{Équation 46}$$

La stabilité à charge constante au cours du temps a également été vérifiée (Figure 134 – droite). L'apparition d'un signal légèrement bruité provient du fait que l'alimentation du capteur de force en 5 V manque de précision, parce qu'elle s'effectue à travers le microcontrôleur qui est lui-même alimenté *via* la connexion USB avec l'ordinateur. Cependant, dans le cadre de l'évaluation des caractéristiques mécaniques, ceci est négligeable.

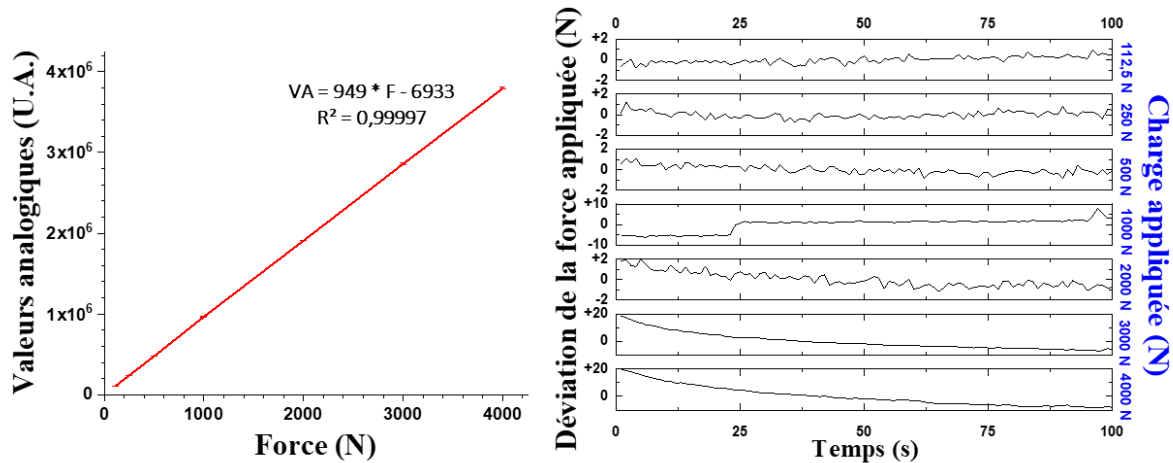


Figure 134 : Gauche : Relation linéaire entre la force appliquée et la valeur analogique délivrée par le capteur ; Droite : Stabilité au cours du temps de la force à charge constante pour différentes valeur de charges

IV. Préparation et caractérisation mécanique des échantillons

- **Dimensions**

Du fait du travail avec l'uranium appauvri, la taille des échantillons est réduite autant que possible. Il a été choisi de travailler avec des échantillons cylindriques de 7,5 mm de diamètre et 13 mm de haut. Ils proviennent du carottage d'éprouvettes de 13*13*52 mm³, chaque éprouvette permettant d'obtenir 4 échantillons cylindriques miniatures. Leur élancement (ratio hauteur sur diamètre) est de 1,73, relativement proche de 2. Un élancement de 2 permet d'avoir une résistance à la compression indépendante de la taille de l'échantillon [128], [191]–[193].

Les résultats de résistance en compression des essais miniatures sont comparés avec les résultats normalisés utilisant des cubes de 4 cm de côté. Ces cubes de 4 cm de côté proviennent d'éprouvettes prismatiques (4*4*16 cm³) dont la rupture, lors d'un essai de traction en flexion trois points, conduit à 2 échantillons utilisables pour les mesures de résistance en compression.

- **Cure**

Les moules prismatiques de $13 \times 13 \times 52 \text{ mm}^3$ utilisés pour les matrices cimentaires formulées à petite échelle ont été fabriqués par fabrication additive. Ces échantillons subissent une cure endogène (en sac étanche) à 25°C , pendant le temps nécessaire avant carottage et caractérisation mécanique.

- **Préparation des échantillons miniatures :**

Le carottage d'un échantillon prismatique s'effectue à l'aide d'un carottier de diamètre intérieur de 7,5 mm. Celui-ci est monté sur une perceuse sur colonne à vitesse réglable. La vitesse de rotation est fixée à 400 tr/min, et la vitesse d'avance est fixée manuellement à environ 3 mm par minute.

Le carottage se fait sous eau dans un moule spécifique permettant d'éviter le démoulage préalable des échantillons. Ce type de carottage permet d'éviter la formation de poussière contenant de l'uranium. Une fois carottés, les échantillons sont passés au bain à ultrasons pour enlever toutes particules résiduelles issues du carottage. Si besoin, les surfaces sont rectifiées pour conserver un parallélisme des surfaces *via* l'utilisation d'une polisseuse manuelle.

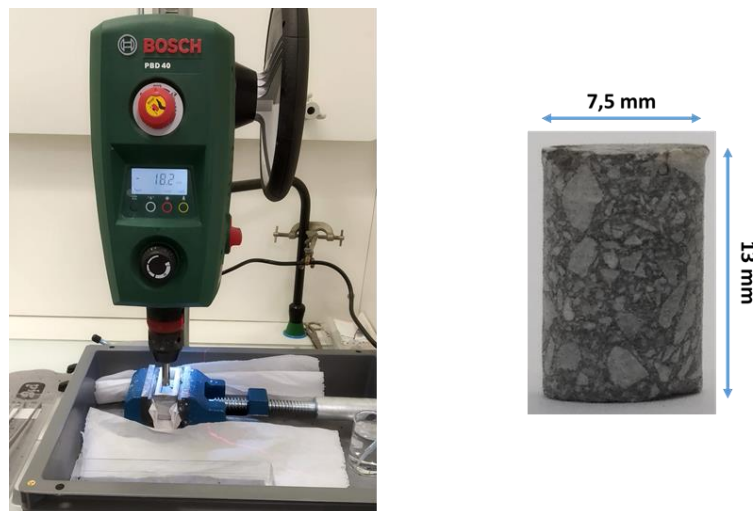


Figure 135 : Gauche montage de carottage des échantillons miniatures ; Droite : Echantillon cylindrique miniature après carottage

Malgré le surfacage effectué, des défauts résiduels peuvent exister aux extrémités. De ce fait, un morceau de matériau déformable, tel que du carton, est collé aux extrémités de chaque échantillon. L'application de ce matériau permet une meilleure répartition de la charge lors de l'essai de résistance en compression.

- **Calcul de la résistance en compression :**

Pour mesurer la résistance en compression, il faut calculer la force rapportée à la section de l'échantillon appelée f_c , exprimée en MPa. ce qui correspond à des N par mm^2 . L'Équation 47 exprime cette relation.

$$f_c(MPa) = \frac{\text{Force (N)}}{\text{Aire de la surface de contact (mm}^2\text{)}} = \frac{F}{\pi * \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \text{Équation 47}$$

La combinaison de l'Équation 46 et de l'Équation 47, conduit à l'expression liant la résistance en compression en (MPa), la valeur analogique du capteur de force (V.A.) et le diamètre d de l'échantillon :

$$f_c(MPa) = \frac{V.A. + 6933}{948 * \pi * \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \text{Équation 48}$$

V. Programme Arduino utilisé

Le programme utilisé dans le microcontrôleur Arduino est présenté dans la Figure 136.

<pre>#include "HX711.h" #define DOUT A1 #define CLK A0 HX711 scale (DOUT, CLK); int i; int sign; long value; float result; int cp = 4; //orange int dt = 6; // bleu unsigned long tempmicros; void setup () {Serial.begin (128000); Serial.println ("CLEARDATA"); Serial.println ("LABEL, Temps, Position, Force"); scale.set_scale(); scale.tare(); //Reset the scale to 0 pinMode (cp, INPUT); pinMode (dt, INPUT); }</pre>	<pre>void loop () { Serial.print ("DATA,TIME,"); Serial.print (result, 2); Serial.print (","); Serial.println (scale.get_value(), 1); while (digitalRead(cp)==HIGH) {} while (digitalRead(cp)==LOW) {} if ((micros()-tempmicros)>500) { decode(); } void decode () {sign=1; value=0; for (i=0;i<23;i++) { while while if (digitalRead(dt)==LOW) { if (i<20) {value = 1<<i;} if } result=(value*sign)/100.00; scale.power_down(); delay(20); scale.power_up(); }</pre>
---	--

Figure 136 : Code utilisé pour la récupération de la force et de la position dans le montage miniature

Annexe II-5 : Description des systèmes d'entreposage de combustible usé

NUHOMS®

Les combustibles usés sont caractérisés par un dégagement de chaleur élevé. Leur entreposage en piscines, préalable à toute opération de retraitement, s'explique en partie par la nécessité de dissiper cette énergie.

Les systèmes NUHOMS® permettent une sortie plus rapide des combustibles usés des piscines d'entreposage. Pour cela, les combustibles sont introduits dans des canisters¹² avec de l'hélium avant d'être scellés, ce qui permet d'avoir une atmosphère non propice à la corrosion du canister. Les canisters sont ensuite placés à l'intérieur des modules des systèmes NUHOMS®. La Figure 137 illustre l'intérieur du système NUHOMS® et l'opération de remplissage d'un canister au sein d'un module du NUHOMS®.



*Figure 137 : Haut : Représentation schématique de la coupe d'un module NUHOMS® ;
Bas : Photographie de l'introduction d'un canister de combustibles usés dans un système
NUHOMS® (Source : Orano TN)*

Pour optimiser l'occupation au sol, Orano a développé un nouveau système appelé MATRIX®, basé sur la superposition décalée de systèmes NUHOMS® (Figure 138).

Des études de modélisation thermique ont permis d'évaluer la température externe des canisters, ainsi que la température atteinte par le béton des modules NUHOMS® autour de celui-ci [194]–[197].

¹² Canister : Assemblage permettant l'entreposage des combustibles usés.

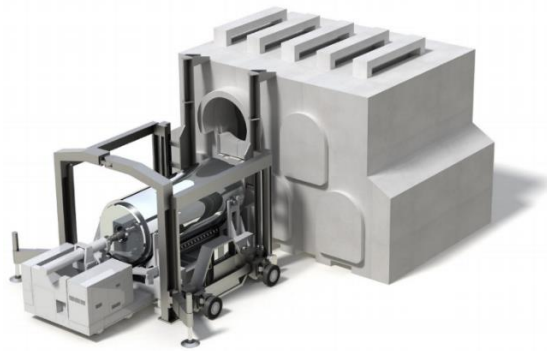


Figure 138 : Evolution du système NUHOMS® vers le système MATRIX® (Source : Orano TN)

Les résultats présentés dans la Figure 139 proviennent de simulations avec une température externe de 15°C. La Figure 139-a illustre les températures intérieure (température de l'hélium) et extérieure (température de l'air) en présence de combustibles usés. L'air en entrée possède alors une température très différente (15°C) de l'air en sortie (50°C).

Les températures subies par le béton (Figure 139-b) découlent de la conduction thermique de l'air. En effet, l'air chaud, moins dense que l'air froid, est évacué par les aérations supérieures. Le béton supérieur subit donc de fortes variations de températures, comprises entre 40 et 50°C juste au-dessus du canister. Les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires utilisés doivent répondre aux spécifications techniques requises, y compris en terme de résistance à la température. En effet, ces infrastructures doivent résister à des agressions extérieures telles que des catastrophes naturelles, accidentelles ou d'origine humaine.

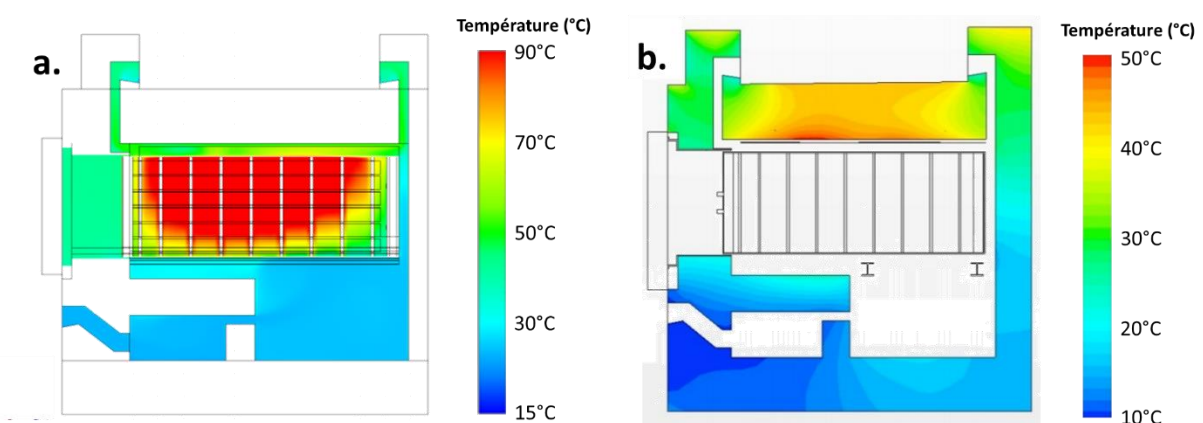


Figure 139 : Gradient de température à l'intérieur des systèmes NUHOMS® chargés de combustibles nucléaires usés (cas a. gradient de température dans l'air et dans l'hélium présent dans le canister d'après [194] ; cas b. gradient de température dans le béton pour une température ambiante de 15°C d'après [196])

Le Tableau 55 donne l'évolution de la température moyenne à l'intérieur du système NUHOMS® en fonction de la température externe. Une température de 207°C peut être atteinte en cas d'obstruction accidentelle des aérations supérieures.

Tableau 55 : Evolution de la température à l'intérieur du système NUHOMS en fonction de la température externe

Température extérieure (°C)	Température moyenne dans le béton (°C)
-40°C	-4°C
-18°C	24°C
42°C	95°C
Cas de l'obturation des aérations	207°C

Annexe II-6 : Mise en forme des poudres par granulation humide

La granulation correspond à l'association de petites particules en vue de former des agglomérats solides. Cette technique est utilisée dans de nombreux domaines industriels, allant de l'industrie des engrais jusqu'au domaine pharmaceutique [198]. La première utilisation de la granulation remonte aux années 1930 [199] avec une utilisation pour la concentration de minerais et la fabrication d'engrais de type NPK¹³. Le but de la granulation est de répondre aux problèmes d'écoulement des poudres, d'améliorer l'homogénéisation de poudres, de réduire la dissémination de poudres fines et d'assurer un contrôle du relargage des nutriments dans le cas des engrais [199]. Les agglomérats formés sont appelés granules.

La granulation regroupe de nombreux procédés, qui sont majoritairement classés en 2 grandes catégories. La granulation humide regroupe les procédés utilisant des liants, alors que la granulation sèche regroupe les procédés utilisant des moyens physiques de mise en forme (ex. presses, rouleaux compresseurs, etc.).

I. Intérêt de la granulation dans le cas de l'uranium appauvri

L'incorporation d'uranium appauvri dans des matrices cimentaires sous forme de poudre peut être limitée si l'ouvrabilité du matériau devient trop limitée, ou s'il y a un risque de dissémination des poudres. Afin d'y palier, l'incorporation de granules d' U_3O_8 a été envisagée. Un procédé humide utilisant un liant (ciment) a été privilégié dans le but de former des granules relativement résistantes et d'éviter la dissémination d'uranium. De plus, dans certains cas, la granulation peut offrir l'avantage de faciliter le transport des poudres, voire d'augmenter les performances mécaniques. Des travaux de granulation dans le cas des fumées de silice seules (sans liant) ont montré une augmentation de la résistance en compression par rapport au même matériau sans fumées de silice, les résultats pour les formulations avec fumées de silice sont

¹³ L'abréviation NPK fait référence à la composition des engrais (N pour azote, P pour phosphate et K pour potassium).

similaires selon si elles sont introduites sous forme de granules ou sous forme de poudre en substitution partiel du ciment [93].

II. Mécanismes mis en jeu lors de la granulation humide

L'agglomération de petites particules met en jeu de nombreuses forces comme les forces de cohésion et d'adhésion¹⁴. La granulation humide consiste à mouiller les particules avec une quantité contrôlée de liquide avant ou pendant l'étape de granulation.

Les différentes étapes de la granulation [200] sont les suivantes :

- Le **mélange** de la poudre, destiné à créer une homogénéité entre les constituants ;
- Le **mouillage** des particules par un liant. Il s'agit la plupart du temps d'un liquide pouvant contenir des agents assurant la cohésion et l'adhésion des particules ;
- La **croissance** des granules, qui résulte de la formation de ponts liquides entre les particules et de la consolidation des granules par les forces mises en jeu (ex. agitation, cisaillement, voire impacts entre particules) ;
- Le **séchage** qui permet d'évaporer le solvant et de convertir les ponts liquides en ponts solides.

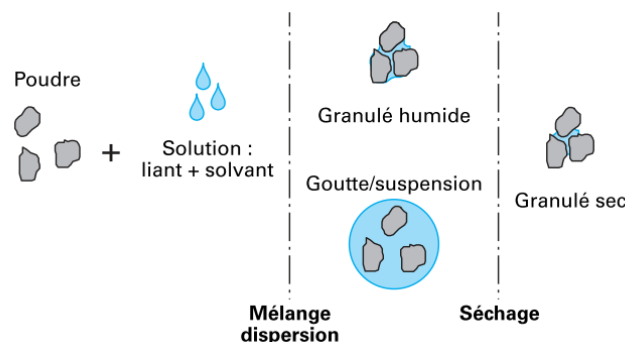


Figure 140: Principe de la granulation humide d'après Saleh[200]

Ces différentes étapes sont illustrées à la Figure 140. Seule l'étape de séchage est différente dans le cas de granules contenant du ciment. Cette étape est remplacée par l'hydratation du ciment par l'eau utilisée lors de la granulation.

L'agglomération des petites particules est possible si les forces d'adhésion sont supérieures aux forces extérieures exercées (agitation, etc...). La croissance des granules est aussi dépendante de leur résistance. Celle-ci est liée aux forces inter-particulaires présentes.

¹⁴ La liaison de matériaux différents est appelée adhésion, l'inverse est appelée cohésion.

Les forces inter-particulaires sont elles-mêmes dépendantes du nombre et de la résistance des ponts liquides présents. Cette résistance dépend de la quantité d'eau présente entre les deux particules, c'est-à-dire du degré de saturation. Les forces capillaires augmentent quand le degré de saturation en eau diminue (cf. loi de Laplace).

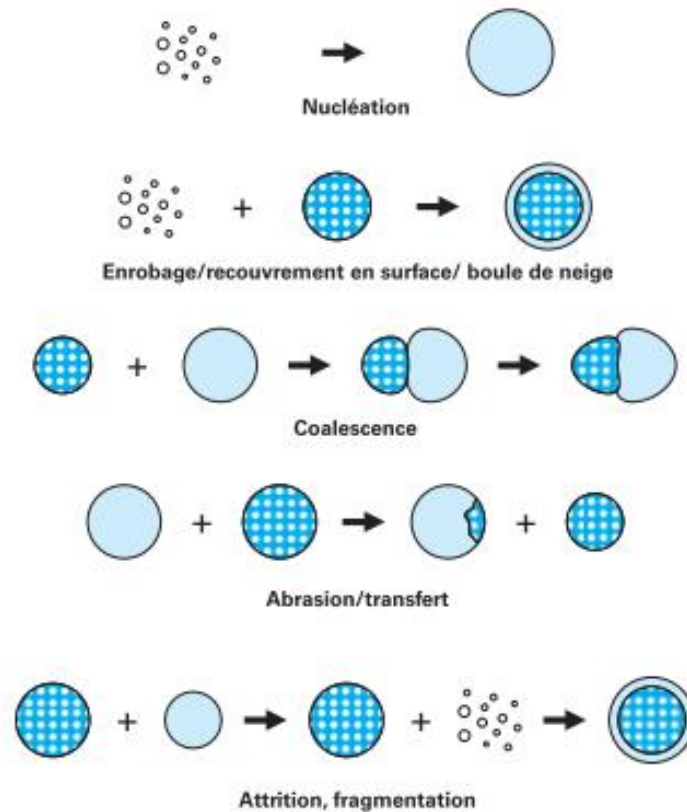


Figure 141 : Les différents modes de croissances des granules d'après Guigon et Saley[201]

La croissance des particules peut se faire selon 5 modes résumés à Figure 141. La nucléation favorise la rencontre des particules entre elles pour former une granule. La coalescence consiste à agréger et à agglomérer deux granules entre elles pour ne plus en former qu'une seule. Les granules peuvent également grossir par effet « boule de neige ». Dans ce cas, les poudres viennent recouvrir la surface extérieure de granules déjà formés. Enfin, d'autres modes de croissance existent, qui impliquent le transfert de matière entre deux granules de tailles similaires donnant naissance à deux granules de tailles différentes, ou une croissance par recouvrement de la surface de la granule par les particules générées par l'abrasion d'une autre. Un inconvénient de cette approche est le rôle insuffisant donné au liquide [201]. Une autre approche a été développée, qui fait intervenir le degré de saturation, c'est-à-dire la quantité de liquide interstitiel.

III. Influence du degré de saturation sur l'état des granules

Le degré de saturation S correspond à la fraction volumique de l'espace interstitiel occupé par le liquide. Il existe 4 états de la granule en fonction du degré de saturation S qui sont :

- L'état pendulaire ;
- L'état funiculaire ;
- L'état capillaire ;
- L'état de goutte liquide.

Ces changements d'état correspondent à un changement graduel d'un système triphasique (gaz – liquide – solide) à un système biphasique (liquide – solide), comme illustré à la Figure 142.

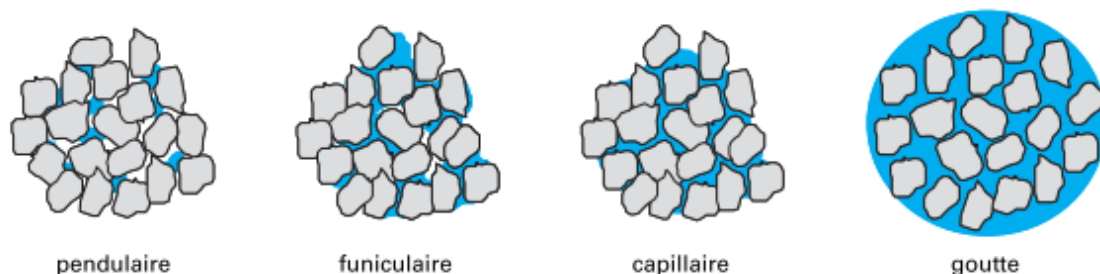


Figure 142 : Schéma représentatif des différents états lors de la granulation humide d'après Saleh[200]

Pour de faibles degrés de saturation S , l'eau forme des ponts liquides aux points de contacts. Cet état est qualifié de pendulaire. Les forces qui permettent la tenue des granules sont alors la tension superficielle à l'interface gaz – liquide – solide et la pression hydrostatique des ponts solides. En augmentant ce degré de saturation S , il se crée un réseau continu de liquide dispersé avec de l'air : on parle alors d'état funiculaire. L'état capillaire correspond à l'occupation de l'ensemble des pores du granule par de l'eau. L'état de goutte correspond au recouvrement de la granule par de l'eau ; la force des gouttes dépend alors de la tension de surface du liquide.

Iveson et Lister [202] ont créé une carte des régimes de croissance caractéristiques de la granulation. Cette carte fait intervenir le degré de saturation S et le nombre de déformation De . Le nombre de déformation De dépend de la masse volumique des granulés ρ_p , de leur vitesse de collision u_c ainsi que de Y_p , qui est la contrainte seuil de déformation plastique des granulés (*i.e.* caractéristique de leur résistance).

La formation des granulés dépend donc principalement du degré de saturation, de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que des forces externes appliquées.

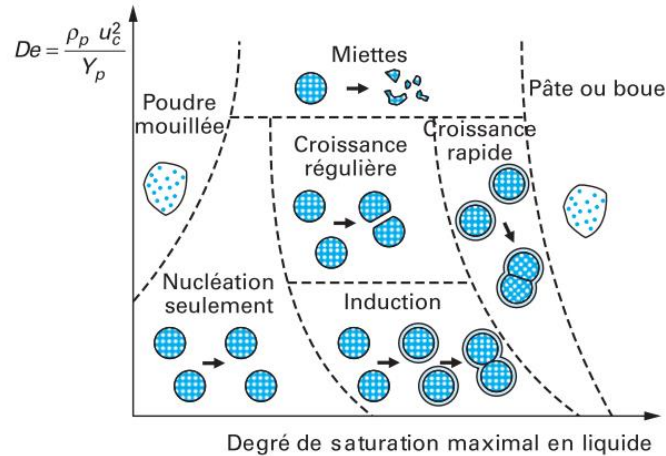


Figure 143 : Carte des régimes de croissance en fonction du degré de saturation et du nombre de déformation De , d'après Iveson et Lister [202]

IV. Technologies utilisées

La granulation humide peut s'effectuer dans différents types d'appareils (Figure 144). Le but de ces appareils est à la fois d'homogénéiser le mélange des poudres seules et d'assurer un mélange homogène entre les poudres et le liant. L'ensemble de ces technologies est basé sur une dispersion du liant au sein d'un mélange de poudres.

Le tambour rotatif est le plus utilisé dans l'industrie des engrais (Figure 144 c.). Il se compose d'un tambour tournant à vitesse variable, incliné de quelques degrés pour permettre une entrée en continu des poudres sèches au point le plus haut et une sortie au point le plus bas. Le système de dispersion le plus utilisé est un système de buse permettant le mouillage de la poudre par des micro-gouttelettes. Un racleur permet de retirer les granules potentiellement collés aux parois du tambour.

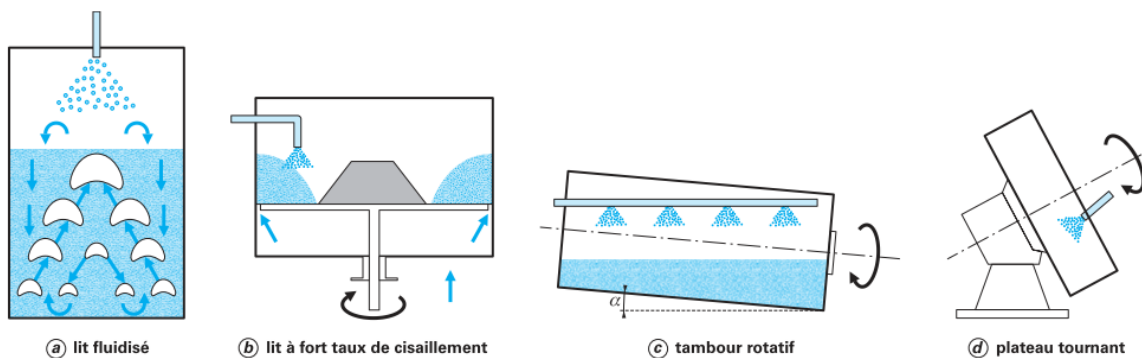


Figure 144 : Les différents appareils pour la granulation humide d'après Saleh [200]

V. Choix de la vitesse de rotation du tambour rotatif

La granulation en tambours rotatifs dépend du mode d'écoulement de la poudre à l'intérieur de du tambour. Si la vitesse de rotation n'est pas assez élevée, le lit de poudre effectue des mouvements de translation sous son propre poids [199] (Figure 145 a.). En augmentant légèrement la vitesse, les particules commencent à rouler sur elles-mêmes (Figure 145 b.). A vitesse supérieure, les particules subissent un mouvement de cascade, permettant d'augmenter le taux d'agglomération (Figure 145c.). Au-delà d'une vitesse critique, les particules ne subissent plus d'écoulement : il y a alors centrifugation des particules et arrêt de la croissance des granules.

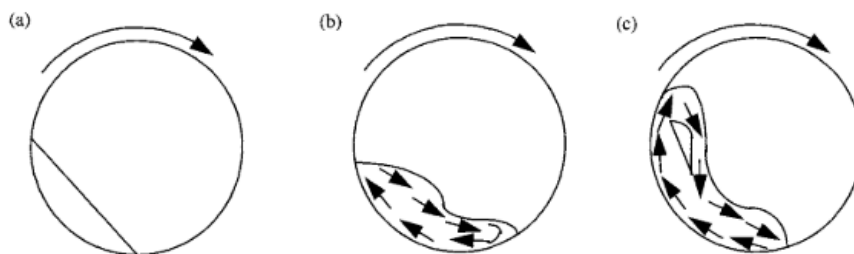


Figure 145 : Mouvement des granules à l'intérieur du tambour rotatif en fonction de la vitesse de rotation (a. faible vitesse; b. vitesse un peu plus élevée; C. vitesse correspondant à la moitié de la vitesse critique), d'après Walker [199]

L'équipe de Ahmadian *et al.* [203] a étudié l'influence de la vitesse de rotation sur la rupture des granules. Les trois vitesses investiguées sont 18, 35 et 52 tr/min. Ils ont montré une augmentation du taux de rupture des granules avec l'augmentation de la vitesse.

VI. Facteurs influençant la taille des granules

La littérature rapporte de nombreux travaux sur les facteurs influençant la taille des granules [204], [205]. Les principaux facteurs relevés sont les suivants :

- Le rapport massique liant sur poudre (en anglais « Binder/Powder »), ce qui revient majoritairement à la quantité de liquide introduit ;
- Les propriétés physiques des granules (ex. surface spécifique, masse volumique, morphologie, etc...) ;
- Le temps de malaxage ;
- La technologie de malaxage utilisée (i.e. les dimensions du tambour et la vitesse de malaxage) ;

- Les paramètres expérimentaux (i.e. le taux de remplissage du granulateur, la température et l'humidité).

Ramachandran et al. [205] ont étudié l'influence du rapport massique liant sur poudre et de la quantité de matière à granuler. Leurs résultats montrent une augmentation de la taille moyenne des granules en augmentant le rapport liant sur poudre (cf. Figure 146).

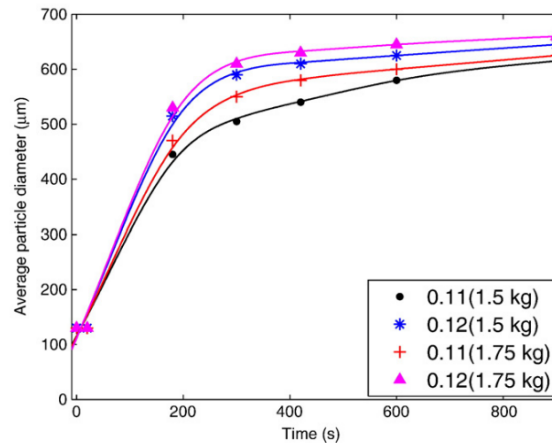


Figure 146 : Représentation graphique du d_{50} pour différents rapports liant sur poudre en fonction du temps de malaxage d'après Ramachandran et al. [205]

VII. Conception d'un granulateur de laboratoire

A l'échelle du laboratoire, il a été choisi de travailler avec un système de granulation basé sur un tambour rotatif (Figure 147). La vitesse de granulation est fixée à 30 tr/min, afin d'éviter la centrifugation des poudres. L'eau est introduite de manière directe et l'homogénéité de sa répartition est assurée par malaxage du mélange poudre et eau. Les plus gros agrégats formés lors de ce malaxage préalable sont cassés par action manuelle. Ensuite le mélange est mis en rotation pour différents temps de malaxage compris entre 5 minutes et deux heures. L'évolution de la granulométrie des granules est ensuite étudiée par tamisage après 28 jours de cure endogène à 25°C.

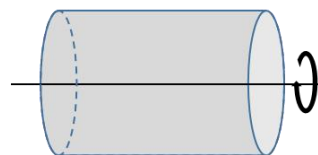


Figure 147 : Essai de granulation développé au laboratoire par analogie avec un tambour rotatif

Annexe III-1 : Calculs théoriques pour l'incorporation de l'uranium appauvri

Afin d'optimiser la quantité d' U_3O_8 dans la matrice au ciment phospho-magnésien (MKP), deux cas sont possibles.

Le premier cas correspond à l'ajout d' U_3O_8 à une matrice sur-stœchiométrique en MgO. Ce cas n'a pas été retenu. En effet, le MgO non réactif dans la matrice MKP avec un rapport Mg/P supérieur à 1 peut subir une réaction d'hydratation conduisant à la formation de Brucite $Mg(OH)_2$. Cela représente une augmentation de 118% en volume par rapport à l'oxyde de magnésium de départ, qui est à l'origine de fissurations macroscopiques, qui ne permettent pas des performances mécaniques suffisantes.

Le deuxième cas, qui a été retenu, est l'ajout d' U_3O_8 à la matrice MKP stœchiométrique. Il demande cependant de résoudre le problème du gonflement du MKP stœchiométrique. Avant de formuler une telle matrice, il a été décidé d'utiliser des analogues (tels que du sable, des cendres volantes ou de la fumée de silice), afin d'étudier dans quelles conditions ce gonflement peut être inhibé.

Les parties ci-dessous présentent l'évolution de la composition massique de la matrice stœchiométrique avec ajout de fine (calculs à masse de pâte de ciment constante), afin d'observer les paramètres de la formulation, tels que le rapport massique eau sur poudre (E/P) et le rapport massique fine sur ciment (F/C). Ces paramètres peuvent influencer les propriétés à l'état frais.

Ensuite, toujours de façon théorique, un remplacement *volumique* des fines par U_3O_8 est réalisé. Un remplacement à masse équivalente ne peut pas être envisagé du fait de la différence significative de masse volumique entre les fines utilisées et U_3O_8 . Comme dans le cas de la matrice stœchiométrique avec fines, les paramètres de formulation de la matrice stœchiométrique avec U_3O_8 seront décrits. L'évolution des masses volumique est également décrite, afin de pouvoir juger de leur utilisation comme matériau de blindage aux rayonnements ionisants.

I. Evolution de la composition de la matrice stœchiométrique avec ajout de fine

Dans cette partie, on réalise un ciment MKP, que l'on mélange ensuite avec des fines de type cendres volantes, en restant à masse de matériau constante.

Faisons l'hypothèse d'une réaction complète des constituants de la matrice MKP dans les proportions stœchiométriques (rapport molaire Mg/P = 1 et rapport massique E/C = 0,51). A masse de matériau constante, le rapport massique fines sur ciment (F/C) influence la composition massique totale de la matrice cimentaire comme indiqué à la Figure 148.

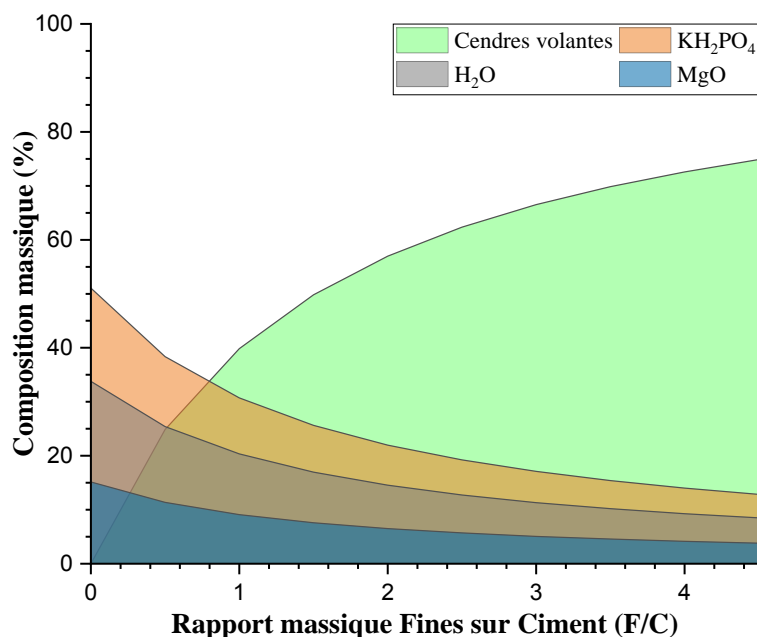


Figure 148 : Evolution de la composition massique de la matrice MKP stœchiométrique en fonction du rapport massique F/C en cendres volantes

Cette représentation montre une diminution de la quantité des constituants de la matrice MKP stœchiométrique avec l'augmentation du rapport massique F/C.

Dans ce cas, l'un des paramètres les plus importants pour la formulation d'une matrice cimentaire avec ajouts de fines est le rapport massique eau sur poudre (E/P). En effet, celui-ci dirige la rhéologie de la matrice cimentaire à l'état frais. La Figure 149 confirme la diminution du rapport E/P avec l'augmentation du rapport F/C. L'ajout des fines permet également d'augmenter la masse volumique de la matrice MKP. En prenant une fine avec une masse volumique de 2g.cm^{-3} , la masse volumique théorique de la matrice MKP passe ainsi de $1,67\text{g.cm}^{-3}$ sans fines, à une masse volumique de $1,82\text{g.cm}^{-3}$ avec un rapport F/C de 1.

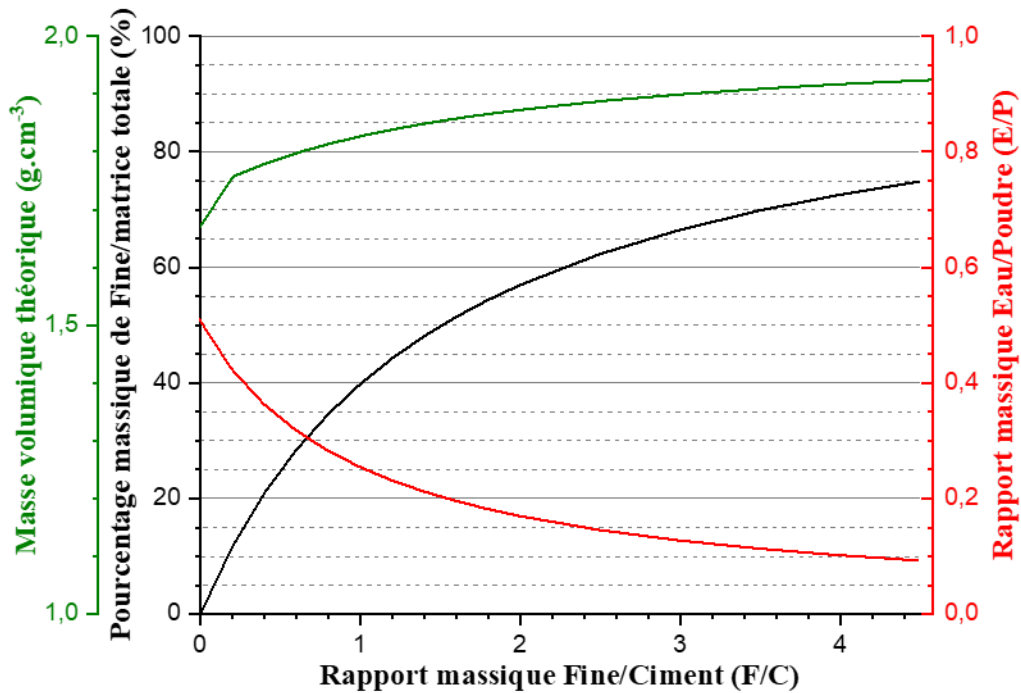


Figure 149 : (en noir) Evolution du pourcentage massique de fine ($\rho=2 \text{ g.cm}^{-3}$) dans la matrice totale lors de l'ajout de fine à la matrice stœchiométrique ; (en vert) Evolution de la masse volumique théorique lors de l'ajout de fine à la matrice stœchiométrique ; (en rouge) Evolution du rapport massique eau sur poudre (E/P) lors de l'ajout de fine à la matrice stœchiométrique

En pratique, ces calculs doivent être complétés par des mesures d'ouvrabilité, de performances à l'état durci (stabilité dimensionnelle, performances mécaniques, etc.)

II. Incorporation d' U_3O_8 à la matrice stœchiométrique en remplacement volumique des fines

Dans le cas de l'utilisation d' U_3O_8 , le rapport massique F/C va augmenter plus rapidement. Ceci provient de la différence de la masse volumique de la fine précédemment considérée (2g.cm^{-3}) et celle de U_3O_8 ($8,38 \text{ g.cm}^{-3}$).

Pour permettre une analogie entre les essais aux analogues et ceux avec U_3O_8 , il a été décidé de remplacer le volume de fine correspondant à un F/C donné par le même volume mais en U_3O_8 , ce qui correspond à un nouveau F/C où F correspond à U_3O_8 . La Figure 150 illustre le lien entre le rapport F/C selon la masse volumique des fines utilisée et le rapport massique U_3O_8 /Ciment.

Cette conversion permet de tracer l'évolution du pourcentage massique en U_3O_8 dans la matrice cimentaire, en fonction de la masse volumique théorique et du rapport massique E/P. Ces informations sont résumées dans la Figure 151.

Ainsi, une matrice avec un F/C de 1 dans le cas de fines ($2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), correspond à un rapport massique $\text{U}_3\text{O}_8/\text{Ciment}$ de 4,2, ce qui correspond à une matrice MKP stœchiométrique composée à 73% en masse en U_3O_8 , avec une masse volumique théorique de $4,06\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

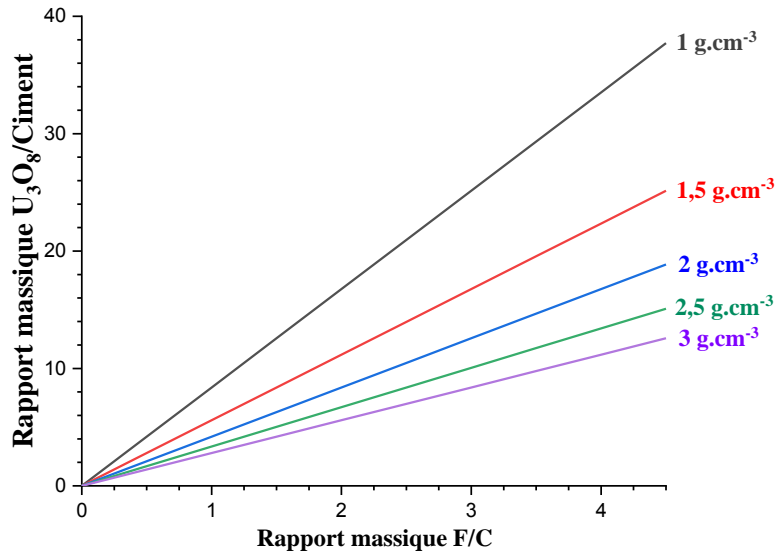


Figure 150 : Conversion du rapport massique F/C en un rapport massique $\text{U}_3\text{O}_8/\text{Ciment}$ en fonction de la masse volumique des fines utilisées

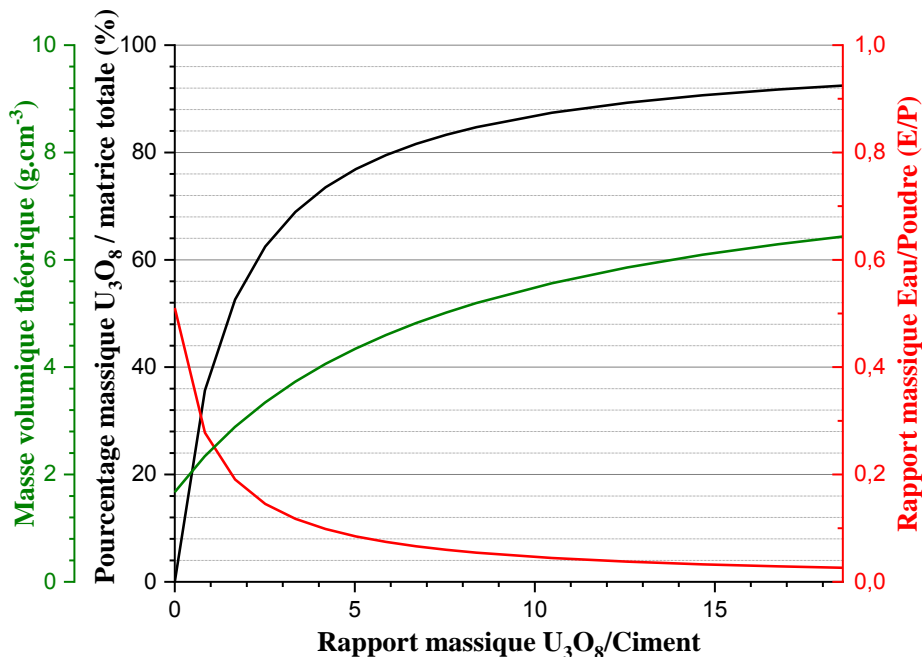


Figure 151 : (en noir) Evolution du pourcentage massique d' U_3O_8 dans la matrice totale lors de l'ajout de fine à la matrice stœchiométrique ; (en vert) Evolution de la masse volumique théorique lors de l'ajout d' U_3O_8 à la matrice stœchiométrique ; (en rouge) Evolution du rapport massique eau sur poudre (E/P) lors de l'ajout d' U_3O_8 à la matrice stœchiométrique

Annexe III-2 : Analyses infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) du gonflement des matrices MKP

I. Analyses infra-rouge de la matrice stœchiométrique sans addition minérale

L'analyse infrarouge (Figure 152) est effectuée sur les 3 parties du M1W51-Mg, ainsi que sur des matériaux de référence. La K-Struvite pure synthétisée est caractérisée par la présence d'une bande étirement P-O ν_3 (PO_4^{3-}) vibration à 987 cm^{-1} . Le KH_2PO_4 présente deux types de bandes vibratoires, l'une à 1078 cm^{-1} correspondant à la vibration de HPO_4^{2-} , et une seconde bande vibratoire à 873 cm^{-1} (pour la vibration de PO_4^{3-}). La partie supérieure est caractérisée par la présence de la bande de vibration à 987 cm^{-1} , qui est attribuée à la vibration du groupe PO_4^{3-} de la K-Struvite. Les parties centrale et inférieure présentent les mêmes bandes vibratoires que le KH_2PO_4 et des bandes supplémentaires pouvant correspondre aux intermédiaires réactionnels de formation de la K-Struvite. Cette analyse est en accord avec les différentes phases énumérées lors de l'analyse thermogravimétrique et de la diffraction de rayons X (chapitre III).

II. Analyses infra-rouge de la matrice stœchiométrique avec addition minérale

L'analyse infrarouge (Figure 153) est effectuée sur la matrice stœchiométrique incorporant des cendres volantes M1W51FA1 à plus 28 jours, ainsi que sur des matériaux de référence. La K-struvite pure synthétisée est caractérisée par la présence d'une bande étirement P-O ν_3 (PO_4^{3-}) vibration à 987 cm^{-1} . La formulation M1W51FA1 est également caractérisée par cette bande de vibration. Ces résultats sont très différents de ceux reportés dans l'analyse infra-rouge de la matrice stœchiométrique (Figure 152), puisque seule la K-Struvite est ici présente dans la formulation M1W51FA1. Les résultats de l'analyse FTIR ont été effectués sur une matrice de plus de 28 jours, ces résultats montrent que les phases intermédiaires se sont transformées en K-Struvite.

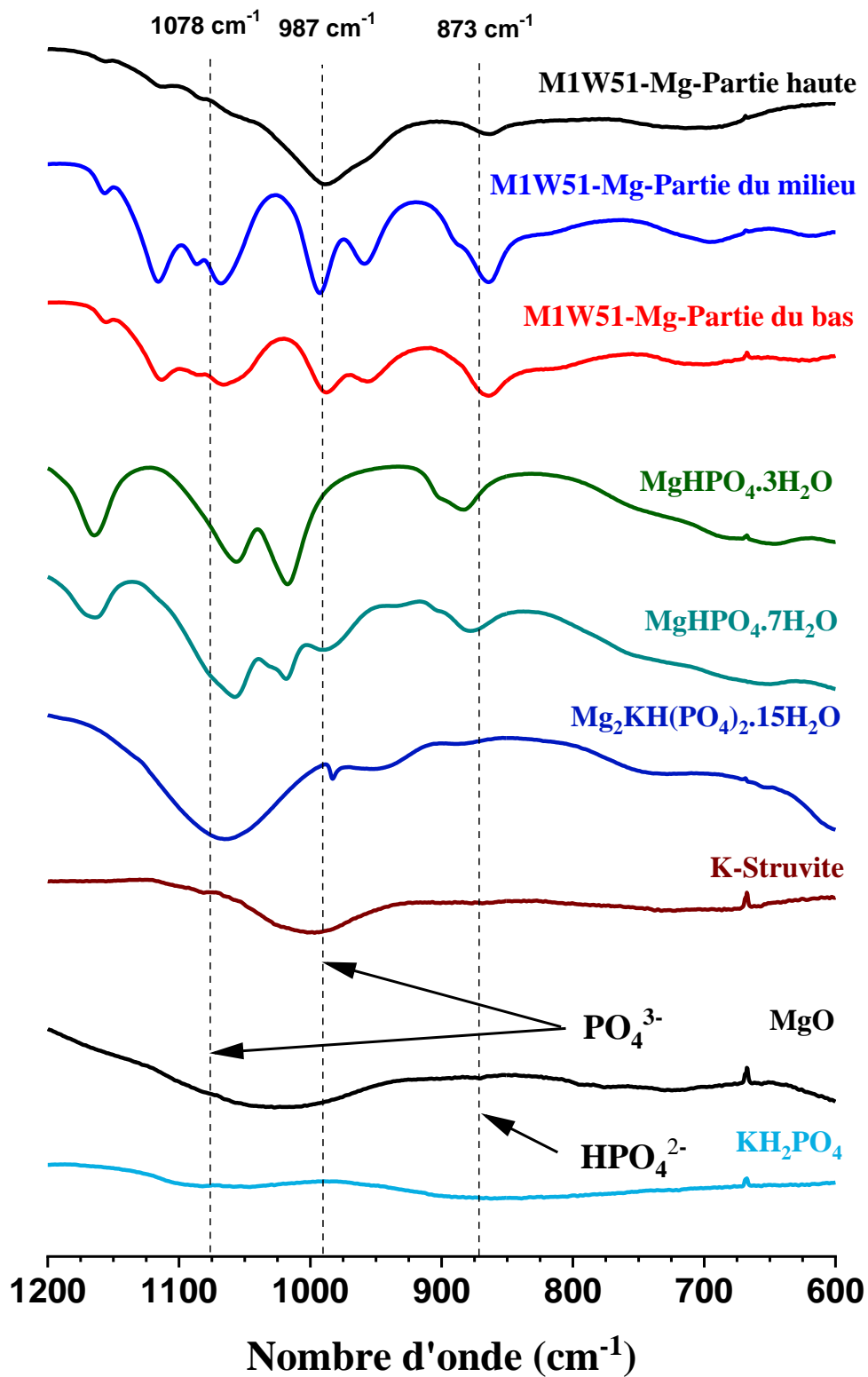


Figure 152 : Analyses infra-rouge des parties de la matrice stœchiométrique et des différentes phases du mécanisme réactionnel de la formation de la K-Struvite à plus de 28 jours

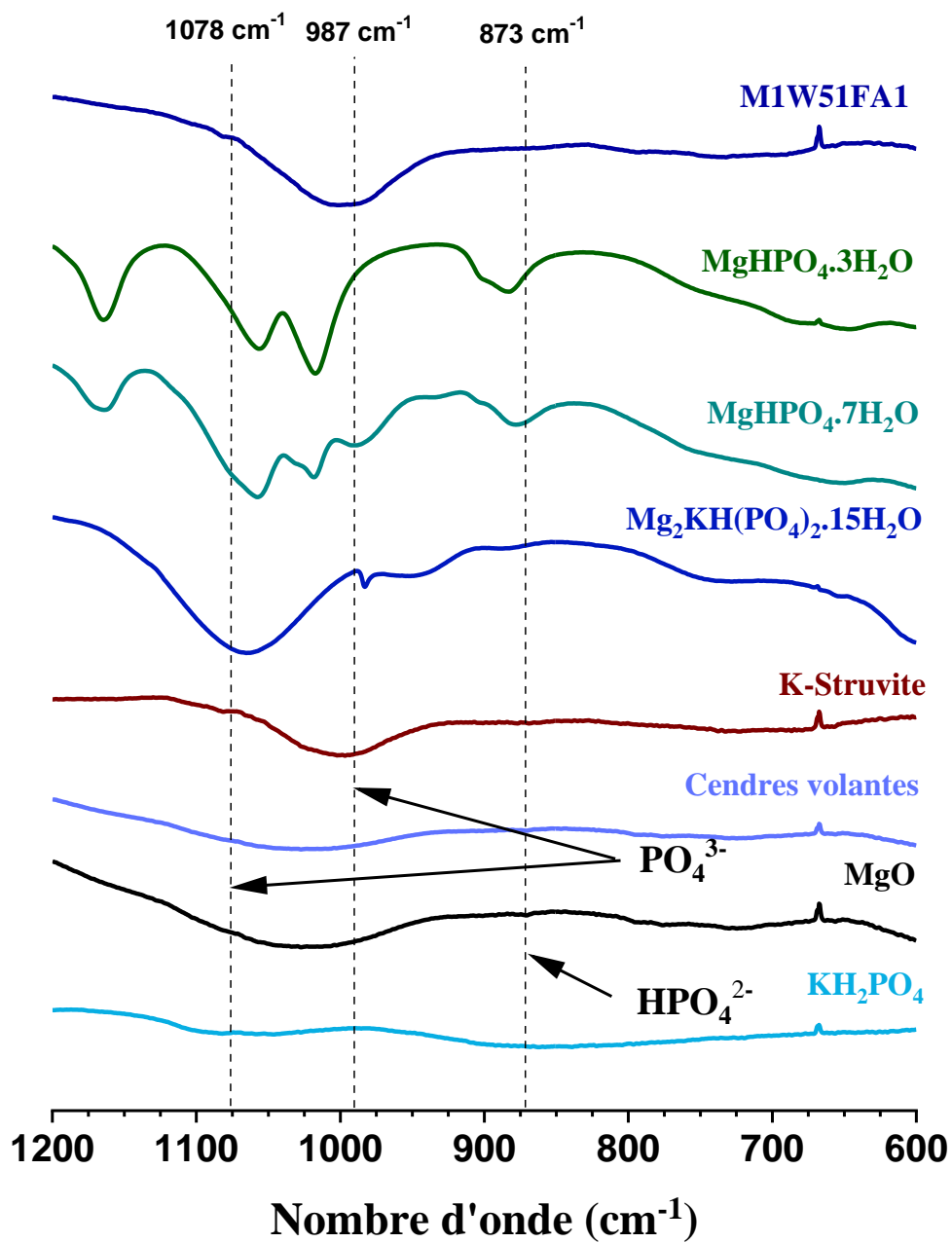


Figure 153 : Analyses infra-rouge de la matrice stœchiométrique avec des cendres volantes (MIW51FA1) à plus de 28 jours et des différentes phases du mécanisme réactionnel de la formation de la K-Struvite

Annexe III-3 : Etude des performances mécaniques des matrices MKP

Cette partie étudie les performances mécaniques de matrices MKP sur-stœchiométriques en MgO, pour déterminer (1) l'optimum des paramètres de formulation Mg/P et E/C, (2) l'effet de l'ajout d'un squelette granulaire (sable) à une pâte de ciment MKP sur-stœchiométrique, et (3) l'effet de la proportion de fines (cendres volantes) dans la pâte de ciment MKP stœchiométrique.

I. Effet du molaire Mg/P et du rapport massique E/C

L'impact du rapport molaire Mg/P (compris entre 4 et 6) et du rapport massique E/C (compris entre 0,20 et 0,30) a été étudié de 1 à 28 jours pour différentes formulations. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 56. Les résultats de résistance en compression sont présentés à la Figure 154.

Tableau 56 : Formulations investiguées pour différents rapports molaires Mg/P et différents rapports massique E/C

Nom	Rapport molaire Mg/P	Rapport massique E/C	Pourcentage massique H ₃ BO ₃ (/Ciment)	Masses pour 10 grammes (g)			
				MgO	KH ₂ PO ₄	H ₂ O	H ₃ BO ₃
M6W20	6	0,20	3	5,20	2,93	1,63	0,24
M6W255	6	0,255	3	4,98	2,80	1,98	0,24
M6W30	6	0,30	3	4,81	2,71	2,26	0,22
M5W20	5	0,20	3	4,85	3,28	1,63	0,24
M4W20	4	0,20	3	4,41	3,72	1,63	0,24

Lors de l'analyse de l'effet du rapport molaire Mg/P seul (avec des valeurs de 4, 5 et 6), le rapport massique E/C est fixé à 0,20. Dans ce cas, une augmentation de la résistance en compression avec le temps de cure est observée quel que soit le rapport molaire Mg/P. Un optimum de 38 MPa est obtenu à 28 jours pour le Mg/P de 6 (M6W20). Cette augmentation s'explique par la plus grande quantité de MgO disponible pour former la phase liante, la

K-Struvite. La littérature[49] fait état d'une diminution de la résistance en compression à des rapports molaires Mg/P supérieures à 6, ce qui est attribué à un effet de dilution de la K-Struvite.

Lors de l'analyse de l'effet du rapport massique E/C, le rapport Mg/P est fixé à 6, ce qui est l'optimum d'après les résultats ci-dessus. Trois rapports massiques E/C différents de 0,20, 0,255 et 0,30 ont été utilisés. Comme attendu, une diminution de la résistance en compression est obtenue avec une augmentation du rapport massique E/C. A 28 jours, la différence de résistance en compression entre M6W20 et M6W30 est de l'ordre de 7 MPa. L'augmentation du rapport massique E/C a deux effets : le premier est de diminuer le pic de chaleur atteint pendant la prise du ciment, et donc la cinétique de réaction de la K-Struvite, et le second est l'augmentation du volume des pores du matériau[49].

Les paramètres Mg/P et E/C optimaux sont donc de 6 et 0,20 respectivement.

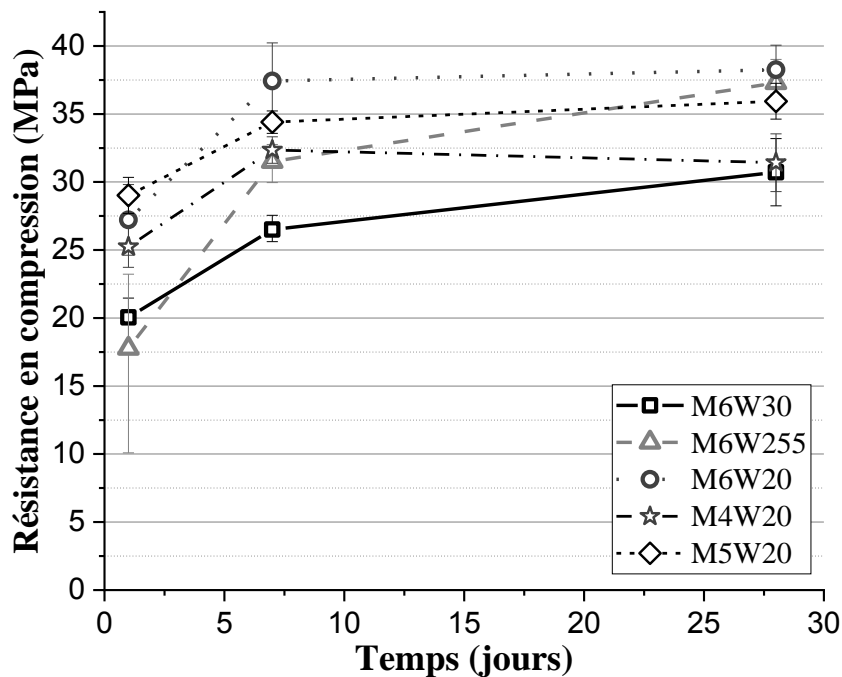


Figure 154 : Résistance en compression des matrices MKP sur-stœchiométriques en MgO en fonction du temps

II. Effet du rapport massique Sable/Ciment (S/C)

Dans cette partie, du sable est ajouté à une matrice MKP sur-stœchiométrique proche de l'optimum ($Mg/P = 5$) (étude menée en parallèle de la précédente), donnant des mortiers plutôt que des pâtes. Le rapport massique sable sur ciment (S/C) varie entre 0 et 3. La granulométrie du squelette granulaire est celle du sable normalisé selon la norme NF EN 196-1.

Le rapport E/C est augmenté pour rester à ouvrabilité constante, c'est-à-dire avec un étalement relatif (E_r) de $2\pm 0,2$. La résistance en compression des mortiers est évaluée à 7 jours. Les formulations utilisées sont regroupées dans le Tableau 57.

Tableau 57 : Compositions des formulation utilisées pour les différents rapports massiques sable sur ciment S/C

Paramètres				Masses pour 10 grammes (g)				
Mg/P	E/C	S/C	%H ₃ BO ₃ /ciment	MgO	KH ₂ PO ₄	H ₂ O	Sable	H ₃ BO ₃
5	0,20	0	3	4,85	3,28	1,63	0	0,24
5	0,21	0,5	3	3,43	2,32	1,21	2,87	0,17
5	0,22	1	3	2,65	1,79	0,98	4,45	0,13
5	0,25	1,5	3	2,15	1,45	0,90	5,40	0,11
5	0,29	2	3	1,80	1,22	0,87	6,02	0,09
5	0,36	2,5	3	1,53	1,04	0,93	6,43	0,08
5	0,40	3	3	1,35	0,91	0,90	6,77	0,07

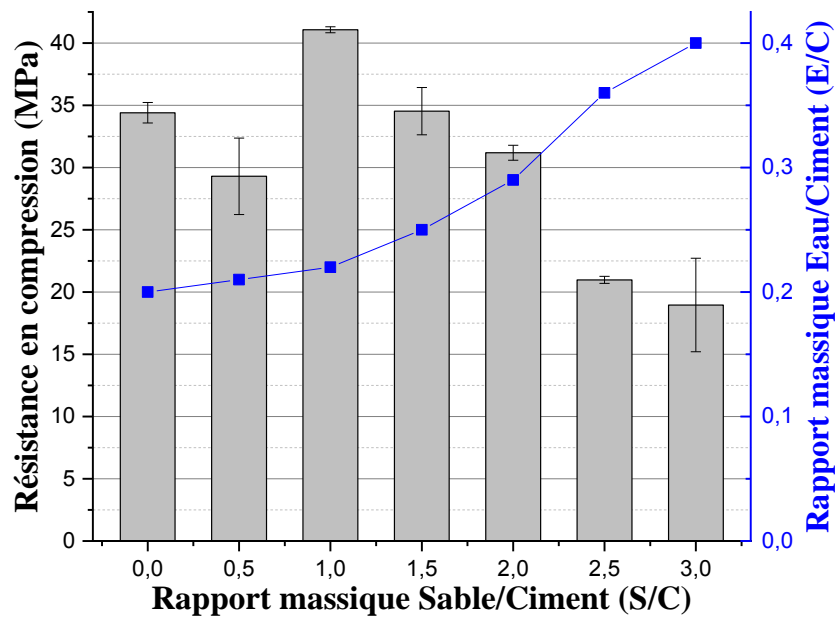


Figure 155 : Influence du rapport massique sable sur ciment (S/C) sur la résistance en compression à 7 jours (Mg/P = 5 et E/C variable)

La Figure 155 montre une diminution de la résistance en compression avec l'augmentation de la teneur en eau (E/C) et en sable (S/C). Un maximum local en résistance en compression à 7 jours est atteint pour un rapport S/C égal à 1, avec une valeur de résistance en compression de 41 MPa. Cette diminution des performances mécaniques s'explique par un effet de dilution de la pâte de ciment MKP, mais également par l'augmentation de la quantité d'eau présente dans le matériau, et une possible mauvaise adhérence entre la pâte et les grains de sable.

Pour la pâte cimentaire à base de MKP stœchiométrique, l'ajout de sable n'est pas envisagé. En effet, l'ajout de sable va alors diminuer le pourcentage massique en U_3O_8 dans la matrice MKP, et donc la masse volumique du matériau. Cette diminution n'est pas favorable pour une utilisation en tant que matériau de blindage.

III. Effet du rapport massique Fine/Ciment (F/C) - Cas des cendres volantes

Dans le but d'incorporer un maximum d' U_3O_8 à la matrice stœchiométrique MKP, une étude a été menée sur ses analogues que sont les cendres volantes. Pour cela le rapport massique F/C a été augmenté quantités (F/C=1, 1,2, 1,4 et 2), ainsi que le rapport massique E/C, afin de garder la même ouvrabilité.

L'ensemble des formulations est reporté dans le Tableau 58. La Figure 156 montre les résultats de résistance à la compression entre 1 et 28 jours. Lorsque la quantité de cendres volantes augmente, une diminution de résistance en compression est obtenue, quelle que soit la durée de la cure (7 ou 28 jours). Pour un rapport massique F/C de 2, la résistance en compression est inférieure à 10MPa à 28 jours. Par ailleurs, en comparant la formulation stœchiométrique M1W51FA1 (F/C=1) à la pâte sur-stœchiométrique en MgO M6W20, on obtient une différence de l'ordre de 14 MPa à 28 jours.

Tableau 58 : Formulations utilisées pour investiguer l'influence du rapport F/C sur la résistance en compression de pâtes de ciment MKP stœchiométriques

Nom	Paramètres					Masses pour 10 grammes (g)				
	Mg/P	E/C	F/C	E/P	% H_3BO_3 /ciment	MgO	KH_2PO_4	H_2O	Fines	H_3BO_3
M1W51FA1	1	0,51	1	0,25	3	0,90	3,04	2,01	3,93	0,12
M1W51FA1.2	1	0,51	1,2	0,23	3	0,83	2,82	1,86	4,38	0,11
M1W56FA1.4	1	0,56	1,4	0,23	3	0,76	2,58	1,87	4,68	0,10
M1W70FA2	1	0,70	2	0,23	3	0,61	2,07	1,88	5,36	0,08

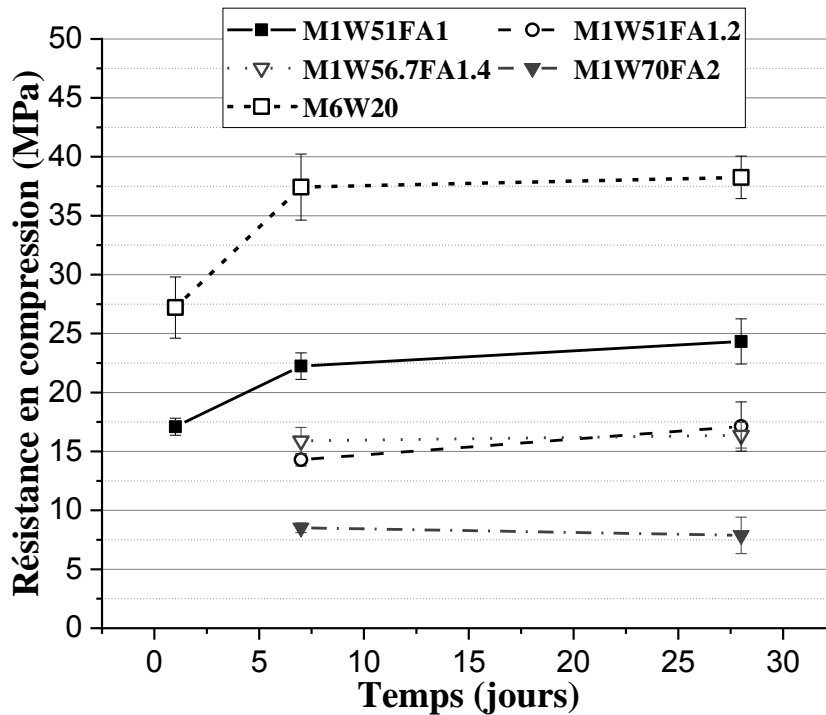


Figure 156 : Evolution au cours du temps de la résistance en compression pour des formulations de MKP stœchiométrique avec différents F/C (cas des cendres volantes)

Ce phénomène de diminution des performances mécaniques lors de l'ajout de cendres volantes a été souligné précédemment, par exemple par Li et Chen[42]. En effet, l'ajout de cendres volantes ou de tout autre additif minéral provoque un effet de dilution de la K-Struvite[54], [206].

D'autres recherches[207] ont été menées sur la substitution de MgO sur-stœchiométrique, montrant qu'une résistance en compression maximale de 66 MPa, peut être atteinte à 28 jours en remplaçant 50% en masse du MgO sur-stœchiométrique. Cette substitution du MgO diminue le rapport molaire Mg/P de 8 à 4. Cette méthode n'a pas été choisie, du fait de la possible hydratation expansive du MgO sur-stœchiométrique en brucite $Mg(OH)_2$.

Le plus grand pourcentage de remplacement étudié dans ces mêmes travaux[207] correspond à une formulation avec un rapport molaire Mg/P de 0,8 et un rapport massique F/C de 1,74. La résistance en compression à 28 jours de ce matériau est inférieure à 20 MPa à 28 jours, c'est-à-dire que cette valeur est inférieure à notre valeur optimale de 25 MPa à 28 jours avec la formulation M1W51FA1.

Annexe IV-1 : Optimisation de la formulation des mortiers au ciment Portland

I. Influence du rapport E/C et de l'ajout de superplastifiant

Une première étude expérimentale a consisté à optimiser les performances mécaniques d'un mortier au ciment Portland, en partant de la formulation du mortier normalisé servant à évaluer la résistance des ciments. La littérature [16] montre que le rapport massique E/C est un facteur de premier ordre vis-à-vis de ces performances. En particulier, l'augmentation du rapport E/C provoque une augmentation de la porosité totale, et donc une diminution de la résistance mécanique [208].

II. Impact sur l'ouvrabilité

Afin d'optimiser la résistance en compression de la formulation du mortier normalisé (E/C=0.5 et S/C=3), le rapport E/C a été diminué jusqu'à 0,25, avec ou sans superplastifiant. La quantité de superplastifiant a été fixée à 2% de la masse de ciment, comme préconisé par le fournisseur.

Tableau 59 : Récapitulatif des formulations utilisés et de leur valeur d'ouvrabilité respective

Valeurs de E/C	Valeurs de S/C	Superplastifiant	% massique de Superplastifiant/ciment	Valeur d'affaissement (A)/étalement (E)
0,25	3	Avec	2%	Non mesurable
0,30	3	Avec	2%	0,4 cm
0,35	3	Sans	-	Non mesurable
		Avec	2%	0,5 cm
0,40	3	Sans	-	(A) Non mesurable
		Avec	2%	(A) 2,5 cm
0,45	3	Sans	-	(A) 1,0 cm
		Avec	2%	(A) 8,8 cm (E) 15 cm
0,50	3	Sans	-	(A)3,0 cm

L'ouvrabilité a été mesurée au moyen d'un mini-cône d'Abrams. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 59. Les valeurs non mesurables correspondent à un affaissement nul.

Les résultats montrent que l'ouvrabilité augmente lors de l'utilisation d'un superplastifiant, comparativement aux formulations sans superplastifiant. Ainsi, il est possible de formuler une matrice avec un affaissement non nul et un E/C de 0,30 grâce à l'utilisation de superplastifiant. Sans superplastifiant, le rapport E/C minimal permettant un affaissement non nul est alors de 0,45.

III. Impact sur la résistance en compression

La résistance en compression uniaxiale f_c des formulations présentées dans le Tableau 59 a été mesurée après 7 et 28 jours de cure endogène à 25°C. La Figure 157 illustre l'évolution de f_c en fonction du rapport E/C et de l'utilisation ou non de superplastifiant.

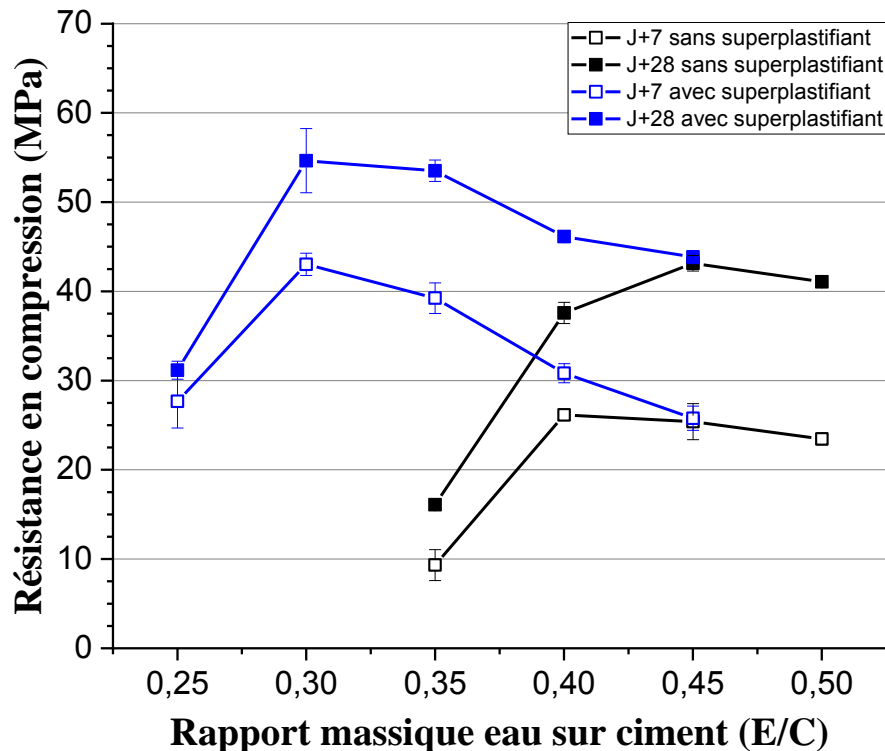


Figure 157 : Evolution de la résistance en compression selon le rapport massique eau sur ciment (E/C) et l'ajout ou non de superplastifiant (2% en masse de superplastifiant par rapport à la masse de ciment)

Les résultats montrent que l'utilisation de superplastifiant permet d'augmenter la résistance en compression des mortiers. Par exemple, la résistance en compression à 28 jours pour un E/C de 0,35 passe de $16,1 \pm 0,6$ MPa à $53,5 \pm 1,2$ MPa avec l'utilisation de superplastifiant. Un optimum de résistance en compression est obtenu pour un rapport E/C de 0,30 et 2% de superplastifiant, la résistance en compression est alors de $54,6 \pm 3,6$ MPa.

IV. Impact de nature chimique du sable, et de sa substitution volumique partielle par des cendres volantes

Afin d'évaluer la possibilité d'incorporation de l' U_3O_8 , il a été décidé de préalablement visualiser l'impact des cendres volantes (analogues en taille à l' U_3O_8) sur la résistance en compression. Pour cela, les parties fines du sable normalisé (classes 80-160 μm et 160- 315 μm) sont remplacées par un volume identique de cendres volantes. Les résultats sont comparés à des matrices de référence sans fines. Le pourcentage de superplastifiant a été augmenté de 2 à 3% pour permettre d'améliorer la rhéologie.

Deux mortiers de référence, avec un rapport massique E/C de 0,38 et 3% en masse de superplastifiant (par rapport à la masse de ciment), ont été développés avec deux types de sable, calcaire ou siliceux. Ces formulations sont caractérisées par une valeur d'étalement plus importante par rapport aux valeurs présentées.

L'incorporation des cendres volantes en remplacement des parties fines du sable diminue de manière importante l'ouvrabilité. Dans ce cas (14% de CV), la valeur d'affaissement est alors nulle, bien que le rapport E/C soit plus élevé (0,41 au lieu de 0,38). Cependant, sa mise en œuvre reste possible. L'ensemble de ces données est présenté dans le Tableau 60.

Tableau 60 : Récapitulatif des formulations utilisées et de leur valeur d'ouvrabilité respective selon le type de sable utilisé

Valeur de E/C	Valeur de S/C	Type de sable utilisé	% massique en superplastifiant	% massique en cendres volantes / total	Valeurs d'affaissement (A)/ étalement (E)
0,38	3	Calcaire	3%	-	(E) 16 cm
0,38	3	Siliceux	3%	-	(E) 20 cm
0,41	2,21	Siliceux	3%	14%	Non mesurable

Afin de diminuer le temps d'attente entre les différents essais lors des étapes de formulations, un protocole de cure accéléré en température a été développé. Ce protocole compare la résistance en compression de 3 lots d'échantillons : le premier lot est caractérisé à 1 jour de cure, le deuxième est caractérisé après avoir subi une cure endogène à 25°C jusqu'à 4 jours et le dernier lot est caractérisé après avoir subi le protocole de traitement thermique jusqu'à 232°C. Ce protocole permet ainsi d'accéder à la résistance en compression des mortiers à long terme de manière plus rapide que le protocole NUHOMS complet (chapitre II).

Les résultats de mesures de la résistance en compression (Figure 158) montrent que le ciment Portland possède une plus grande affinité à long terme (J+4 – chauffé) avec le sable siliceux que le sable calcaire. Lors de la substitution partielle du sable normalisé par les cendres volantes, la résistance en compression est inférieure à celles des mortiers de référence à 1 et 4 jours. Cependant, lors de l'utilisation du protocole accéléré, la résistance est supérieure à celle du mortier de référence au sable calcaire. Cette différence peut s'expliquer par le caractère réactif des cendres volantes (réactions pouzzolanique) en présence du ciment Portland (qui génère de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

La formulation ($E/C = 0,41$, $S/C=3$ et 3% de superplastifiant) a été retenue du fait de sa résistance élevée en compression ($68,2 \pm 1,7$ MPa après le protocole accéléré de cure à 25°C pendant 4 jours suivi de 40h à 232°C) comme matrice de référence pour l'incorporation d' U_3O_8 .

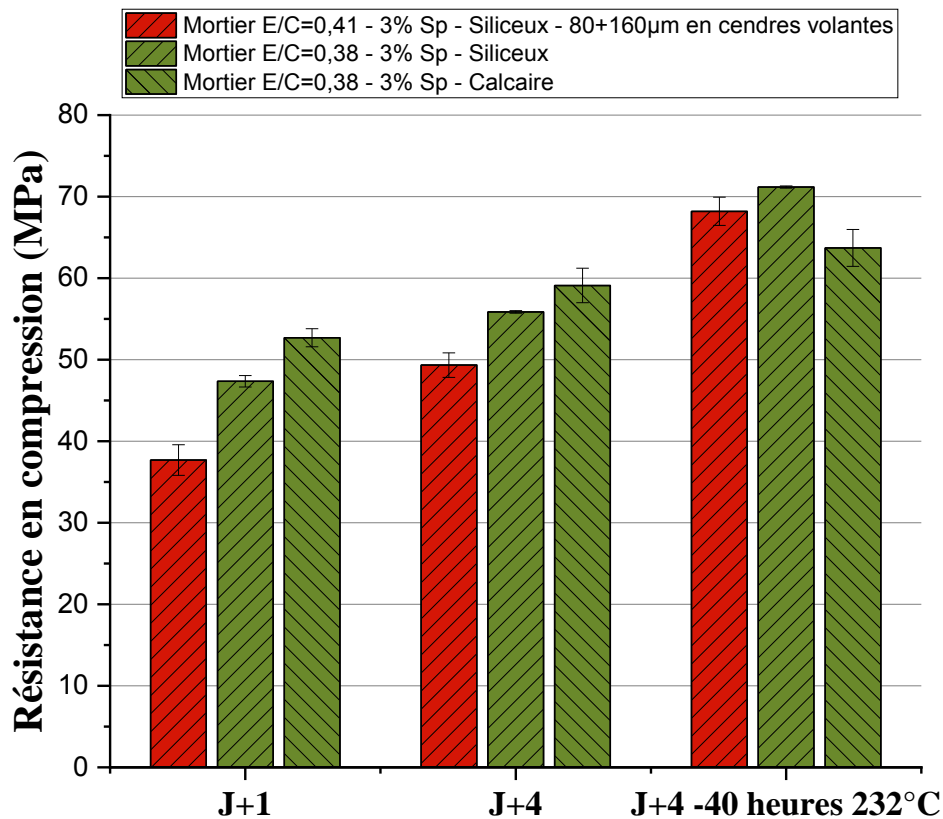


Figure 158 : Evolution de la résistance en compression au jeune âge et en cure accélérée selon la nature chimique du sable utilisée (en vert) et la substitution partielle du sable par des cendres volantes (en beige)

Annexe IV-2 : Calculs de compositions massiques des mortiers à l'U₃O₈

I. Composition massique des matrices

Pour les mortiers avec supplément de fines (CV ou U₃O₈), le calcul des pourcentages massiques des constituants du mortier (ciment+eau+superplastifiant+sable) est présenté dans la Figure 159-a pour les cendres volantes et à la Figure 159-b pour l'U₃O₈. Le passage d'un mortier aux cendres volantes à un mortier avec U₃O₈ s'effectue par remplacement volumique (*i.e.* à volume identique de fines).

L'incorporation de fines par substitution du sable s'effectue en commençant par les classes les plus fines du sable normalisé, soient 80-160 µm et 160-315 µm. La Figure 159-c illustre l'évolution de la composition des mortiers lors du remplacement volumique de la classe 80-160 µm ou lors d'un supplément de fines, dans le cas des cendres volantes. La Figure 159-d illustre le même cas avec l'U₃O₈. Les cas de la substitution d'une plus grande partie du sable (classes 80-160 µm et 160-315 µm) et du mortier avec supplément de fines sont représentés à la Figure 159-e pour les cendres volantes et à la Figure 159-f pour l'U₃O₈.

Tableau 61 : Récapitulatif des principales valeurs de pourcentage massique en cendres volantes ou U₃O₈ par rapport à la masse total de la matrice cimentaire lors des différents types d'incorporation

Type d'incorporation	% massiques en cendres volantes (CV) / masse de ciment ou classes granulométriques de sable substituées	% massique en cendres volantes / total	% massique en U ₃ O ₈ / total
Ajout simple	10 / 20 / 40	2% / 4% / 8%	9% / 16% / 28%
Substitution partielle du sable	80-160 µm (simplifié : 80µm)	6%	22%
Substitution partielle du sable	80-160 µm et 160-315 µm (simplifié : 80+160µm)	14%	41%
Ajout simple + Substitution partielle du sable	Ex. 1 : 80µm + 10% CV Ex. 2 : 80µm + 40% CV	9% 14%	2% 42%
Ajout simple + Substitution partielle du sable	Ex. 1 : 80+160µm + 10% CV Ex. 2 : 80+160µm + 40% CV	16% 22%	45% 54%

Le Tableau 61 donne des exemples de valeurs : seules les trois premières lignes (supplément et substitution partielle du sable) ont été étudiées lors de cette thèse. Les cas mixtes (substitution du sable et supplément de fines) n'ont pas été étudiés du fait des difficultés rhéologiques de mise en œuvre. En effet, dans le cas de la formulation E/C=0,41 et 3% de superplastifiant avec substitution des classes 80-160 μm et 160-315 μm , la valeur d'affaissement est déjà nulle (**Annexe IV-1**). Les cas mixtes pourraient être envisagés, malgré tout, mais leur mise en œuvre nécessiterait des recherches complémentaires afin d'augmenter leur ouvrabilité, soit en augmentant le rapport massique E/C ou le pourcentage de superplastifiant, soit en substituant moins de sable par les fines.

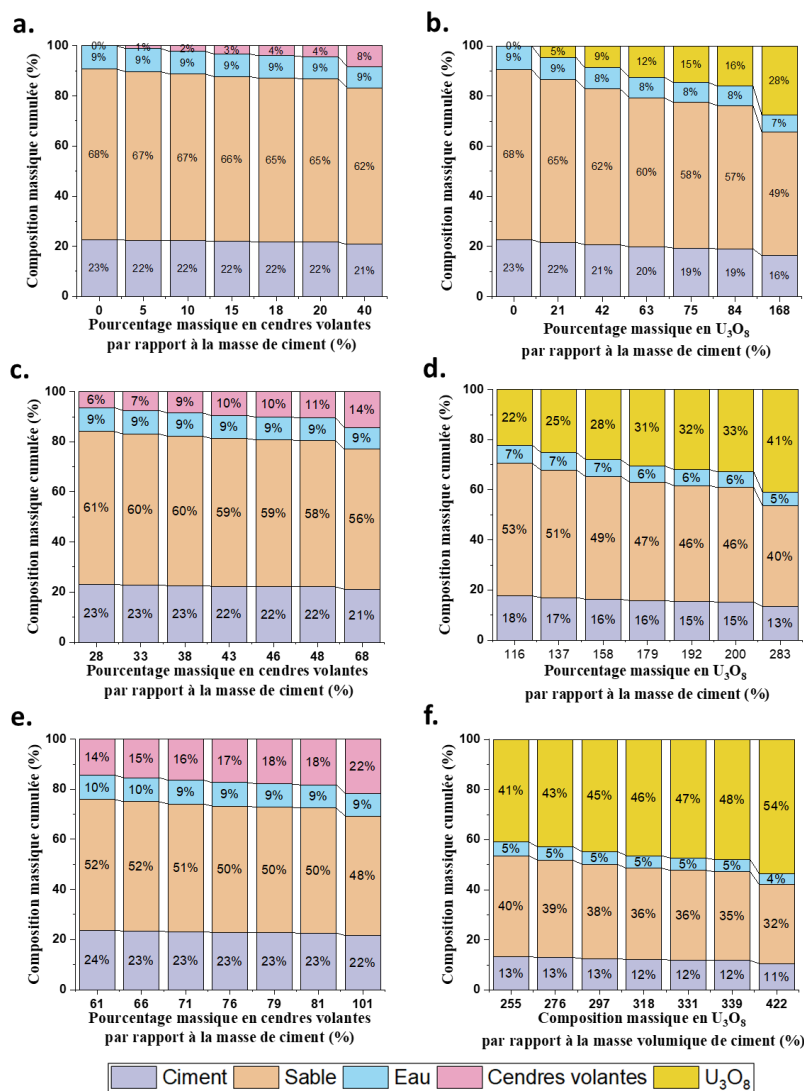


Figure 159 : Evolution de la composition massique des mortiers selon le type d'incorporation des cendres volantes et de U_3O_8 (effet filler : a pour les cendres volantes, b pour U_3O_8 ; remplacement partiel du sable et ajout des additifs : c et d pour les cendres volantes, d et f pour U_3O_8)

II. Extrapolation au pourcentage massique d' U_3O_8

Concernant le pourcentage massique en U_3O_8 , la Figure 160 illustre son évolution dans les différents cas présentés précédemment. Pour faciliter la lecture graphique, l'ensemble des données avec U_3O_8 est rapporté aux pourcentages massiques des analogues en cendres volantes.

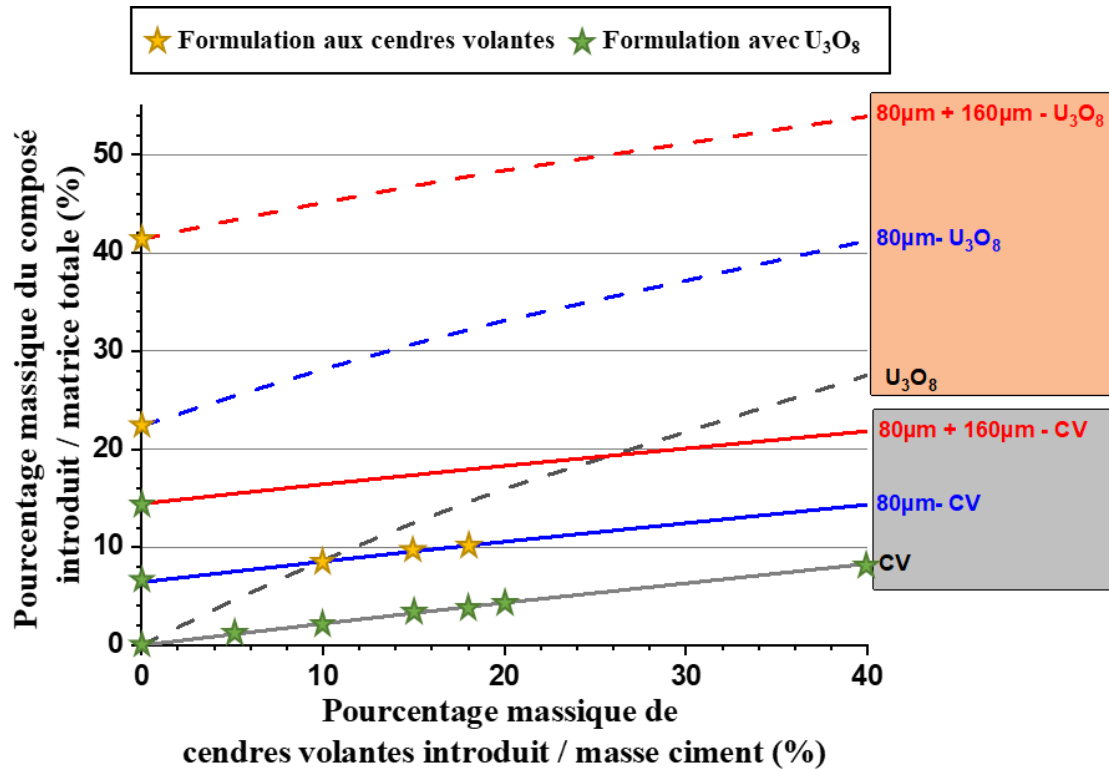


Figure 160 : Evolution du pourcentage massique en U_3O_8 ou en cendres volantes par rapport à la matrice totale selon le mode d'incorporation (résultats pour U_3O_8 en pointillé, résultats pour les cendres volantes en trait plein), la courbe grise correspond à l'ajout à un mortier, en bleu l'ajout à un mortier avec des classes granulométriques du sable inférieur à $160\mu m$ (classe $80-160\mu m$), et en rouge l'ajout à un mortier avec des classes granulométriques du sable inférieur à $315\mu m$ (classes $80-160\mu m$ et $160-315\mu m$)

Pour les mortiers avec supplément de fines, le pourcentage massique de cendres volantes dans la matrice totale varie entre 0 et 9%. Dans le cas de l' U_3O_8 , cela correspond à une variation comprise entre 0 et 28%. Dans le cas de la substitution massique du sable, pour la classe $80-160\mu m$, cela correspond à un pourcentage massique en cendres volantes dans la matrice totale de 6% et pour U_3O_8 de 22%. Pour la substitution des deux classes $80-160\mu m$ et $160-315\mu m$, le pourcentage massique en cendres volantes dans la matrice totale est de 14%, et de 41% pour l' U_3O_8 . L'ensemble des formulations étudiées au cours de cette thèse sont représentées sous forme d'étoile verte dans le cas de l'utilisation des cendres volantes, et avec une étoile jaune dans le cas de l' U_3O_8 .

Annexe IV-3 : Etude de la réactivité des fines en présence d'un ciment Portland

I. Protocole utilisé

Comme dans le cas de la matrice phospho-magnésienne, l'uranium appauvri est utilisé sous sa forme U_3O_8 . En effet, le stock français d'uranium appauvri se trouve sous cette forme, du fait de sa stabilité et de sa faible réactivité. Nous avons vérifié sa stabilité à court terme au contact du ciment Portland hydraté.

Pour cela, des analyses ATG-ATD et de diffraction des rayons X ont été effectuées sur 3 pâtes de ciment. Le choix s'est orienté vers l'utilisation de la pâte de ciment et non pas de mortier, afin d'éviter l'hétérogénéité générée par les grains de sable dans les analyses ATG-ATD, mais aussi afin d'éviter les pics de diffraction de la silice du sable (α - SiO_2) qui pourrait interférer dans les identifications de phases (pic très prépondérant par rapport aux autres).

Les trois pâtes testées sont : une pâte de ciment Portland de référence (sans ajout minéral), une pâte contenant des cendres volantes (analogues en taille à l' U_3O_8) et une pâte de ciment à l' U_3O_8 . Afin de comparer les résultats entre les pâtes aux cendres volantes et à l' U_3O_8 , le volume de ces fines est identique dans les deux formulations. La quantité de pâte de ciment Portland est identique pour toutes les formulations. Le Tableau 62 résume la composition massique de chacune des pâtes de ciment étudiées. Pour toutes les pâtes, la valeur du rapport massique E/C a été fixée à 0,41, afin d'être analogue au rapport E/C utilisé ultérieurement dans la formulation des mortiers. Les analyses ont été faites à des échéances de 7 et 28 jours après la synthèse des matériaux. Les échantillons subissent une cure endogène en étuve à température contrôlée à 25°C.

Tableau 62 : Composition massique des pâtes de ciment étudiées

Noms	Masse des composés (g)				Rapport massique E/C
	Ciment	Eau	Cendres volantes	U_3O_8	
CEM I - référence	1,00	0,41	-	-	0,41
CEM I – Cendres volantes	1,00	0,41	0,15	-	0,41
CEM I – U_3O_8	1,00	0,41	-	0,63	0,41

II. Analyses ATG-ATD

Les analyses ATG-ATD sur les trois pâtes à 28 jours montrent des pertes de masse en température qui sont caractéristiques [25], [138] :

- Du départ d'eau liée et non liée entre la température ambiante et jusqu'à 145°C ;
- De la décomposition des hydrates entre 145 et 400°C ;
- De la décomposition de la Portlandite (Ca(OH)_2) entre 400°C et 600°C ;
- De la décomposition du CaCO_3 entre 600°C et 800°C.

La Figure 161 illustre ces différents phénomènes pour les différentes pâtes de ciment à 28 jours de cure endogène. En se basant sur la thèse de P. Mounanga [25], il est possible de calculer la composition en Portlandite et en CaCO_3 dans les pâtes étudiées, en utilisant les réactions chimiques suivantes :



En se basant sur les pertes de masses entre 400-600°C (correspondant à l'eau provenant de Ca(OH)_2) et 600-800°C (correspondant au CO_2 provenant de CaCO_3) et de la masse initiale de pâte (ciment + eau) sans prendre en compte les additifs minéraux (cendres volantes et U_3O_8), il est possible de calculer les pourcentages massiques en Ca(OH)_2 et CaCO_3 . Ces pourcentages massiques calculés sont présentés dans le Tableau 63.

Dans le cas de la pâte à l' U_3O_8 , les pertes de masse sont significativement plus faibles que pour les deux autres pâtes. Cette différence s'explique par la grande quantité d' U_3O_8 présente dans la pâte (choisie pour être identique au volume de cendres volantes), qui limite la quantité effective de pâte Portland dans l'échantillon testé.

Lorsqu'on compare les pourcentages massiques de Ca(OH)_2 rapportés à la masse de pâte (ciment + eau), une différence notable est observée entre la pâte de référence et la pâte aux cendres volantes. Ceci indique que les cendres volantes utilisées sont réactives, très probablement du fait de leur caractère pouzzolanique. Dans le cas de la pâte de ciment avec l' U_3O_8 , les pourcentages massiques plus faibles des deux phases Ca(OH)_2 et CaCO_3 semble du même ordre de grandeur que la référence. De ce fait, une étude par diffraction des rayons X a été effectuée pour vérifier la potentielle réactivité d' U_3O_8 .

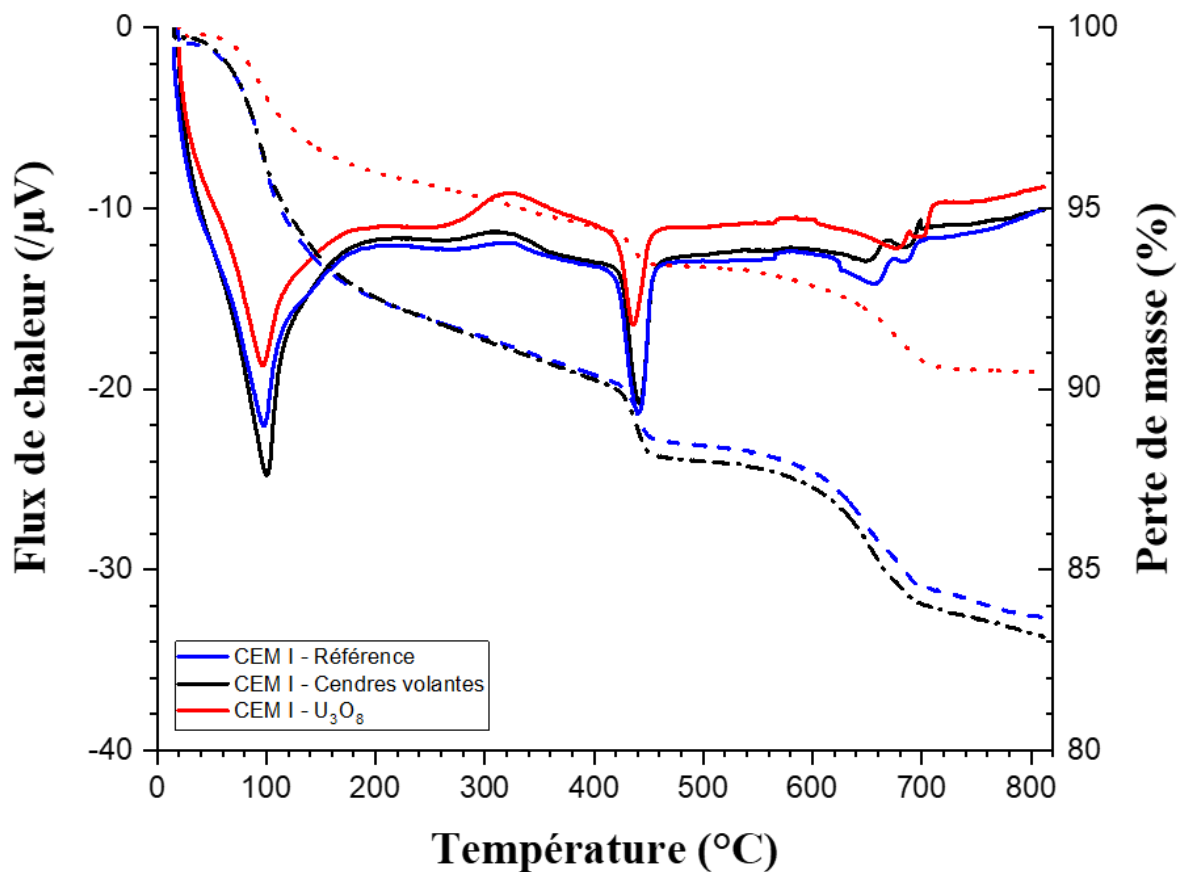


Figure 161 : Analyses ATG-ATD des différentes pâtes de ciment à 28 jours

Tableau 63 : Récapitulatif des pertes en masse observées et des pourcentages massiques en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 à 28 jours pour les différentes pâtes étudiées

Noms	Pertes de masse entre 400°C et 600°C	Pertes de masse entre 600°C et 800°C	% massique en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rapporté à la masse de ciment et d'eau	% massique en CaCO_3 rapporté à la masse de ciment et d'eau
CEM I – Référence	2,59	4,00	10,4	10,0
CEM I – Cendres volantes	2,99	4,03	13,6	11,2
CEM I – U_3O_8	1,63	2,38	9,7	8,6

III. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses de DRX ont été effectuées sur des échantillons de pâtes préalablement broyées après 7 et 28 jours de cure endogène à 25°C. Les diffractogrammes des pâtes de ciment et des additifs minéraux seuls sont présentés dans la Figure 162. L'identification des phases a été effectuée à partir de la base de données ICSD.

Dans le cas de la pâte de référence (CEM I – référence), le diffractogramme présente des phases anhydres (C_2S , C_3S , C_3A , etc.) et également des phases hydratées (Portlandite, Ettringite). Ceci montre que l'hydratation de la pâte de ciment est partielle.

Pour la pâte de ciment avec les cendres volantes (CEM I – cendres volantes), on note la présence de pics de diffraction supplémentaires, caractéristiques des cendres volantes (Mullite et Quartz). Pour ces deux pâtes, l'intensité des pics de diffraction de la Portlandite $Ca(OH)_2$ augmente avec le temps (7 ou 28 jours). Cette première information indique un avancement du degré de réaction des pâtes de ciment qu'il est possible de mesurer par des analyses ATG-ATD aux deux échéances, et par des analyses quantitatives de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld à des échéances plus grandes.

Dans le cas de la pâte de ciment avec U_3O_8 , le diffractogramme présente des pics de diffractions caractéristiques de la phase $\alpha-U_3O_8$, et également des pics caractéristiques de l'hydratation du ciment Portland. Cependant ces pics de diffractions sont de très faible intensité comparés à ceux de $\alpha-U_3O_8$. Aucune phase cristalline contenant les constituants du ciment Portland et de l'uranium n'a pu être détecté à ces échéances.

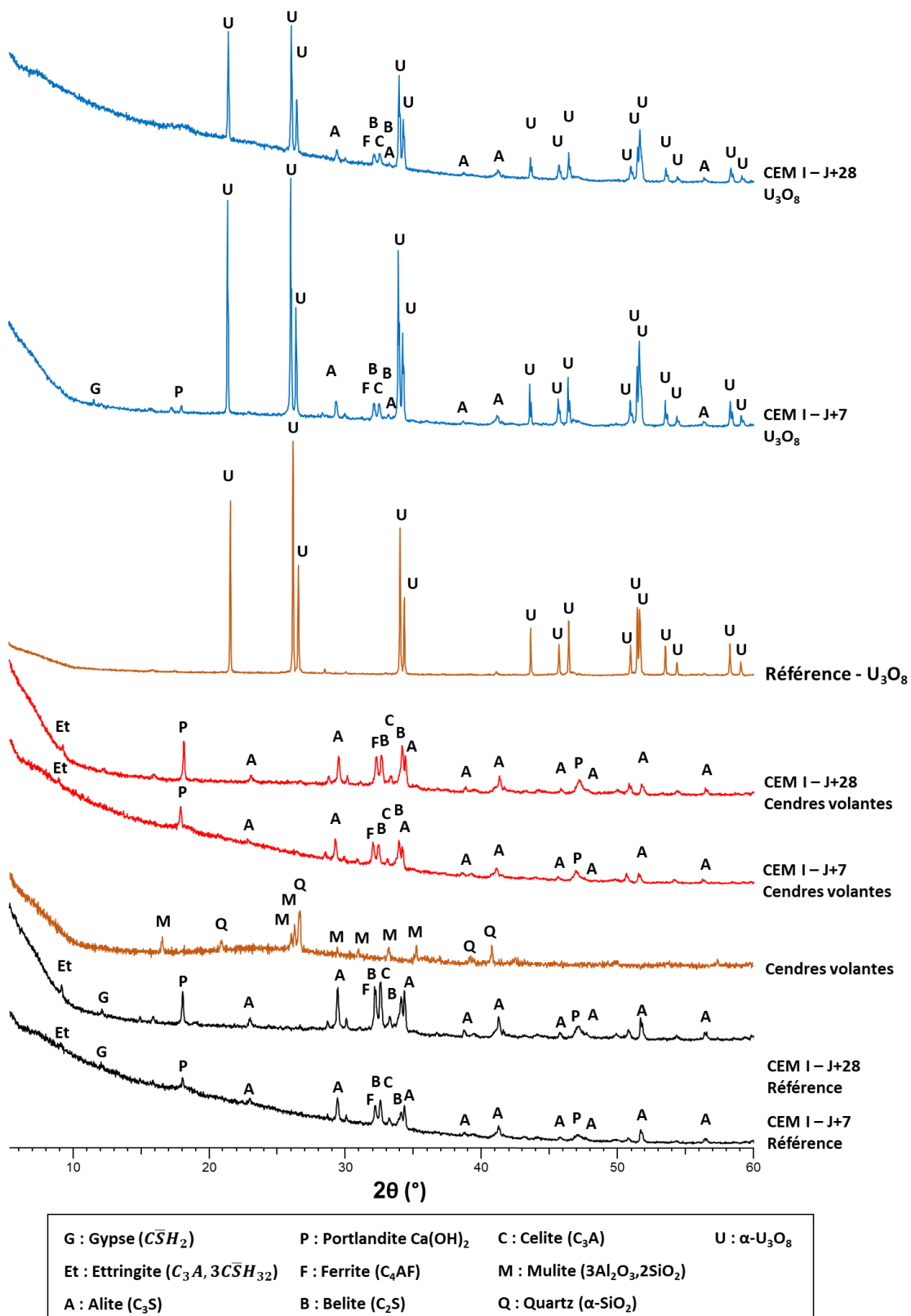


Figure 162 : Diffractogrammes des pâtes de ciments avec ou sans additions minérales au cours du temps (7 et 28 jours)(De bas en haut : échantillons de pâte de CEM I avec U_3O_8 , échantillons de pâte avec des cendres volantes ; échantillons de référence sans addition)

Annexe IV-4 : Notion d'empilement granulaire

Comme mentionné dans le chapitre I, l'empilement granulaire (*i.e.* l'assemblage des particules) a une importance primordiale vis-à-vis des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires. Les principaux paramètres pouvant influencer l'empilement granulaire sont :

- La distribution granulométrique des particules (sable et fines) ;
- La quantité de ces particules dans la matrice cimentaire ;
- La forme des particules.

Différents modèles empiriques permettent de définir des courbes granulométriques optimales, correspondant à des optimums de compacité.

Pour la formulation de bétons avec une courbe granulométrique continue (plus favorable aux performances aux états frais et durci), la méthode la plus répandue, dite de Dreux-Gorisse [209], utilise une courbe granulométrique de référence bilinéaire. Son tracé nécessite une échelle logarithmique pour la taille des granulats. Le point de brisure des courbes est caractérisé par des coordonnées spécifiques données par les relations suivantes :

$$X = \frac{D_{max}}{2} \text{ si } D_{max} \leq 25 \text{ mm} \quad \text{Équation 51}$$

$$Y = 50 - \sqrt{D_{max}} - K \quad \text{Équation 52}$$

Avec :

D_{max} : la taille maximale des granulats (2,5 mm dans notre cas).

K : terme correcteur englobant l'arrangement granulaire, le serrage, le module de finesse et la consistance du matériau ($K=0$ dans notre cas).

La méthode de Fuller-Thompson (Équation 53) correspond au développement d'un squelette continu très dense, de compacité maximale. Cette méthode est décrite par l'équation suivante :

$$P(d) = \left(\frac{d}{D_{max}}\right)^{0.5} \quad \text{Équation 53}$$

Avec :

P la probabilité d'avoir des granulats d'une taille d (en pratique, c'est leur pourcentage)

d : la taille des granulats.

D_{max} : la taille maximale des granulats (2,5 mm dans notre cas).

Annexe V-1 : Compléments aux essais de stabilité de l'uranium appauvri en eaux cimentaires

I. Choix de la composition des eaux cimentaires utilisées

Cette partie justifie la composition minéralogique des eaux cimentaires utilisées dans les essais de réactivité de la partie II.1.

Il s'agit de disposer d'eaux dont la minéralogie est représentative de celle présente dans les matrices cimentaires après durcissement.

a) Eau cimentaire d'une matrice phospho-magnésienne stœchiométrique

Les ciments phospho-magnésiens sont composés d'oxyde de magnésium MgO et de dihydrogénophosphate de potassium KH₂PO₄. Toutefois, la solubilité du MgO dans l'eau est très faible (de l'ordre de $6,2 \cdot 10^{-4}$ g.l⁻¹ à 25°C), contrairement à celle du KH₂PO₄ (226 g.l⁻¹ à 25°C).

Les travaux présentés dans le chapitre III ont également montré que le KH₂PO₄ est présent dans la matrice MKP en quantité supérieure à sa limite de solubilité, ce qui signifie que l'eau est saturée en KH₂PO₄. En se basant sur les travaux de Lahalle *et al.*[113], les ions potassium (K⁺) et phosphates (H₂PO₄⁻) sont les espèces majoritaires dans le cas d'une matrice stœchiométrique avec des cendres volantes (similaire à M1W51FA1, chapitre III).

Par ailleurs, on a supposé que l'acide borique H₃BO₃ (utilisé comme retardateur de prise) a complètement réagi à la surface des grains de MgO. Il n'a donc pas été pris en compte dans la composition de l'eau cimentaire.

L'eau cimentaire pour les ciments phospho-magnésiens a donc été choisie comme étant une solution simplement saturée en KH₂PO₄ (pas de MgO ni H₃BO₃). Son pH a été mesuré, dans une gamme acide (valeur moyenne de 4,0), ce qui correspond aux espèces ioniques présentes K⁺ et H₂PO₄⁻. L'ajout de KOH permettrait de se rapprocher du pH réel des matrices MKP (pH~8). Cependant, cet ajout n'a pas été effectué, ceci afin d'accentuer les possibles réactions chimiques.

b) Eau cimentaire d'une matrice au ciment Portland pur

En se basant sur les travaux présents dans la littérature [175] et la réglementation utilisée par l'ANDRA, seulement 4 ions ont été identifiés comme présents majoritairement dans l'eau porale des ciments Portland. Il s'agit du sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}) et hydroxyde (HO^-). Les silicates et aluminates n'ont pas été représentés dans cette étude, en effet, leur concentration est inférieure à 1 mmol.l^{-1} .

La composition détaillée de l'eau cimentaire est donnée dans le Tableau 64. L'eau cimentaire est caractérisée par un pH de 13,5, son temps à l'air libre est minimisé afin de limiter sa carbonatation.

Tableau 64 : Composition chimique de l'eau cimentaire utilisée

Composés	[Na^+]	[K^+]	[Ca^+]	[HO^-]	pH
Concentration (mol.l^{-1})	$6,55 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-1}$	13,5

II. Observation des échantillons

a) Échantillons à température ambiante

L'observation des échantillons à température ambiante est présentée à la Figure 163 : pour chaque condition, le récipient de gauche correspond à l' U_3O_8 (poudre de couleur très sombre), celui du milieu correspond au peroxyde d'uranium $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et celui de droite à l' UO_3 amorphe. Après immersion à durée déterminée, les suspensions sont agitées, ce qui explique que la sédimentation observée à l'état initial n'ait pas le temps de se produire.

Pour l' U_3O_8 , aucun changement de couleur au cours du temps n'est observé, quelle que soit la solution cimentaire utilisée. Dans le cas de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un changement de couleur est observé dans les deux eaux cimentaires. Pour l'eau de type phospho-magnésienne, le composé initialement de couleur jaune pâle passe à un jaune plus vif avec le temps. Pour l'eau cimentaire de type Portland, le composé passe d'un jaune clair à un jaune ocre. Dans le cas de l' UO_3 amorphe, un changement de couleur est également observé pour l'eau cimentaire de type phospho-magnésienne : la coloration passe de l'orange au jaune vif. Dans le cas de l'eau de type Portland, la coloration reste orange.

Les changements de couleur observés dans le cas de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ciment phospho-magnésien et ciment Portland) et de UO_3 (ciment phospho-magnésien) indiquent la possible formation de nouveaux composés contenant de l'uranium que la DRX doit permettre d'identifier.

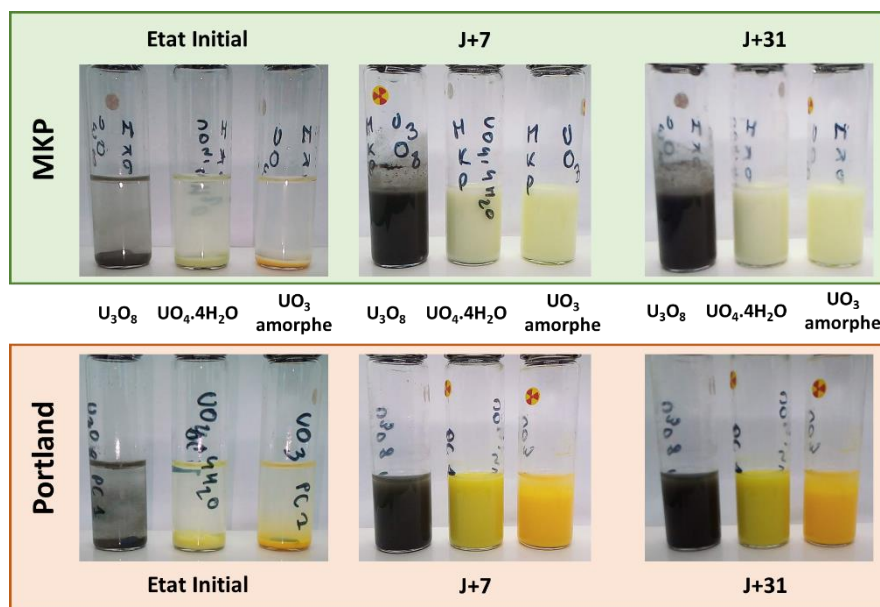


Figure 163 : Photographies des poudres avant et après synthèse à température ambiante selon l'eau cimentaire utilisée (MKP pour eau du ciment phospho-magnésien et Portland pour eau du ciment Portland). Après essai, les échantillons ont été mélangés et la sédimentation observée à l'état initial n'a pas eu le temps de se produire.

b) Echantillons par synthèse hydrothermale

Comme dans les synthèses à température ambiante, des changements de coloration des poudres peuvent être observés (Figure 164). Dans le cas de l' U_3O_8 , alors qu'aucun changement n'avait été détecté à température ambiante, les résultats sont très différents après passage en bombe hydrothermale. Dans le cas de la matrice phospho-magnésienne, la poudre d' U_3O_8 passe du noir au vert, et cette coloration est accentuée avec le temps d'immersion. Pour l'eau de type Portland, aucun changement de couleur est observé à 3 jours, par contre à 7 jours, la poudre passe du noir au orange avec quelques grains d' U_3O_8 intacts (*i.e.* encore noirs).

Dans le cas de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, avec l'eau cimentaire de type phospho-magnésienne, on passe du jaune à un jaune plus vif. Pour l'eau de type Portland, on passe du jaune à l'orange. Dans les deux cas, on ne remarque aucune évolution de couleur dans le temps.

Pour l' UO_3 amorphe, on passe de l'orange foncé au jaune vif pour l'eau cimentaire de type phospho-magnésienne, et de l'orange foncé au orange plus clair pour l'eau de type Portland. Dans les deux cas, il n'y a aucune évolution de couleur avec le temps d'immersion.

Ces synthèses hydrothermales montrent que l' U_3O_8 peut réagir chimiquement, par rapport aux synthèses effectuées à température ambiante.

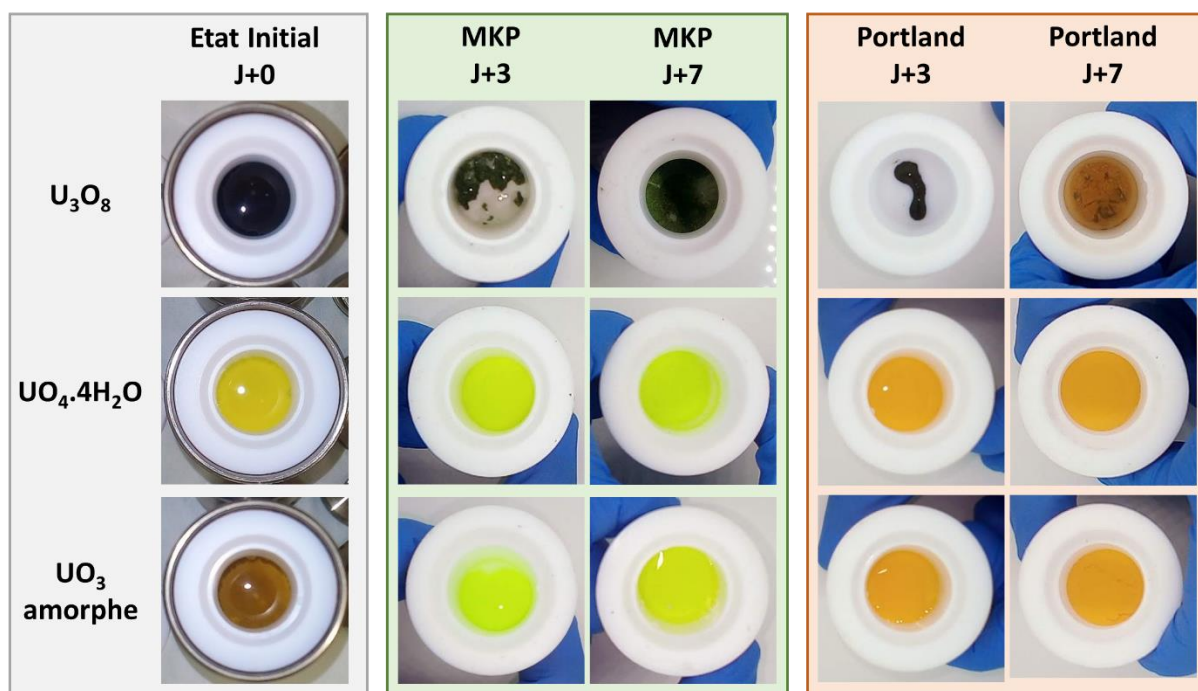


Figure 164 : Photographies des poudres avant et après synthèse hydrothermale selon l'eau cimentaire utilisée (MKP pour ciment phospho-magnésien et Portland pour le ciment Portland)

Annexe V-2 : Diffractogrammes de la réactivité de l'uranium dans les eaux cimentaires

I. U_3O_8 et ciment phospho-magnésien

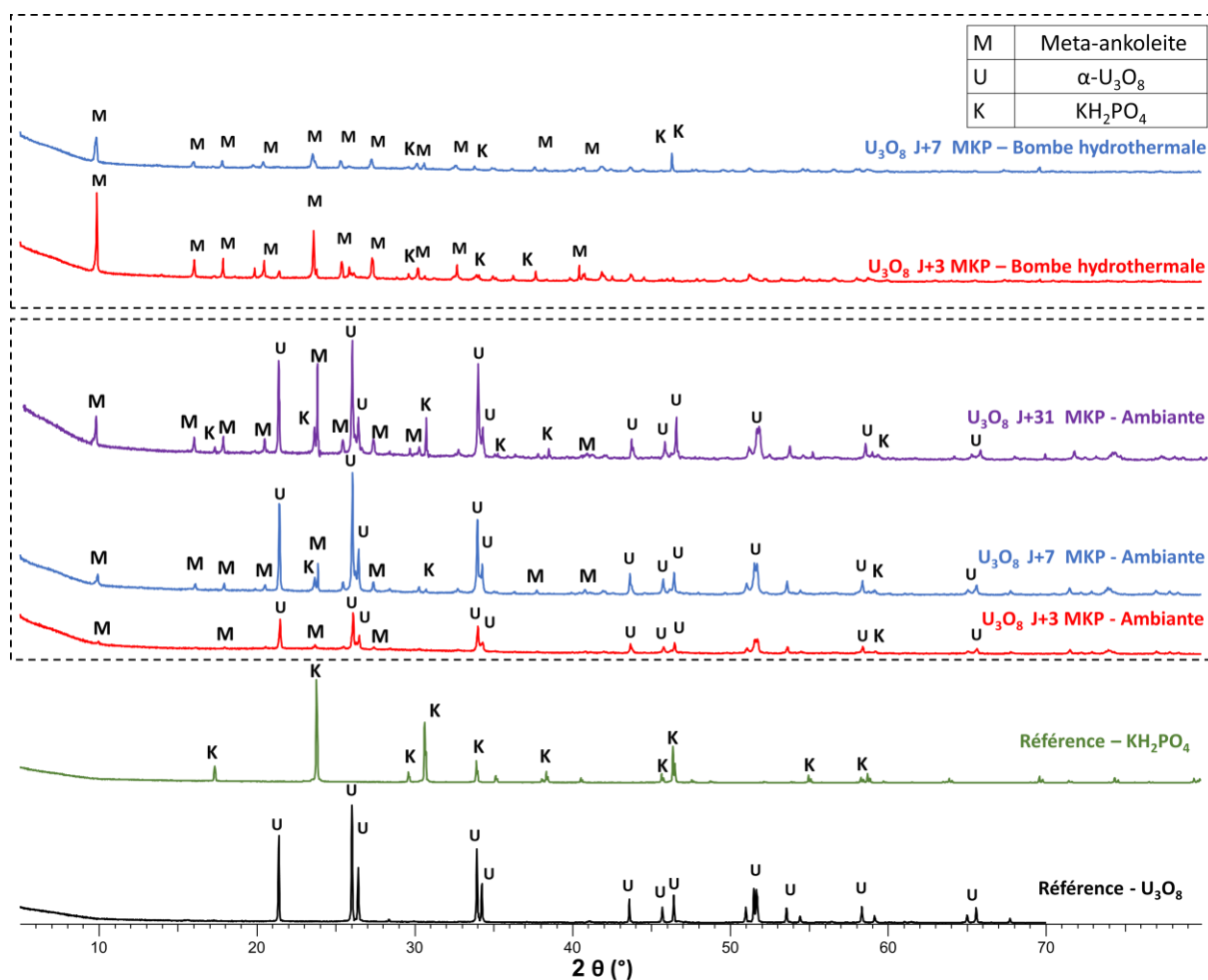


Figure 165 : Evolution des diffractogrammes de rayons X au cours du temps selon le mode de synthèse pour U_3O_8 dans l'eau cimentaire de type phospho-magnésienne

II. U_3O_8 et ciment Portland

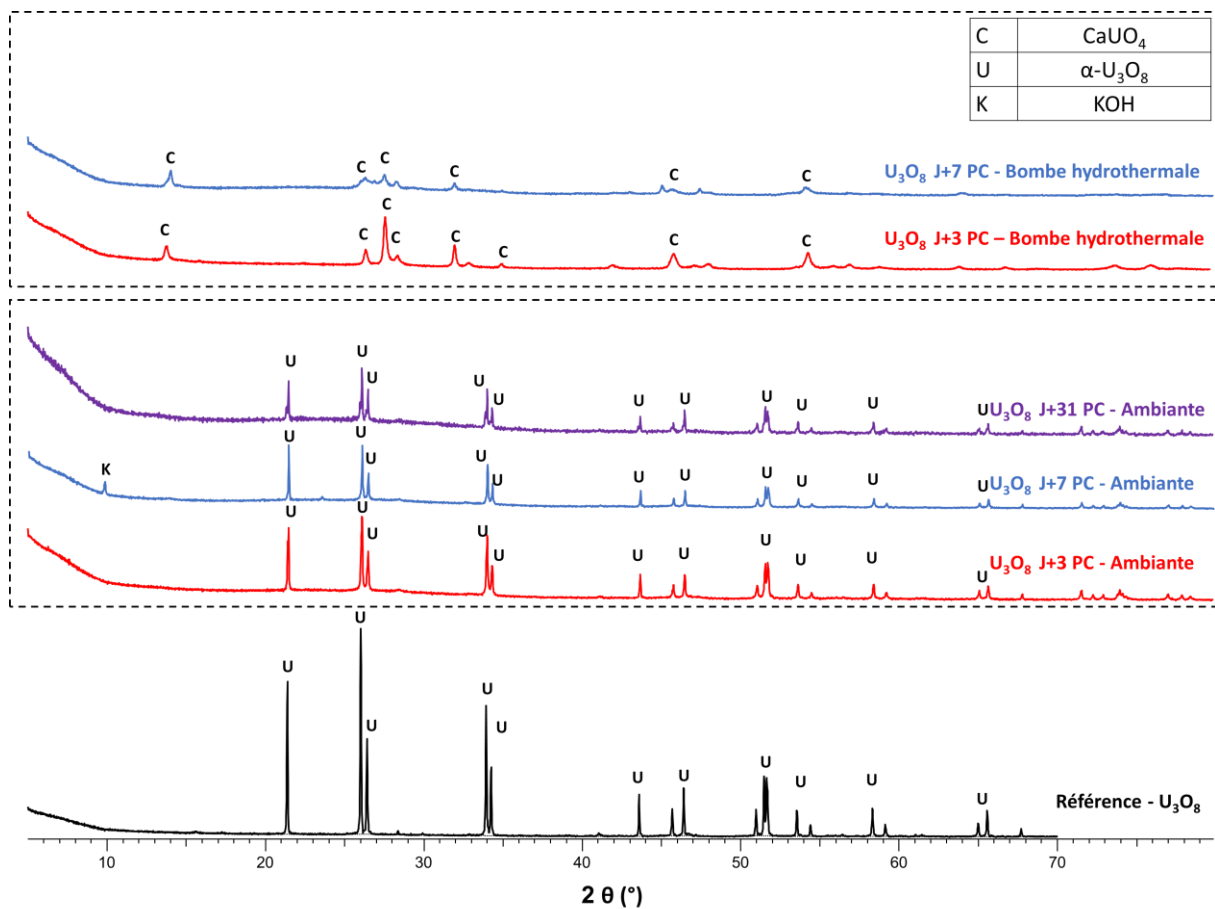


Figure 166 : Evolution des diffractogrammes de rayons X au cours du temps selon le mode de synthèse pour U_3O_8 dans l'eau cimentaire de type Portland

III. $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et ciment phosfo-magnésien

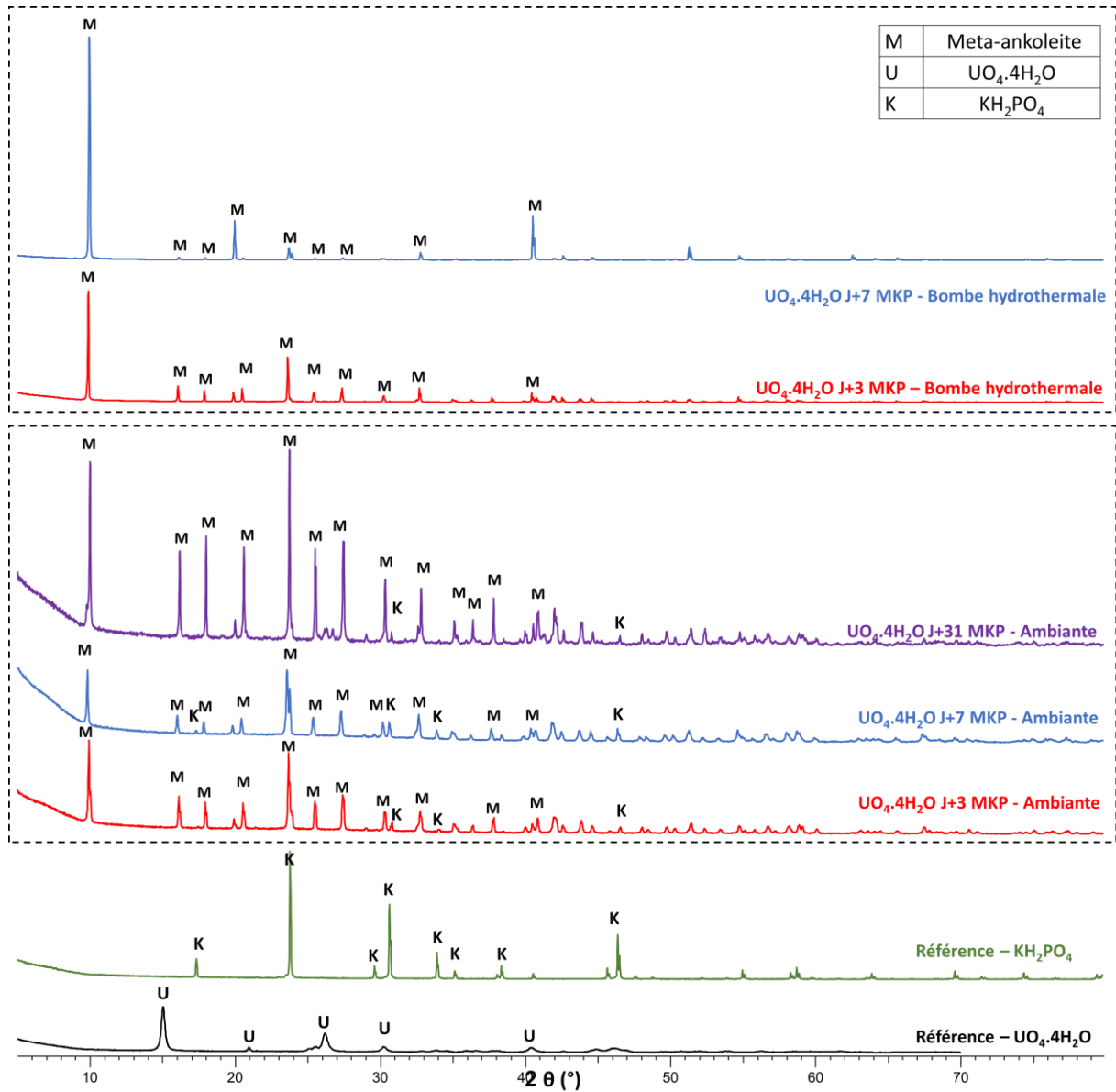


Figure 167 : Evolution des diffractogrammes de rayons X au cours du temps selon le mode de synthèse pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau cimentaire de type phosfo-magnésienne

IV. $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et ciment Portland

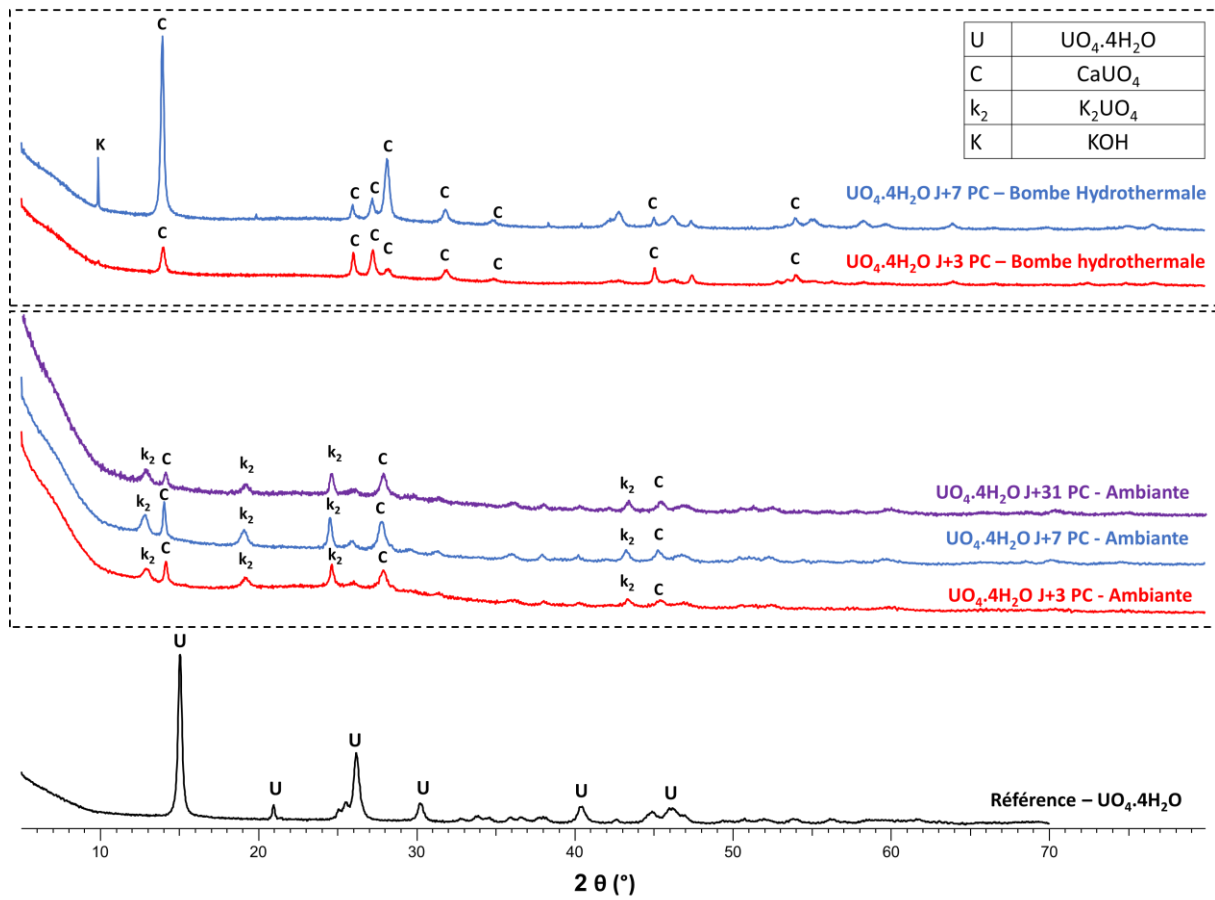


Figure 168 : Evolution des diffractogrammes de rayons X au cours du temps selon le mode de synthèse pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau cimentaire de type Portland

V. UO_3 - amorphe et ciment phospho-magnésien

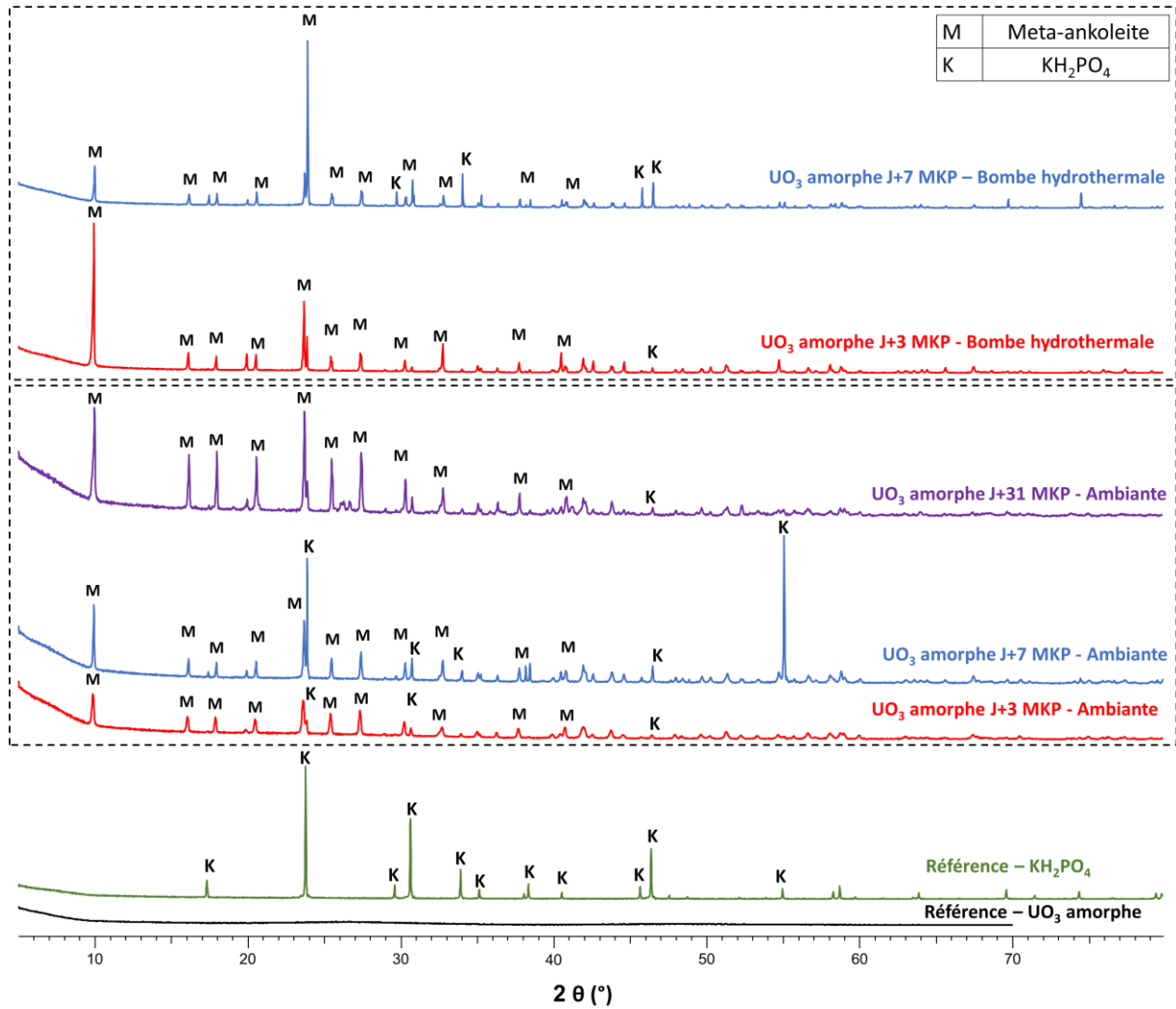


Figure 169 : Evolution des diffractogrammes de rayons X au cours du temps selon le mode de synthèse pour UO_3 amorphe dans l'eau cimentaire de type phospho-magnésienne

VI. UO_3 - amorphe et ciment Portland

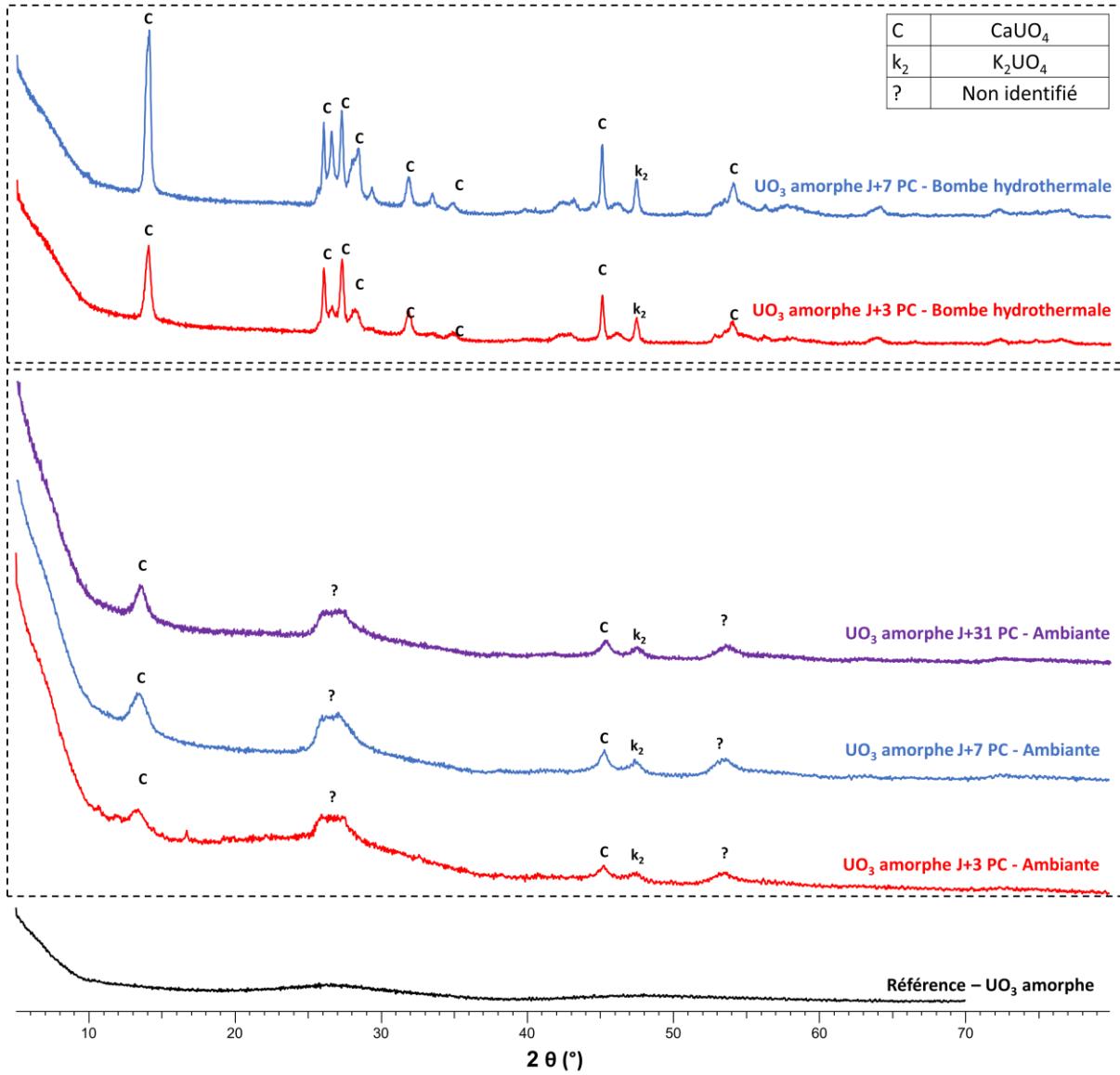


Figure 170 : Evolution des diffractogrammes de rayons X au cours du temps selon le mode de synthèse pour UO_3 amorphe dans l'eau cimentaire de type Portland

Résumé

Dans le contexte des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP), la fabrication du combustible génère des matières faiblement radioactives sous forme d'oxydes métalliques peu réactifs et relativement denses. Ces matières, sous forme de granulats, sont actuellement entreposées car elles sont considérées comme une ressource pour la fabrication des combustibles des réacteurs nucléaires à neutrons rapides mais des études sont menées afin d'identifier d'autres voies de valorisation. Cette thèse étudie leur valorisation comme additifs dans la synthèse de matrices cimentaires (pâtes et mortiers), pour le développement de matériaux de blindage aux rayonnements ionisants, tels que les rayons γ . L'état de l'art présenté (Chapitre I) concerne la génération de cette matière faiblement radioactive dans le cycle du combustible nucléaire français, les interactions photon-matière, les matrices cimentaires étudiées, et l'utilisation de matières radioactives dans les matrices cimentaires. Le travail expérimental a exigé la mise au point préalable de méthodes de caractérisation physico-chimiques miniaturisées des matériaux actifs (Chapitre II), afin de les comparer à des formulations analogues. Pour le développement de formulations de matrices cimentaires, un ciment phospho-magnésien (MKPC) et un ciment Portland pur ont été utilisés. L'ouvrabilité, le temps de prise, les performances mécaniques en compression, la stabilité dimensionnelle, l'homogénéité de la microstructure et la tenue en température ont été optimisés. Dans le cas du ciment phospho-magnésien (Chapitre III), utilisé sous forme de pâte, la résistance mécanique dépend du rapport molaire $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$. Afin d'optimiser l'intégration de la matière radioactive, il a été décidé de travailler à la stœchiométrie, bien que cette composition, sans additif, soit caractérisée par un gonflement important. L'ajout d'additifs minéraux en poudre (cendres volantes, oxydes métalliques) a permis d'inhiber le gonflement, en évitant la ségrégation de phase. L'incorporation des oxydes métalliques dans les matrices au ciment Portland sous forme de mortiers, avec un squelette granulaire (Chapitre IV), est effectuée de deux façons : soit en supplément d'une formulation optimisée, soit par remplacement volumique des parties fines du squelette granulaire. Dans les deux cas, on constate des résistances en compression supérieures à 50 MPa à 28 jours, et une bonne résistance à des températures jusqu'à près de 250°C. Une troisième voie en cours de développement est possible, qui nécessite la synthèse de granules de ciment/oxydes métalliques. Le cinquième et dernier chapitre compare les performances mécaniques et de blindage des matrices cimentaires. Il quantifie également les interactions des oxydes métalliques avec l'environnement (réactivité au contact des eaux cimentaires à température et pression ambiantes ou au-delà, essais de lixiviation). Selon les performances des deux types de matrices cimentaires développés, des utilisations différentes (encapsulation de déchets ou fonction structurelle et en température) sont possibles.

Mots-clés : Matière radioactive, Valorisation, Ciment phospho-magnésien, Ciment Portland, Réactivité, Blindage

Abstract

In the context of pressurized water nuclear reactors (PWRs), fuel fabrication generates low-level radioactive materials in the form of low-reactivity and relatively dense metal oxides. These materials, in the form of aggregates, are currently stored pending their reuse in nuclear fuel or in alternative solutions. This thesis studies their valorization as additives in the synthesis of cement matrices (pastes and mortars), for the development of shielding materials against ionizing radiation, such as γ rays. The state of the art (Chapter I) focuses on the generation of this weakly radioactive material in the French nuclear fuel cycle, on the photon-matter interactions, on cementitious matrices, and on the use of radioactive materials in cementitious matrices. The experimental work has required to develop miniaturized physico-chemical characterization methods adapted to radioactive materials (Chapter II), in order to compare them with formulations using non-radioactive analogs. For the development of cement-based materials, a magnesium potassium phosphate cement (MKPC) and a pure Portland cement are used. Workability, setting time, mechanical compressive strength, dimensional stability, homogeneity of the microstructure and temperature resistance are optimized. For MKPC pastes, the mechanical strength depends on the $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ molar ratio (Chapter III). In order to optimize the integration of the dense metal oxides, MKPC are formulated at stoichiometry, although this composition, without additives, is characterized by significant swelling. The addition of powdered mineral additives (fly ash, dense metal oxides) enabled to inhibit swelling and avoid phase segregation. With Portland cement, the incorporation of metal oxides is performed on mortars, with a granular skeleton (Chapter IV), and it is carried out in two ways: either as a supplement to an optimized formulation, or by volume replacement of the fine parts of the granular skeleton. In both cases, compressive strengths are obtained with values above 50 MPa at 28 days, and a good resistance to temperatures up to nearly 250°C. A third incorporation method is possible, which requires the synthesis of cement/metal oxide granules. The fifth and last chapter compares the mechanical and shielding performances of cement matrices incorporating the dense metal oxides. It also quantifies the interactions of these metal oxides with the environment (by reactivity experiments in contact with cementitious waters at ambient temperature and pressure or beyond, and leaching tests). Depending on the performance of the two types of cement matrices developed, different uses are possible, e.g. waste encapsulation or structural and temperature resistant materials.

Keywords: Radioactive Material, Valorization, Magnesium Potassium Phosphate Cement, Portland Cement, Reactivity, radiation shielding