HAL
open science

Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs

Loren Acher

To cite this version:

Loren Acher. Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLX045 . tel-01687546

HAL Id: tel-01687546

https://pastel.hal.science/tel-01687546

Submitted on 18 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2017SACLX045

Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Ecole Polytechnique

École doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements, applications et innovation (Interfaces)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 5 octobre 2017, par

Loren ACHER

Composition du Jury :

M. Mehran Mostafavi Professeur, Université Paris-Sud (LCP)	Président
M. Emmanuel Balanzat Directeur de recherche, GANIL (CIMAP)	Rapporteur
M. Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie Enseignant chercheur, ESPCI	Rapporteur
Mme Nathalie Moncoffre Directeur de recherche, IPN Lyon (ACE)	Examinateur
M. Xavier Bourbon Ingénieur de recherche, ANDRA	Examinateur
M. Adel Mesbah Chargé de recherche, ICSM (LIME)	Examinateur
M. Frédéric Dunstetter Chercheur CEA, CEA Saclay-Ecole Polytechnique (LSI)	Directeur de thèse
M. Jérémy Haas Ingénieur CEA, CEA Marcoule (LCBC)	Encadrant de thèse

Thèse de doctorat

Remerciements

Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) au sein du Laboratoire des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (LCBC, Marcoule) en collaboration avec le Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) de l'Ecole Polytechnique. Je remercie M. Fabien Frizon et M. Stéphane Perrin, Chefs du LCBC, ainsi que M. Kees Van Der Beek et Mme Michèle Raynaud, Directeurs du LSI, pour leur accueil ainsi que les moyens mis à ma disposition.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Emmanuel Balanzat et M. Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie qui ont accepté le travail minutieux de rapporteurs, et M. Mehran Mostafavi, Mme Nathalie Montcoffre, M. Xavier Bourbon et M. Adel Mesbah qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement Frédéric Dunstetter qui a dirigé ce travail pendant trois années. Je ne le remercierai jamais assez pour sa confiance, son soutien considérable tout au long de ce travail ainsi que sa grande disponibilité. Je le remercie également pour ses nombreux conseils et nos discussions scientifiques qui m'ont considérablement aidé dans la réalisation de ces travaux.

Je tiens à remercier Jérémy Haas pour son encadrement au quotidien pendant ces trois années. Il m'a notamment permis de repousser mes limites car la thèse n'est pas un long fleuve tranquille. Je remercie également Adeline Dannoux-Papin pour le temps précieux qu'elle m'a accordé.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dominique Gorse-Pomonti pour son aide, le temps qu'elle m'a accordé et sa patience à former la chimiste que je suis à la physique de l'irradiation.

Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères à Marie-Noëlle de Noirfontaine pour son encadrement, sa confiance et ses nombreux conseils malgré la distance. J'espère que de nombreux autres thésards auront la chance que j'ai eu d'être formée et de travailler avec elle.

Je remercie chaleureusement Mireille Courtial pour son temps, malgré la distance encore plus grande, pour me transmettre sa passion du ciment et du béton. Je la remercie également pour son aide et sa grande rigueur.

Je remercie l'ensemble du personnel du LCBC et du LSI pour son accueil.

Je souhaite également remercier sincèrement les nombreuses personnes qui, par le biais de collaborations précieuses, ont participé à l'aboutissement de ce travail. Cette thèse n'aurait pas été la même sans leur aide technique et sans les discussions nourries que j'ai pu avoir avec eux. Je remercie particulièrement David Chartier qui m'a gracieusement fourni ses échantillons de pâtes de ciment irradiées. Je le remercie pour nos nombreuses discussions sur la production de gaz. Merci à Véronique Labed, Maryline Charlot, Thierry Combaluzier et Karine Ressayre pour leur aide lors des expériences d'irradiation réalisées au LCBC. Merci à Bruno Boizot et Olivier Cavani pour leur aide lors des expériences d'irradiation réalisées au LSI. Merci à Sandrine Tusseau-Nenez pour les expériences de DRX et Cyrielle Rey pour les expériences de BET ainsi que leurs conseils. Merci à David Rudloff pour son aide lors des synthèses et Adrien Gerenton pour les expériences de porosimétrie. Merci à Stéphane Esnouf pour son aide lors de la réalisation des expériences de RPE et ses discussions qui

m'ont beaucoup appris. Je remercie chaleureusement Céline Cau-Dit-Coumes pour ses nombreux conseils et son soutien dans la dernière ligne droite.

Je souhaite remercier chaleureusement Jennifer Sanchez-Canet et Pascal Antonucci pour leur aide précieuse lors de la réalisation technique de ce travail. Merci pour leur bonne humeur, leur grande rigueur, leur soutien, leurs nombreuses conversations et toutes les astuces qui paraissent évidentes.

Merci à l'équipe de choc des secrétaires : Denise Derouette, Myriam Capion et Xia Lo pour leur aide dans ce labyrinthe des démarches administratives et leur bonne humeur au quotidien. Je remercie également Elodie Dubois pour son aide car ce n'est pas si simple d'organiser sa soutenance de thèse à 600 km.

Un très grand merci à l'ensemble des anciens et nouveaux thésards/post-docs du LCBC : Hugo, Virginie, Priscillia, Julien, Mélanie, Vincent, Antoine, Svetlana, Chengying et Frédéric. Merci d'avoir été là pour moi, pour votre bonne humeur, nos nombreuses discussions, et bonne continuation à ceux qui entament la dernière année. Ah et oui bien sûr, une mention spéciale pour mon co-bureau, non je ne t'ai pas oublié : Clément. Merci M. l'informaticien pour le quotidien, ton soutien et bon courage à toi pour la dernière ligne droite !

Je souhaite remercier tout particulièrement Audrey Hertz, qui plus que mon encadrante de stage est maintenant devenue une amie en qui je place une grande estime et une grande confiance. Merci pour ton soutien et nos nombreuses conversations autour d'un bon repas.

Enfin, je remercie mes amis, ma belle-famille et ma famille qui ont toujours cru en moi et ont représenté un soutien constant et précieux pendant ces trois années.
Un très grand merci à ma sœur Alexandra, qui a surement perdu le fil de ce que je fais mais qui est toujours là pour me ramener les pieds sur terre. Un très grand merci à mon beau-père Raphaël qui m'a toujours soutenu et encouragé dans mes études. Un très grand merci à ma mère Carmen pour son immense soutien même à 8 000 km. Un grand merci à vous trois pour votre amour.

Et merci à toi Romain, pour ton soutien immense, pour m'avoir supporté, pour tes conseils scientifiques et pour le long chemin de la vie qu'il nous reste à parcourir et toutes ces merveilleuses choses à partager.

Table des matières

Contexte de l'étude *1*

Chapitre 1 : Le ciment : du matériau anhydre aux hydrates *9*

1 Hydratation du ciment anhydre : la formation des hydrates **16**
1.1 Hydratation du ciment Portland 16
1.2 Hydratation du ciment alumineux 17
1.3 Hydratation du ciment phospho-magnésien 17

2 Structure des hydrates **18**
2.1 Hydrates majoritaires constitutifs d'un ciment Portland 18
2.2 Hydrates majoritaires constitutifs d'un ciment Ciment Fondu® 24
2.3 Hydrate majoritaire constitutif d'un ciment phospho-magnésien : la K-struvite ($MgKPO_4.6H_2O$) . 26
2.4 La brucite (MH) 27
2.5 Récapitulatif de l'ensemble des hydrates majoritaires constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien 29

3 Le ciment : un matériau poreux multi-échelle complexe **30**
3.1 Généralités sur la porosité selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) 30
3.2 Porosité des matériaux cimentaires : cas du ciment Portland 31

4 La matrice cimentaire : un milieu constitué d'eau **35**

5 Conclusions du chapitre 1 ..... **37**

6 Références bibliographiques **38**

Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des matériaux cimentaires *43*

1 Protocoles expérimentaux **47**
1.1 Formulation des pâtes de ciment 47
1.2 Protocoles de synthèse des hydrates cimentaires 49
1.3 Conditions de stockage des échantillons 51
1.4 Notations utilisées 52

2 Caractérisations **53**
2.1 Caractérisation du ciment Ciment Fondu® 53
2.2 Caractérisation du ciment Portland 63
2.3 Caractérisation du ciment phospho-magnésien 72
2.4 Caractérisation de la brucite ($Mg(OH_2)$) 76

3 Conclusions du chapitre 2 ..... **80**

4 Références bibliographiques **83**

Préambule aux expériences d'irradiation *87*

Chapitre 3 : Etude de la production de gaz de matériaux cimentaires sous irradiation γ *91*

1 Interaction photons γ/matière ... 95

2 Etat de l'art : Transformations chimiques liées aux rayonnements - la radiolyse de l'eau ... 97

2.1 La radiolyse de l'eau ... 97
2.2 Quantification de la production de gaz – Notion de rendement radiolytique ... 98
2.3 Influence des paramètres d'irradiation sur la production de gaz de radiolyse ... 98
2.4 Quelques données radiolytiques disponibles dans la littérature ... 100
2.5 Production de gaz de radiolyse : influence des paramètres du matériau ... 101
2.6 Conclusions et problématique ... 105

3 Irradiations γ réalisées ... 106

3.1 Irradiation des pâtes cimentaires ... 106
3.2 Irradiation des hydrates ... 107

4 Production de gaz de matériaux cimentaires ... 109

4.1 Production de gaz du ciment Ciment Fondu® ... 109
4.2 Production de gaz du ciment Portland ... 115
4.3 Production de gaz du ciment phospho-magnésien ... 119

5 Comparaison de la production de gaz des différentes matrices cimentaires ... 121

5.1 Comparaison de la production de gaz mesurée sur pâtes de ciment ... 121
5.2 Discussion sur la production de gaz mesurée sur hydrates de synthèse ... 124

6 Comparaison de deux hydrates isostructuraux : la portlandite et la brucite ... 126

6.1 Résultats expérimentaux ... 126
6.2 Discussion ... 128

7 Application industrielle ... 131

8 Conclusions du chapitre 3 ... 132

9 Références bibliographiques ... 133

Chapitre 4 : Etude des modifications structurales d'hydrates cimentaires sous irradiation électronique ... 137

1 Interaction particule chargée/matière : cas des électrons ... 142

1.1 Perte d'énergie par collisions inélastiques entre électrons ... 142
1.2 Rayonnement Bremsstrahlung ... 144
1.3 Rayonnement Cerenkov ... 144
1.4 Perte d'énergie par collisions élastiques ... 145
1.5 Collisions balistiques : notion de dpa et calcul par simulation ... 146
1.6 En résumé ... 149

2 Irradiations électroniques réalisées ... 150

2.1 Les échantillons ... 150
2.2 Paramètres d'irradiation ... 150

3 Etat de l'art sur l'observation des modifications structurales par diffraction de rayons X ... 152

4 Données accessibles par DRX sur poudre ... 154

4.1 Constitution d'un diffractogramme ... 154
4.2 Observation des modifications structurales par DRX ... 157

5 Modifications structurales d'hydrates cimentaires ... 159

5.1 Evolution des distances interréticulaires : variation dimensionnelle de la structure 161
5.2 Evolution de la largeur des raies : variation de la taille des cristallites et distorsion de réseau ... 165

6 Conclusions du chapitre 4 172

7 Références bibliographiques.....173

Conclusion générale et perspectives 175

Annexes 181

Références 215

Liste des figures

Figure 1 : Conteneur de Déchets Technologiques (CDT) et vue du hall contenant les fosses d'entreposage, à l'AVM sur Marcoule. Chaque couvercle rouge ferme un puits de plusieurs mètres dans lequel sont empilés les colis. Les couvercles verts indiquent que les puits sont vides [ANDRA, 2009]..... 3

Figure 2 : Conditionnement de déchets radioactifs avec une matrice cimentaire en conteneur béton [ANDRA, 2009]..... 4

Figure 3 : Répartition massique des hydrates d'une pâte de ciment Ciment Fondu® en fonction de la température de cure [Taylor, 1997] 17

Figure 4 : Image MEB d'un gel de C-S-H [Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), 2014] 18

Figure 5 : Evolution de la stœchiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium contenue dans la solution d'équilibre [Klur, 1998] [Nonat, 2004] [Viallis-Terrisse, 2000]..... 18

Figure 6 : Exemple de diffractogramme et d'affinement Rietveld obtenus pour un C-S-H de synthèse de rapport C/S = 1. Les données expérimentales sont représentées en rouge, les données simulées en noir, la différence des deux courbes en bleue, les positions des raies de Bragg en vert [Renaudin, 2009]. Ce diffractogramme illustre la faible cristallinité des C-S-H..... 19

Figure 7 : Structure de la tobermorite-11 Å d'après Hamid [Hamid, 1981]. Les paramètres de maille sont : a/2 = 5,58 Å, b = 7,39 Å, c/2 = 11,389 Å. Les atomes de calcium grisés sont distribués de façon statistique entre les mailles..... 20

Figure 8 : Représentation du motif « Dreierketten »..... 20

Figure 9 : Evolution de la distance interfeuillet et du pH de la solution d'équilibre en fonction du rapport C/S (noté Ca/Si) des C-S-H [Klur, 1998] 22

Figure 10 : Portlandite : structure cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA et cliché MEB [Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), 2014]..... 22

Figure 11 : Structure cristallographique de l'ettringite : (a) Représentation de quatre colonnes et ses canaux [Gougar, 1996] ; (b) Représentation d'une colonne avec A = Al, C = Ca, W = O d'une molécule d'H_2O et H = O d'un groupe –OH [Taylor, 1997] ; (c) Représentation cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA avec les octaèdres d'$[Al(OH)_6]^3$ en violet, les polyèdres de CaO_8 en vert et les tétraèdres $[SO_4]^{2-}$ en jaune ; (d) Cliché MEB [Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), 2014] 23

Figure 12 : Monocarboaluminate : représentation schématique de la structure projetée sur (100). Les polyèdres de calcium et d' aluminium sont représentés en vert et jaune respectivement, les molécules d'eau sont représentées en bleu et les ions carbonates en rouge [Renaudin, 1998] – cliché MEB [Fischer, 1982]. 24

Figure 13 : Structure cristallographique de C_3AH_6 : (a) Représentation des différents polyèdres ; (b) Représentation de l'octaèdre $Al(OH)_6$ et son environnement [Cohen-Addad, 1967] ; (c) Cliché MEB .. 25

Figure 14 : Gibbsite : structure cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA (a) et (b) ; (b) Mise en évidence des deux types de liaison hydrogène : les liaisons hydrogène interfeuillet (en violet) et les liaisons hydrogène intrafeuillet (en vert) ; (c) Cliché MEB 26

Figure 15 : K-struvite : structure cristallographique projetée selon [010] [Graeser, 2008] et cliché MEB 27

Figure 16 : Brucite : (a) structure cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA, (b) mise en évidence de la distance interfeuillet (h(inter), [Brindley, 1984]) et (c) cliché MEB..... 27

Figure 17 : Schéma d'une coupe d'un grain poreux [Rouquerol, 2013] 30

Figure 18 : Evolution de la porosité d'un béton haute performance au cours du temps. Sont représentés : en bleu : l'eau (1), en violet : les grains de ciment anhydres (2), en vert : les cristaux de gypse (3), en blanc : une bulle d'air (4), en rose clair : un grain de sable (5), en jaune : les C-S-H qui se forment (6), en rose soutenu : les cristaux hexagonaux de portlandite [Vernet, 1992]. Au fur et à mesure que le degré d'hydratation de la pâte augmente, les hydrates remplissent peu à peu l'espace poreux..... 32

Figure 19 : Cliché MEB d'une pâte de ciment Portland âgée de 7 jours (E/C = 0,45), mise en évidence du réseau poreux en noir et du matériau solide en blanc [Diamond, 2000] 32

Figure 20 : Classification des pores contenus dans un ciment selon Mindess et al. [Mindess, 2002], comparaison avec la classification de l'IUPAC (en bleu) 33

Figure 21 : Distribution en taille des pores dans une pâte de ciment de type CEM I. Données obtenues par porométrie mercure [Verbeck, 1968]..... 33

Figure 22 : Evolution de la teneur en eau des pores en fonction de l'humidité relative 34

Figure 23 : Evolution du degré de saturation en fonction de l'humidité relative – données obtenues pour des pâtes de ciment CEM I [Vu, 2009] 34

Figure 24 : Représentation schématique des différentes formes d'eau au sein d'un matériau cimentaire..... 36

Figure 25 : Fabrication des éprouvettes de ciment : des matières premières au conditionnement en ampoule de verre avant irradiation 48

Figure 26 : Ensemble des techniques de caractérisations mises en œuvre 53

Figure 27 : Résultats des affinements Rietveld réalisés sur les échantillons de (A) Fondu-anhydre et de (B) Fondu-0,4 (E/C = 0,4). Sont représentés : les diffractogrammes obtenus expérimentalement (en bleu) et par calcul (en rouge), la différence entre ces derniers (en gris) et les réflexions de Bragg..... 54

Figure 28 : Evolution du pourcentage massique de CA, AH_3 et C_3AH_6 en fonction du rapport E/C utilisé lors de la formulation de pâtes de ciment Ciment Fondu®. Données obtenues par affinement Rietveld. 55

Figure 29 : Distribution en taille de pores obtenue par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment Ciment Fondu® 55

Figure 30 : Spectres infrarouge de l'échantillon Fondu-0,4 (axe des ordonnées de gauche) et de ses hydrates constitutifs : AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate (axe des ordonnées de droite) 56

Figure 31 : Spectres infrarouge des pâtes de ciment Ciment Fondu® à différents rapports E/C..... 57

Figure 32 : Courbes ATG (en gras) et DTG (Differential Thermogravimetry) (en pointillé) obtenues pour l'échantillon Fondu-0,5 57

Figure 33 : Courbes ATG obtenues sur les pâtes de ciment Ciment Fondu®. Mise en évidence de l'évolution de la teneur en eau en fonction du rapport E/C utilisé lors de la formulation. Tableau récapitulatif des pertes de masse mesurées jusqu'à 180 °C..... 58

Figure 34 : Courbes ATG des échantillons Fondu-0,2 et Fondu-0,6 avant et après lavage à l'isopropanol. Mise en évidence de l'évolution de la teneur en eau libre 58

Figure 35 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des hydrates constitutifs du ciment Ciment Fondu® : AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate..... 59

Figure 36 : Spectres infrarouge de AH_3, du C_3AH_6 et du monocarboaluminate. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles..... 61

Figure 37 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les échantillons AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate. Impact des conditions de stockage sur la teneur en eau 63

Figure 38 : Identification par diffraction de rayons X des phases en présence au sein des pâtes de ciment Portland. Evolution de la composition en fonction du rapport E/C utilisé lors de l'étape de formulation..... 64

Figure 39 : Distribution en taille de pores obtenue par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment Portland 65

Figure 40 : Spectres infrarouge des pâtes de ciment Portland à différents rapports E/C (à gauche) et spectres infrarouge de l'échantillon Portland-0,6 et de ses hydrates constitutifs : C-S-H, ettringite et portlandite (à droite) 66

Figure 41 : Courbes ATG (en gras) et DTG (Differential Thermogravimetry) (en pointillé) obtenues pour l'échantillon Portland-0,5 67

Figure 42 : Courbes ATG obtenues sur les pâtes de ciment Portland. Mise en évidence de l'évolution de la teneur en eau en fonction du rapport E/C utilisé lors de la formulation..... 67

Figure 43 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des hydrates constitutifs du ciment Portland : C-S-H, portlandite et ettringite 68

Figure 44 : Spectres infrarouge (a) du C-S-H-0,7, du C-S-H-1,4, (b) de la portlandite et (c) de l'ettringite. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles..... 69

Figure 45 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les échantillons C-S-H-0,7, C-S-H-1,4, portlandite et ettringite. Impact des conditions de stockage sur la teneur en eau..... 71

Figure 46 : Identification par diffraction de rayons X des phases en présence au sein de la pâte de ciment phospho-magnésien. Les pics non identifiés correspondent à la K-struvite, phase principale de ce type de ciment..... 72

Figure 47 : Distribution en taille de pores obtenue par intrusion de mercure sur la pâte de ciment phospho-magnésien 73

Figure 48 : Spectres infrarouge de la pâte de ciment phospho-magnésien et de son hydrate constitutif : la K-struvite 73

Figure 49 : Courbes ATG (en gras) et DTG (Differential Thermogravimetry) (en pointillé) obtenues pour l'échantillon de pâte de ciment phospho-magnésien..... 74

Figure 50 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (à gauche) et distribution en taille de pores (à droite) de la K-struvite, hydrate constitutif du ciment phospho-magnésien..... 74

Figure 51 : Spectres infrarouge de la K-struvite stockée à 30 et 85 % d'humidité relative. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles..... 75

Figure 52 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température de la K-struvite. Impact des conditions de stockage sur la teneur en eau 76

Figure 53 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la brucite et de la portlandite (gauche) et distribution en taille de pores de la brucite (à droite) 77

Figure 54 : Spectres infrarouge de la brucite chauffée à 150 °C, stockée à 30 et 85 % d'humidité relative. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles 77

Figure 55 : Comparaison des spectres infrarouge des échantillons commerciaux de brucite et de portlandite..... 78

Figure 56 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour la brucite : impact des conditions de stockage sur la teneur en eau 78

Figure 57: Comparaison de la décomposition thermique de la portlandite et de la brucite en fonction de l'humidité relative de stockage 79

Figure 58 : Evolution de la puissance émise par l'ensemble des colis de déchets produits entre 1989 et 1994 en fonction du temps, calculée à partir des données radiologiques d'entrée et le code de calcul RABBI (10^7 J/an = 0,3 W)..... 90

Figure 59 : Importance des différents effets en fonction du numéro atomique du milieu traversé et de l'énergie des photons 95

Figure 60 : Effet photoélectrique..... 95

Figure 61 : Effet Compton..... 95

Figure 62 : Effet de production de paires électron-positron..... 96

Figure 63 : Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau pendant phase hétérogène..... 97

Figure 64 : Evolution de la production d'hydrogène (mol/g de verre) en fonction de la dose : mise en évidence de l'influence de la dose sur le rendement radiolytique de verres Vycor® à porosité contrôlée (Controlled Pored Glass) [Le Caer, 2005]. Le diamètre des pores varie de 8 à 300 nm..... 99

Figure 65 : Variation du $G(NO_2^-)$ en fonction du rayon ionique du contre ion [Parwate, 1984]..... 100

Figure 66 : Production d'H_2 relative à la quantité d'énergie directement déposée par les rayons γ dans l'eau adsorbée en fonction du nombre de couches d'eau adsorbée sur ZrO_2 (1,99 m^2/g) (gauche) et sur (●) CeO_2 (4,18 m^2/g) et (■) CeO_2 (2,92 m^2/g) (droite). La ligne en pointillée représente le rendement dans l'eau liquide [LaVerne, 2002]. 102

Figure 67 : Influence du diamètre des pores sur le rendement radiolytique en H_2 calculé avec l'énergie déposée par le rayonnement γ dans l'eau. (●) verres CPG hydratés, (○) MCM-41 hydratée [Rotureau, 2004]..... 103

Figure 68 : A gauche : Influence du degré de saturation en eau des pores sur la production de H_2 de verres Vycor® [Rotureau, 2004], à droite : Evolution du rendement en hydrogène en fonction du rapport Eau / Ciment [Möckel, 1982]..... 104

Figure 69 : Evolution de la production de gaz sous irradiation en fonction du type de ciment [Bibler, 1980]..... 104

Figure 70 : Irradiation γ d'un échantillon de Portlandite commerciale jusqu'à 500 kGy (débit de dose 0,17 $Gy.s^{-1}$). La courbe en pointillée est la droite de régression linéaire en ne considérant que les valeurs jusqu'à 200 kGy. La courbe en trait plein illustre l'écart à la linéarité du nombre de mol d'H_2 en fonction de la dose. 108

Figure 71 : Rendements radiolytiques en hydrogène d'échantillons de pâtes de ciment Ciment Fondu® à différents rapports E/C 109

Figure 72 : Quantité d'H_2 produite (moles par kg de matériau) en fonction de la dose absorbée. Détermination du rendement radiolytique en hydrogène de AH_3, C_3AH_6 et du monocarboaluminate de calcium 110

Figure 73 : Evolution de la teneur en eau des échantillons AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate en fonction de l'humidité relative de stockage 112

Figure 74 : Comparaison des rendements radiolytiques en H_2 expérimentaux et calculés pour un ciment Ciment Fondu®. En haut, l'hypothèse 1 prend en compte la valeur du $G(H_2)$ déterminé sur échantillons secs pour tous les hydrates, en bas les hypothèses 2 et 3 prennent en compte la valeur du $G(H_2)$ déterminé sur les échantillons secs pour AH_3 et le monocarboaluminate et la valeur du $G(H_2)$ obtenu à 30 % et 85 % d'humidité relative pour C_3AH_6 respectivement. Pour ces deux hypothèses, en-dessous du rapport E/C critique, l'eau adsorbée est prise en compte uniquement dans la valeur du $G(H_2)$ mesuré sur le C_3AH_6 ; les pourcentages massiques des hydrates sont donc ceux directement issus de la quantification par DRX. Au-dessus du rapport E/C critique, la répartition massique des hydrates tient compte de la teneur en eau déterminée par ATG. 115

Figure 75 : Rendement radiolytique en hydrogène mesuré sur des échantillons de pâtes de ciment Portland à différents rapports E/C 116

Figure 76 : Evolution de la teneur en eau des échantillons C-S-H, portlandite et ettringite en fonction de l'humidité relative de stockage 117

Figure 77 : Evolution de la teneur en eau de la K-struvite en fonction de l'humidité relative de stockage 120

Figure 78 : Ensemble des rendements radiolytiques $G(H_2)$ déterminés pour les pâtes de ciments Portland, Ciment Fondu et phospho-magnésien et leurs hydrates constitutifs, C-S-H, portlandite, ettringite, gibbsite, katoite et K-struvite 121

Figure 79 : (a) Rendements radiolytiques normalisés $G(H_2)_{norm}$ par rapport à la quantité d'eau totale déterminés pour les pâtes de ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien, (b) Répartition massique totale des hydrates constitutifs de la pâte de ciment Ciment Fondu® en fonction du rapport E/C 122

Figure 80 : Evolution de la surface cumulée des pores en fonction du diamètre des pores pour l'ensemble des pâtes de ciment Ciment Fondu® 123

Figure 81 : Evolution de la teneur en eau des échantillons de portlandite et de brucite en fonction de l'humidité relative de stockage 126

Figure 82 : Evolution des valeurs de $G(H_2)$ obtenues lors de l'irradiation γ de géopolymères au sodium (Geo Na), au potassium (Geo K) et au césium (Geo K) [Chupin, 2015]..... 128

Figure 83 : Structure cristallographique de la brucite (à gauche), mise en évidence de la distance interfeuillet h(inter) et de la direction cristallographique de l'axe c [Brindley, 1984] – Paramètres structuraux comparés (à droite) : le symbole + indique que le paramètre est plus grand dans l'hydrate considéré, le symbole - indique que le paramètre est plus petit et le symbole égal indique que le paramètre est identique dans les deux hydrates. 128

Figure 84 : I/Z = f(Z) ; la courbe en train plein est le calcul proposé par Chu et Powers [Chu, 1972] ; les points représentent des valeurs empiriques et les points entourés par des cercles représentent d'autres calculs théoriques..... 143

Figure 85 : Pouvoir d'arrêt massique calculé à l'aide du logiciel ESTAR [Berger, 1992] pour un échantillon de portlandite selon l'énergie de l'électron incident. Décomposition des contributions radiatives et inélastiques. Le pouvoir d'arrêt massique est égal au pouvoir d'arrêt, divisé par la densité du matériau cible. 143

Figure 86 : Représentation schématique d'une collision élastique entre deux particules avec b, le paramètre d'impact et d, la distance minimale d'approche 145

Figure 87 : Sections efficaces de déplacement σ_d calculées à l'aide du code SMOTT/ POLY pour des collisions élastiques [Lesueur, 1981]. Les valeurs des énergies seuil de déplacement considérées sont reportées entre parenthèses dans la légende. 147

Figure 88 : Gonflements mesurés sur certains oxydes après irradiation sous ions argon de 4 MeV, pour des températures de 200 K et 300 K [Zinkle, 1998]..... 149

Figure 89 : Dispositif expérimental utilisé sur la plateforme SIRIUS 150

Figure 90 : Diffractogramme d'un échantillon de hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant (courbe en trait plein) et après irradiation (courbe en pointillée) sous faisceau d'électron (2,5 MeV, fluence : $1,2 \times 10^{19}$ $e^{-}.cm^{-2}$) [Aubin-Chevaldonnet, 2009]..... 153

Figure 91 : Cristallite et grain [Chateigner, 2010]..... 155

Figure 92: Représentation de l'effet de microdistorsion de réseau (ou microcontrainte) 155

Figure 93 : Impact de la diffusion diffuse sur le profil de raie obtenu par diffraction de rayons X [Ravy] 156

Figure 94 : Désordre de position : diffusion de Huang [Lauriat, 1999]..... 156

Figure 95 : Mise en évidence de l'évolution structurale sous irradiation électronique de la portlandite, de la brucite, de la katoite et de la gibbsite, sous faisceau d'électrons à 2,5 MeV..... 160

Figure 96 : A gauche, variations relatives (en %) des distances interréticulaires (raies 00l) de la portlandite et de la brucite en fonction de la dose ; à droite, variations relatives (en %) des paramètres de maille $\delta a/a$ (en caractère vide) et $\delta c/c$ (en caractère plein) de la portlandite et de la brucite en fonction de la dose. Evolution sous irradiation aux électrons (2,5 MeV) 165

Figure 97 : Mise en évidence de l'augmentation du fond aux valeurs élevées de 2ϑ (irradiations électroniques, 2,5 MeV)..... 166

Figure 98 : Schéma de la géométrie Bragg-Brentano et photo du montage expérimental. 187

Figure 99 : Définition de la largeur intégrale β, de l'intensité maximale I_{max} et de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum)..... 192

Figure 100 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption de gaz selon l'IUPAC [Rouquerol, 1994]..... 198

Figure 101 : Ampoule de verre utilisée lors des irradiations – La queue de cochon permet de libérer le gaz de radiolyse produit pour permettre l'analyse par CPG 201

Figure 102 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur l'échantillon de brucite irradié jusqu'à 310 MGy par faisceau d'électrons accélérés..... 209

Liste des tableaux

Tableau 1 : Notation des oxydes 15

Tableau 2 : Paramètres de mailles de la K-struvite 27

Tableau 3 : Comparaison des paramètres de maille, de la longueur des liaisons et de la distance interfeuillet au sein de la portlandite et de la brucite. Les distances sont reportées sur la structure projetée dans le plan (a + b/2, c). 28

Tableau 4 : Hydrates constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien – Noms et notations 29

*Tableau 5 : Spécifications techniques du ciment Portland (Ultimat, Vicat) données par le fournisseur*47

Tableau 6 : Spécifications techniques du ciment Ciment Fondu® (Kerneos) données par le fournisseur 47

Tableau 7 : Composition chimique du MgO utilisé [Lahalle, 2016] 48

Tableau 8 : Composition chimique des cendres volantes utilisées [Lahalle, 2016] 49

Tableau 9 : Protocole de synthèse des hydrates constitutifs d'un ciment Portland 50

Tableau 10 : Protocole de synthèse des hydrates constitutifs d'un ciment Ciment Fondu® et phospho-magnésien 51

Tableau 11 : Bandes d'adsorption visibles par spectroscopie IR et leurs attributions, échantillons d'AH_3, de C_3AH_6 et de monocarboaluminate 61

Tableau 12 : Bandes d'adsorption visibles par spectroscopie IR et leurs attributions, échantillons de portlandite, de C-S-H et d'ettringite 70

Tableau 13 : Processus de déshydratation de l'ettringite [Shimada, 2001] [Skoblinskaya and Krasilnikov, 1975] 72

Tableau 14 : Fréquences des bandes d'absorption de l'eau de cristallisation contenue dans la K-struvite 75

Tableau 15 : Récapitulatif des résultats de caractérisation des pâtes de ciment Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien 81

Tableau 16 : Récapitulatif des résultats de caractérisation des phases modèles 82

Tableau 17 : Valeurs de couche de demi-atténuation pour différents matériaux pour des photons d'énergie de 1 MeV [Foos, 1994] 96

Tableau 18 : Rendements radiolytiques en hydrogène de différentes pâtes de ciments 100

Tableau 19 : Rendements radiolytiques en hydrogène de différents hydroxydes 101

Tableau 20 : Valeurs de pKa associées aux couples acido / basiques d'espèces radiolytiques 101

Tableau 21 : Rendements primaires en solutions aqueuses (en molécules/100 eV) [Bjergbakke, 1984] 102

Tableau 22 : Rendements radiolytiques en hydrogène déterminés suite à la 1ère campagne d'irradiation exploratoire 107

Tableau 23 : Conditions de remplissage des ampoules contenant les échantillons d'hydrates cimentaires 108

Tableau 24 : Rendements radiolytiques en hydrogène « bruts » et normalisés déterminés pour les échantillons d'AH_3, de C_3AH_6 et de monocarboaluminate – Impact de l'environnement de stockage (chauffé à 150 °C : Δ 150 °C ou stocké sous 30 % ou 85 % d'humidité relative : HR = 30 %, HR = 85 % ; voir chapitre 2, 1.4) 111

Tableau 25 : Données et hypothèses utilisées pour déterminé $G(H_2)_{calc}$ dans le cas de l'hypothèse 1 113

Tableau 26 : Données et hypothèses utilisées pour déterminé $G(H_2)_{calc}$ dans le cas des hypothèses 2 et 3 114

Tableau 27 : Rendements radiolytiques en hydrogène « bruts » et normalisés déterminés pour les échantillons de C-S-H-0,7, C-S-H-1,4, ettringite et portlandite – Impact de l'environnement de stockage 117

Tableau 28 : Rendements radiolytiques en hydrogène déterminés pour la K-struvite - Impact de l'humidité relative de stockage et de la teneur en eau 120

Tableau 29 : Rendements radiolytiques de différents hydrates. La formule chimique met en évidence l'eau de structure (groupes –OH) en bleu, et l'eau de cristallisation en vert. 125

Tableau 30 : Rendements radiolytiques normalisés par le pourcentage de groupements hydroxyles mis en jeu dans la structure des hydrates contenant uniquement des groupements hydroxyles 125

Tableau 31 : Rendements radiolytiques en hydrogène déterminés pour les échantillons de portlandite et brucite ; Impact de l'environnement de stockage ; Comparaison avec la littérature 126

Tableau 32 : Rendements radiolytiques en hydrogène normalisés par leur teneur en eau (déterminée par ATG, jusqu'à 600 °C) pour les échantillons de portlandite et brucite..... 127

Tableau 33 : Influence des impuretés sur le $G(H_2)$. Les mesures portent sur des échantillons de brucites, irradiés sous faisceau d'électrons (10 MeV, pulse de 10 ns, fréquence égale à 5 Hz) [Kaddissy, 2016]..... 130

Tableau 34 : Valeurs de la densité ρ, du potentiel d'ionisation I, de la perte d'énergie totale (contribution élastique et radiative) et du parcours R des électrons, estimés à l'aide du logiciel ESTAR [Berger, 1992] pour des électrons de 2,5 MeV. La contribution radiative est indiquée entre parenthèses en colonne 4. 144

Tableau 35 : Valeurs de l'énergie maximale transférable (en eV) aux atomes cibles lors d'une collision frontale de 100, 200 keV et 2,5 MeV (avec A la masse atomique) 145

Tableau 36 : Valeurs des énergies seuil de déplacement pour les oxydes MgO, CaO et Al_2O_3 146

Tableau 37 : Nombre de déplacement par atome calculé pour deux valeurs de courant et pour deux valeurs de la section efficace de déplacement (σ_d) pour la portlandite, la brucite et la gibbsite. Pour chaque valeur de σ_d considérée, nous avons reporté l'élément pour lequel la simulation a été effectuée. 148

Tableau 38 : Paramètres expérimentaux de l'ensemble des irradiations électroniques réalisées sur la plateforme SIRIUS. 151

Tableau 39 : Expressions algébriques des distances interréticulaires (d_{hkl}) en fonction des paramètres de maille 154

Tableau 40 : Observation des déplacements des pics de diffraction (raies 001 et 110) sous irradiation aux électrons (2,5 MeV) de la portlandite et de la brucite 161

Tableau 41 : Variation du volume de la maille et des paramètres de maille de la portlandite sous irradiation électronique (2,5 MeV) 162

Tableau 42 : Variation du volume de la maille et des paramètres de maille de la brucite sous irradiation électronique (2,5 MeV) 162

Tableau 43 : Variation du volume de la maille et valeurs des paramètres de maille de la gibbsite sous irradiation électronique (2,5 MeV) 163

Tableau 44 : Variation du volume de la maille et valeur de paramètre de maille de la katoite sous irradiation électronique (2,5 MeV) 163

Tableau 45 : Ensemble des données microstructurales extraites par la méthode de la largeur intégrale et valeurs des facteurs d'accords correspondant au résultat du calcul Rietveld. Les valeurs en rouge, à l'évidence fausses, montrent les limites de la méthode. 165

Tableau 46 : Détermination de la taille des cristallites de la portlandite : comparaison des résultats obtenus en considérant des cristallites isotropes (sphériques) ou des cristallites anisotropes (cylindriques) 170

Tableau 47 : Détermination de la taille des cristallites de la brucite : comparaison des résultats obtenus en considérant des cristallites isotropes (sphériques) ou des cristallites anisotropes (cylindriques) 171

Tableau 48 : Résumé des modifications structurales induites sous irradiation. +, ++ et +++ représentent trois degrés d'importance du phénomène ; - indique que le phénomène est peu voir pas observé ; / signifie que la détermination n'est pas possible. 172

Tableau 49 : Composition minéralogique moyenne d'un ciment Portland et d'un ciment Ciment Fondu® 183

Tableau 50 : Composition chimique moyenne d'un ciment Portland et d'un ciment Ciment Fondu® 183

Tableau 51 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés 185

Tableau 52 : Conditions d'acquisition des diffractogrammes pour l'ensemble des échantillons étudiés. 187

Tableau 53 : Ensemble des phases anhydres et hydratées constitutives du ciment Ciment Fondu®, données structurelles et références *190*

Tableau 54 : Ensemble des phases anhydres et hydratées constitutives du ciment Porltand et phospho-magnésien, données structurelles et références *191*

Tableau 55 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur les échantillons de gibbsite, katoite et monocarboaluminate irradiés jusqu'à quelques centaines de MGy par faisceau d'électrons accélérés *207*

Tableau 56 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur les échantillons de C-S-H, portlandite et ettringite irradiés jusqu'à quelques centaines de MGy par faisceau d'électrons accélérés *208*

Tableau 57 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur l'échantillon de K-struvite irradié jusqu'à 400 MGy par faisceau d'électrons accélérés *209*

Tableau 58 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de portlandite *211*

Tableau 59 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de brucite *212*

Tableau 60 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de gibbsite *213*

Tableau 61 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de katoite *214*

Hydrates constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien : noms et notations

Nom	Formule chimique	Notation simplifiée	Type de ciment
Silicate de calcium hydraté	$xCaO.ySiO_2.H_2O$	C-S-H	Portland
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH	Portland
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$	$C_3A.3CaSO_4.32H_2O$	Portland
Monocarboaluminate de calcium	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}.5H_2O$	$C_4A\bar{C}H_{11}$	Portland, Ciment Fondu®
Gibbsite	$Al(OH)_3$	AH_3	Ciment Fondu®
Katoite	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	C_3AH_6	Ciment Fondu®
K-struvite	$MgKPO_4.6H_2O$	/	Phospho-magnésien
Brucite	$Mg(OH)_2$	MH	Phospho-magnésien, Portland

Notations utilisées

Nature de l'échantillon	Notation	Signification
Pâte de ciment	Fondu-anhydre (Portland-anhydre)	Echantillon de ciment Ciment Fondu® (de ciment Portland) avant hydratation
	Fondu-0,2 (Portland-0,2)	Echantillon de ciment Ciment Fondu® (de ciment Portland) formulé avec un rapport E/C de 0,2. La valeur apposée est modifiée en fonction du rapport E/C considéré
Phase modèle : hydrate de synthèse	Portlandite-commerciale	Echantillon commercial de Portlandite qui n'a subi aucun traitement particulier
	Portlandite-Δ150 °C	Echantillon de Portlandite chauffé à 150 °C
	Monocarbo-lyophi	Echantillon de monocarboaluminate de calcium lyophilisé
	C-S-H-0,7-RH30%	Ehantillon de C-S-H de rapport C/S = 0,7, stocké en enceinte à 30 % d'humidité relative (idem pour 85 % d'humidité relative)
	Portlandite-RH30%	Echantillon de Portlandite stockée en enceinte à 30 % d'humidité relative (idem pour 85 % d'humidité relative)
	Portlandite-Δ150 °C-100 MGy	Echantillon de portlandite chauffée à 150 °C puis irradiée jusqu'à 100 MG

Contexte de l’étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la gestion des déchets technologiques issus du démantèlement de l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM) situé sur le site de Marcoule du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA).
L'atelier de vitrification de Marcoule, inauguré en 1978, avait jusqu'en 2009 pour mission la vitrification des solutions contenants des produits de fission et des actinides mineurs. A l'issue d'une campagne de nettoyage des installations (rinçage des cuves), les effluents générés lors de cette phase d'assainissement furent ensuite vitrifiés jusque fin 2012, date de l'arrêt définitif de l'atelier.
Les installations de l'atelier sont actuellement en cours d'assainissement et de démantèlement.

Outre les déchets vitrifiés, des déchets « technologiques » (gants, résidus de vitrification, …) ont été et sont encore générés. Il s'agit de déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue, issus du fonctionnement et du démantèlement des installations. Ces déchets (morceaux de pots de fusion, résidus de verre, outillage en acier, gants) sont actuellement disposés en vrac dans des conteneurs en acier inoxydable d'une épaisseur de 3 mm appelés « Conteneurs de Déchets Technologiques » (CDT) (Figure 1). Ils présentent un volume de 175 l, pour une masse à vide de 50 kg [ANDRA, 2009].

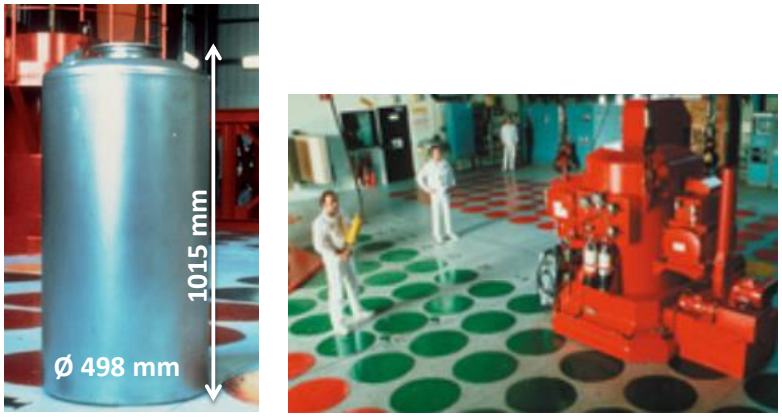


Figure 1 : Conteneur de Déchets Technologiques (CDT) et vue du hall contenant les fosses d'entreposage, à l'AVM sur Marcoule. Chaque couvercle rouge ferme un puits de plusieurs mètres dans lequel sont empilés les colis. Les couvercles verts indiquent que les puits sont vides [ANDRA, 2009].

Ces colis sont actuellement stockés dans des fosses d'entreposage temporaires sur le site de Marcoule (Figure 1) [ANDRA, 2009].

Par la suite, en vue du démantèlement des installations de l'atelier, les différents colis de déchets générés, en particulier ceux de haute et moyenne activité, seront amenés à être transférés vers le site de stockage profond CIGEO (Centre Industriel de stockage GEologique). En effet, après sa construction, CIGEO permettra le stockage en profondeur (à 500 mètres sous terre) des déchets de Haute Activité (HA) et de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) produits en France [ANDRA, 2012].

L'évaluation de la demande d'autorisation de création de CIGEO doit avoir lieu en 2018. Le centre répondra ainsi à la décision du Parlement prise en 2006 (loi du 28 juin 2006) qui a retenu le choix d'un stockage profond réversible comme « seule solution capable d'assurer la sûreté à long terme des déchets radioactifs tout en limitant les charges pesant sur les générations futures » [ANDRA, 2012].

A ce jour, les spécifications d'acceptation des colis de type MA-VL de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) pour CIGEO sont en cours de définition. Néanmoins, au

regard des spécifications existantes pour la filière en exploitation de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), l'ANDRA exigera très certainement un blocage des déchets ainsi que la minimisation du taux de vide au sein des colis. A cet effet, chaque conteneur de déchets technologiques devrait être rempli par une matrice d'enrobage qui assurerait le blocage des déchets qu'il contient. Il s'agit donc dans ce travail de thèse d'évaluer la faisabilité d'un tel blocage par une matrice de type cimentaire pour des déchets fortement irradiants.

La cimentation de déchets radioactifs est déjà mise en œuvre à l'échelle industrielle que ce soit pour (Figure 2) [ANDRA] :

- conditionner des déchets solides (déchets technologiques, déchets de structure, …). Les colis de déchets sont alors hétérogènes ;
- enrober des déchets en solution ou sous forme pulvérulente (concentrâts d'évaporation, boues de traitements chimiques, résines échangeuses d'ions…). Les colis de déchets sont ici homogènes.

Figure 2 : Conditionnement de déchets radioactifs avec une matrice cimentaire en conteneur béton [ANDRA, 2009]

Ce recours à une matrice cimentaire a été envisagé car il a pour avantages principaux :

- d'être moins couteux en énergie que le verre ;
- de pouvoir être mis en œuvre à température ambiante ;
- de s'affranchir des risques d'inflammabilité par rapport aux liants organiques de type bitume.

Néanmoins, le conditionnement de déchets radioactifs dans une matrice cimentaire pose le problème de l'interaction entre une particule ionisante et le matériau. De nombreuses études ont donc été et sont encore réalisées pour déterminer l'impact des radiations sur ce type de matrice et assurer la validité et la durabilité de cette solution [Bibler, 1980] [Bouniol, 2008] [Christensen, 1984] [Craeye, 2015] [Foct, 2013] [Galle, 2006] [Möckel, 1982] [Noshita, 1994] [Offermann, 1988] [Soo, 2001] [Stone, 1979] [Vodak, 2005]. Il apparaît que (i) le ciment produit principalement du dihydrogène sous irradiation, c'est le phénomène de radiolyse, (ii) le matériau subit des modifications texturales, mécaniques et minéralogiques induites par irradiation. Or, pour considérer un stockage à long terme, ces colis de déchets devront répondre aux critères définis par l'ANDRA. Sur la base des spécifications existantes, l'ANDRA est susceptible d'imposer que le dégagement de H_2 soit strictement inférieur à 40/n L(H_2)/an (n = nombre de colis primaires contenus par conteneur de stockage) pour la filière MA-VL, pour des raisons de sécurité (éviter les risques d'explosion) [ANDRA, 2014]. Il est donc nécessaire de maîtriser la quantité de gaz de radiolyse produite au sein du colis.

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier le comportement sous irradiation de trois types de matériaux cimentaires : le ciment Portland, le ciment Ciment Fondu® et le ciment phospho-

magnésien. Le sujet est traité en appliquant une approche scientifique à la fois sur la pâte de ciment et sur les phases modèles, c'est-à-dire sur les phases minérales constitutives des pâtes de ciment qui seront synthétisées indépendamment. Cette étude porte à la fois sur la production de gaz et la résistance structurale sous irradiation.

Le premier chapitre présente le matériau cimentaire, des constituants anhydres de départ aux produits d'hydratation finaux, et les notions qui en découlent. Il décrit l'hydratation et la cristallochimie des hydrates formés au sein des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien. De plus, la texturation et la nature physico-chimique de l'eau présente dans les matériaux cimentaires sont abordées.

Le second chapitre présente les protocoles de synthèse ainsi que les caractérisations des différents matériaux utilisés au cours de ce travail. Il permet notamment de mettre en évidence les similitudes et les différences entre les différentes familles de ciments.

Un préambule aux expériences d'irradiation est ensuite proposé. Le choix des sources d'irradiation ainsi que les premières bases de l'interaction rayonnement-matière y sont présentés.

Le troisième chapitre reporte les résultats de production de gaz sous irradiation des matériaux cimentaires et des phases modèles synthétisées. L'interaction photon γ/matière y est présentée. Ensuite, un état de l'art sur le phénomène de radiolyse et sur la production de gaz de matériaux cimentaires sous irradiation est proposé. Puis, les conditions d'irradiation (sous rayonnement γ) et les résultats de mesure de gaz sont détaillés. Enfin, une comparaison entre les différentes matrices est proposée.

Le quatrième chapitre traite des conséquences physiques de l'interaction rayonnement-matière. L'interaction entre des particules électroniques et la matière y est abordée et quelques grandeurs nécessaires aux interprétations sont calculées. Les conditions d'irradiation électronique y sont détaillées. Un état de l'art sur l'observation des modifications structurales par diffraction de rayons X est ensuite proposé. Enfin, les modifications structurales des phases modèles sous irradiation électronique sont mises en évidence par diffraction de rayons X.

Pour finir, nous conclurons sur l'impact de l'irradiation sur les matériaux cimentaires et les enjeux qui en découlent pour le conditionnement de déchets nucléaires, et envisagerons les perspectives à ce travail de thèse.

Références bibliographiques

ANDRA, (2009), "Inventaire national des matières et déchets radioactifs - Catalogue descriptif des familles".

ANDRA, (2012), "CIGEO : S'informer sur le projet de centre de stockage profond de déchets radioactifs français".

ANDRA, (2014), "Projet de spécifications préliminaires d'acceptation des colis primaires à CIGEO".

ANDRA, (2015), "Dossier 2 : Traitement et conditionnement des déchets".

Bibler, N. E., (1980), "Radiolytic gas generation in concrete made with incinerator ash containing transuranium nuclides", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 2, p. 585-592.

Bouniol, P. and Bjergbakke, E., (2008), "A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium", *Journal of Nuclear Materials*, 372 (1), p. 1-15.

Christensen, H. and Bjergbakke, E., (1984), "Radiolysis of concrete", *Journal of Industrial Irradiation Technology*, 2, p. 321-344.

Craeye, B., De Schutter, G., Vuye, C., and Gerardy, I., (2015), "Cement-waste interactions: hardening self-compacting mortar exposed to gamma radiation", *Progress in Nuclear Energy*, 83, p. 212-219.

Foct, F., Di Giandomenico, M. V., and Bouniol, P., (2013), "Modelling of hydrogen production from pore water radiolysis in cemented intermediate level waste", *International Workshop Nucperf 2012: Long-Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plant and Radioactive Waste Storage and Disposal (Rilem Event Tc 226-Cnm and Efc Event 351)*, 56.

Galle, C., Peycelon, H., Le Bescop, P., Bejaoui, S., L'Hostis, V., Bary, B., Bouniol, P., and Richet, C., (2006), "Concrete long-term behaviour in the context of nuclear waste management: Experimental and modelling research strategy", *Journal De Physique Iv*, 136, p. 25-38.

Möckel, H. J. and Köster, R. H., (1982), "Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low-and intermediate-level waste products", *Nuclear Technology*, 59 (3), p. 494-497.

Noshita, K., Nishi, T., and Matsuda, M., (1994), "Generation mechanism of hydrogen gas from hardened cement paste by γ-irradiation", MRS Proceedings, 353, p. 921-928.

Offermann, P., (1988), "Calculation of the radiolytic gas production in cemented waste", MRS Proceedings, 127, p. 461.

Soo, P. and Milian, M., (2001), "The effect of gamma radiation on the strength of Portland cement mortars", *Journal of Materials Science Letters*, 20 (14), p. 1345-1348.

Stone, J. A., (1979), "Studies of concrete as a host for Savannah River Plant radioactive waste", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 1, p. 443-452.

Vodak, F., Trtik, K., Sopko, V., Kapickova, O., and Demo, P., (2005), "Effect of γ-irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures", *Cement and Concrete Research*, 35 (7), p. 1447-1451.

Chapitre 1 : Le ciment : du matériau anhydre aux hydrates

Chapitre 1 : Le ciment : du matériau anhydre aux hydrates 9

1 Hydratation du ciment anhydre : la formation des hydrates 16

1.1 Hydratation du ciment Portland 16

1.2 Hydratation du ciment alumineux 17

1.3 Hydratation du ciment phospho-magnésien 17

2 Structure des hydrates 18

2.1 Hydrates majoritaires constitutifs d'un ciment Portland 18

2.1.1 Les C-S-H 18

- Un analogue naturel : la tobermorite 19
- Les C-S-H 21
- Modifications des C-S-H en fonction du rapport C/S 22

2.1.2 La portlandite (CH) 22

2.1.3 L'ettringite ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$) 23

2.1.4 Le monocarboaluminate (phase de type AFm) $C_4A\boldsymbol{C}H_{11}$ 24

2.2 Hydrates majoritaires constitutifs d'un ciment Ciment Fondu® 24

2.2.1 L'hydrogrenat C_3AH_6 (katoite) 24

2.2.2 L'hydroxyde d'aluminium (AH_3) 25

2.3 Hydrate majoritaire constitutif d'un ciment phospho-magnésien : la K-struvite ($MgKPO_4.6H_2O$) . 26

2.4 La brucite (MH) 27

2.5 Récapitulatif de l'ensemble des hydrates majoritaires constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien 29

3 Le ciment : un matériau poreux multi-échelle complexe 30

3.1 Généralités sur la porosité selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) 30

3.1.1 Géométrie des pores 30

3.1.2 Classification et taille des pores 30

3.2 Porosité des matériaux cimentaires : cas du ciment Portland 31

3.2.1 Préambule : structuration du ciment Portland au cours de l'hydratation 31

3.2.2 Porosité du ciment Portland 32

3.2.2.1 Classification de la taille des pores selon Mindess 32

3.2.2.2 Impact du rapport E/C 33

3.2.2.3 Impact de l'humidité relative de stockage 34

4 La matrice cimentaire : un milieu constitué d'eau 35

- L'eau au niveau mésoscopique 35
- L'eau au niveau microscopique 35
- Bilan récapitulatif sur les différentes formes d'eau présentes dans un matériau cimentaire.... 36

5 Conclusions du chapitre 1 37

6 Références bibliographiques 38

Le ciment est un liant hydraulique c'est-à-dire :

- un liant qui, par définition, est un « produit servant à coller des matériaux granulaires inertes appelés granulats (sable, gravillon, …) » ;
- hydraulique : ce terme signifie que ce liant, par gâchage avec de l'eau, fait prise et durcit à froid dans l'air, mais également sous l'eau.

Bien que l'usage de liants hydrauliques était déjà connu des Egyptiens et des Romains, c'est Louis Vicat qui réinvente au XIXème siècle le ciment tel que nous le connaissons aujourd'hui. Le premier brevet pour le Ciment Portland est déposé en 1824 par Joseph Aspdin. La fabrication du ciment Portland consiste en la cuisson d'un mélange de 80 % de calcaire et de 20 % d'argile à 1450 °C. Le produit obtenu, appelé clinker, se présente sous la forme de pierres dures et cristallisées. Du gypse et/ou des substituants au clinker sont cobroyés pour donner la poudre de ciment en fonction des propriétés cimentaires recherchées. Le ciment Portland est produit à partir d'un mélange contenant environ 65 % d'oxyde de calcium (CaO), 20 % de silice (SiO_2), 5,5 % d'alumine (Al_2O_3), 2,5 % d'oxyde de fer (Fe_2O_3), 3,5 % d'oxyde de magnésium (MgO), 1,5 % d'oxyde de soufre (SO_3) ainsi que quelques éléments mineurs (Na_2O, K_2O) [Baron, 1982].

La poudre de ciment anhydre est ensuite mise en contact avec de l'eau : c'est l'étape dite de gâchage. Le rapport massique entre l'eau et le ciment est noté E/C. Le ciment s'hydrate alors pour donner un matériau dur et cohésif. Le mécanisme général proposé pour rendre compte du phénomène d'hydratation est décrit par Le Chatelier dès 1904 [Le Chatelier, 1904]. Il s'agit d'un mécanisme de dissolution-précipitation : dès que la poudre de ciment anhydre est mise en contact avec l'eau, les réactifs passent progressivement en solution. Le produit d'activité des ions en solution devient supérieur au produit de solubilité des hydrates finaux, la sursaturation de la solution conduit à la précipitation des hydrates. Tout au long du processus d'hydratation, les réactifs anhydres se dissolvent pendant que les hydrates se forment, et ce jusqu'à épuisement du ciment ou de l'eau.

Aujourd'hui, le terme « ciment », employé de façon générique pour désigner un liant minéral, désigne en réalité plusieurs familles de liants qui diffèrent par la nature des constituants de départ et leur dosage. On peut citer, dans la famille des ciments hydrauliques, la famille des ciments Portland, des ciments alumineux, et dans la famille des liants dits « acide-base » [Wilson, 2005], la famille des ciments phospho-magnésiens.

Dans le cas des ciments alumineux, le clinker est obtenu par fusion entre 1450 et 1600 °C d'un mélange de calcaire et de bauxite. Contrairement aux ciments Portland, aucun ajout n'est réalisé après broyage. Le ciment alumineux est principalement produit à partir d'un mélange d'alumine (Al_2O_3, de 40 à 80 %), d'oxyde de calcium (CaO, de 20 à 40 %) ainsi que d'oxydes de fer (Fe_2O_3, FeO, jusqu'à 20 %), en fonction de la richesse de la bauxite en fer [Taylor, 1997].

Les ciments phospho-magnésiens, de la famille des liants dits « acide-base » [Wilson, 2005], mettent en jeu un composé acide (le dihydrogénophosphate d'ammonium par exemple) et un composé basique (comme l'oxyde de magnésium) qui, après réaction acido-basique, forment le matériau final.

L'industrie cimentière propose des ciments à large gamme de compositions offrant à l'utilisateur un choix très varié de résistance physique et chimique, de vitesse de prise, de durcissement et de durabilité en fonction du milieu, tel que le conditionnement des déchets nucléaires. Il est alors

important de connaître les caractéristiques spécifiques des différents types de ciments afin d'adapter au mieux le ciment à son utilisation.

Dans l'industrie nucléaire, les matériaux cimentaires sont notamment utilisés pour l'enrobage et le conditionnement des déchets radioactifs. Ils sont présents sous formes de coulis[1], mortiers[2] ou bétons[3] en fonction de l'application visée. Les matériaux cimentaires présentent de nombreux avantages : coût modeste, facilité de la mise en œuvre et bonne résistance mécanique. De plus, la basicité de certains ciments permet d'insolubiliser un grand nombre de radionucléides et donc de limiter leur diffusion [Atkins, 1992].

Les matériaux à base de ciment Portland sont utilisés pour la solidification / stabilisation des déchets nucléaires. Néanmoins, il s'agit d'un ciment au pH très alcalin (généralement situé autour de 13) qui le rend incompatible pour l'enrobage de certains déchets tels que l'aluminium métallique [Cau Dit Coumes, 2014]. En effet, dans un milieu alcalin, ces déchets métalliques se corrodent : il y a alors production d'hydrogène et apparition de produits de corrosion potentiellement expansifs qui peuvent compromettre l'intégrité du colis et remettre en question la sûreté du stockage.

Des ciments alternatifs, aux composés d'hydratation différents, ont donc été envisagés afin de réduire la réactivité entre le ciment et le déchet à enrober dont notamment :

- les ciments phospho-magnésiens : actuellement étudiés pour le conditionnement de l'aluminium métallique. La valeur du pH de la solution interstitielle du ciment durci est comprise entre 4 et 9. Ce domaine de pH correspond à la zone de passivation de l'aluminium métallique par précipitation d'une couche d'alumine à sa surface. La formation de cette couche de passivation protège ainsi l'aluminium de la corrosion, conduisant à une diminution de la production d'hydrogène dans le colis. De plus, la fluidité et l'ouvrabilité sont suffisantes pour un ratio liquide / solide proche du rapport théorique, laissant peu d'eau résiduelle dans la matrice [Cau Dit Coumes, 2014] ;
- les ciments alumineux : à base d'aluminates de calcium, pour l'industrie nucléaire, ils pourraient être particulièrement intéressants en raison de leur résistance thermique et chimique, notamment aux acides. Le pH de la solution interstitielle se situe entre 10 et 12 [Scrivener, 1999]. Parmi eux, on trouve les CAC (Calcium Aluminate Cement), contenant majoritairement le monoaluminate de calcium.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au comportement sous irradiation de trois types de ciments, représentatifs des trois familles de ciments : Portland (sans ajouts), alumineux (de type Ciment Fondu®, CAC) et phospho-magnésien. Ce choix a été motivé par leur utilisation actuelle (Portland) ou envisagée pour le conditionnement de différentes familles de déchets.

Ce premier chapitre sur le ciment s'articule autour de deux axes :

- un premier axe qui aborde la pâte de ciment comme un matériau constitué d'hydrates. Le phénomène d'hydratation et la formation des hydrates ainsi que les hydrates constitutifs et leur structure seront alors présentés;

[1] Coulis : pâte de ciment pure riche en eau, avec ou sans ajouts de sable fin en faible quantité.
[2] Mortier : pâte de ciment additionnée de sable.
[3] Béton : pâte de ciment additionnée de sable et de gravillons.

- un second axe qui sera orienté sur le caractère poreux du matériau où nous verrons que les hydrates sont à l'origine d'une microstructure bien particulière remplie d' « eau ».

Le niveau de détails apporté à la description et à la comparaison des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésiens traduit la réalité de l'état de l'art accessible : les données concernant les ciments Portland sont à ce jour bien plus nombreuses que celles concernant les autres types de ciment.

Tout au long de ce manuscrit, afin de simplifier l'écriture des formules chimiques des différents composés étudiés, la notation simplifiée des oxydes sera utilisée (Tableau 1).

Tableau 1 : Notation des oxydes

C=CaO	S=SiO_2	A=Al_2O_3	F=Fe_2O_3
M=MgO	K=K_2O	$\overline{S}$=SO_3	N=Na_2O_3
T=TiO_2	P=P_2O_5	H=H_2O	$\overline{C}$=CO_2

1 Hydratation du ciment anhydre : la formation des hydrates

Avant de parler d'hydratation, intéressons-nous au ciment anhydre.

Du clinker, du gypse et/ou des substituants au clinker sont cobroyés pour donner la poudre de ciment Portland. Un clinker Portland est constitué de [Taylor, 1997] :

- 60 à 65% d'alite : Ca_3SiO_5, noté C_3S ;
- 20 à 25 % de bélite : Ca_2SiO_4, noté C_2S ;
- environ 20 % d'aluminates : aluminates tricalciques ($Ca_3Al_2O_6$, noté C_3A) et alumino-ferrites calciques ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$, noté C_4AF) ;
- une faible quantité de chaux libre (CaO, notée C).

Dans les ciments d'aluminates de calcium (CAC), le composé principal du clinker est l'aluminate monocalcique, noté CA. Celui-ci est broyé pour donner la poudre de ciment. Contrairement aux ciments Portland, aucun ajout n'est réalisé. Dans le ciment Ciment Fondu®, le CA est présent à hauteur de 40 à 50 % [Taylor, 1997].
A noter qu'un récapitulatif de la composition minéralogique et de la composition chimique moyenne correspondante des ciments Portland et Ciment Fondu® est donné en annexe A (Tableau 49 et Tableau 50).

La mise en contact de la poudre de ciment anhydre avec l'eau enclenche le processus d'hydratation des constituants de départ. Bien que le processus d'hydratation soit similaire pour les ciments Portland et alumineux, le mécanisme de nucléation des hydrates est très différent [Baron, 1992]. Dans un ciment Portland, la vitesse de diffusion des ions silicates au sein de la solution est lente et conduit à la précipitation des hydrates autour des grains de ciment. Il y a alors formation d'une barrière de diffusion qui ralentit l'hydratation. A l'inverse, dans un CAC, les ions aluminates diffusent à longue distance. Ceci induit la précipitation massive des hydrates au sein de la solution. Ainsi, les CAC sont des ciments dits « à durcissement rapide ». Pour un E/C égal à 0,4, le degré d'hydratation de la phase CA peut atteindre 80 % dès le premier jour.

Le ciment phospho-magnésien est différent des deux premiers ciments car on ne part pas de clinker mais d'un mélange d'un acide et d'une base qui vont réagir entre eux pour former le matériau final.

Cette première sous-partie a pour but de présenter la constitution intrinsèque du matériau cimentaire durci. La formation et la structure des hydrates des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien sont présentées ici.

1.1 Hydratation du ciment Portland

L'hydratation de l'alite (C_3S) et de la bélite (C_2S) conduit à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) et d'un hydroxyde de calcium appelé portlandite (CH). En moyenne, une pâte de ciment durcie ordinaire contient 50 à 70 % de C-S-H et 25 à 27 % de portlandite [Taylor, 1997].

Pour empêcher le phénomène de prise rapide[4], du gypse ($CaSO_4$, 2 H_2O) est habituellement ajouté au clinker. L'hydratation du C_3A s'effectue alors en trois étapes et conduit à la formation d'ettringite

[4] raidissement de la pâte de ciment en quelques minutes due à l'hydratation très rapide du C_3A.

(couramment notée $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$) et éventuellement de monosulfoaluminates de calcium hydratés, notés $C_4A\bar{S}H_{12}$, suivant la quantité de gypse.

Les produits issus de l'hydratation du C_4AF sont identiques à ceux obtenus à partir de C_3A : les aluminates sont remplacés par des alumino-ferrites.

1.2 Hydratation du ciment alumineux

L'hydratation de l'aluminate monocalcique (CA) conduit, en fonction de la température, soit directement à la formation de katoite (C_3AH_6) et de gibbsite (AH_3), soit passe d'abord par la formation de deux aluminates de calcium hydratés métastables (C_2AH_8 et CAH_{10}) (Figure 3). Ces derniers, dans une étape ultérieure dite de conversion, aboutissent aux hydrates stables katoite (C_3AH_6) et gibbsite (AH_3) [Scrivener, 1999] [Taylor, 1997].

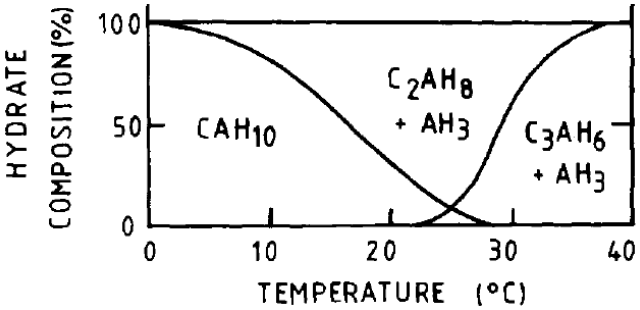


Figure 3 : Répartition massique des hydrates d'une pâte de ciment Ciment Fondu® en fonction de la température de cure [Taylor, 1997]

1.3 Hydratation du ciment phospho-magnésien

L'hydratation du ciment phospho-magnésien résulte d'une réaction acido-basique exothermique entre une base, la magnésie (MgO), et un acide contenant des phosphates. Différents systèmes existent selon la nature de l'acide, le phosphate monoammoniacal $NH_4H_2PO_4$ (MAP ou ADP) étant le plus employé. En présence d'eau, la réaction conduit à la formation de struvite, $MgNH_4PO_4$, $6H_2O$. Toutefois, un dégagement gazeux d'ammoniac est observé au cours de cette réaction. Pour y remédier, un autre système, utilisant du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) à la place du phosphate monoammoniacal, est mis en œuvre. L'hydrate principal formé est alors la K-struvite, $MgKPO_4,6H_2O$ [Le Rouzic, 2013]. A noter qu'en excès, l'oxyde de magnésium peut s'hydrater en hydroxyde de magnésium, appelée brucite ($Mg(OH)_2$).

2 Structure des hydrates

La structure des hydrates majoritaires constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien est détaillée ci-dessous. La brucite, pouvant apparaître à la fois dans les pâtes de ciments Portland et phospho-magnésiens, sera traitée séparément.

2.1 Hydrates majoritaires constitutifs d'un ciment Portland

2.1.1 Les C-S-H

Les silicates de calcium hydratés, notés génériquement C_x-S_y-H_z, représentent la phase majoritaire issue du processus d'hydratation d'un ciment Portland. Les propriétés mécaniques, chimiques et de transport du ciment dépendent en grande partie de leurs propriétés. Dans une pâte de ciment, ces hydrates se présentent sous la forme d'un continuum communément désigné par « gel » de C-S-H pour lequel différents modèles existent (Figure 4).

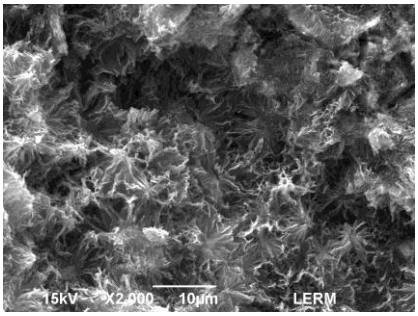


Figure 4 : Image MEB d'un gel de C-S-H [Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), 2014]

La composition des C-S-H dépend du rapport CaO/SiO_2, noté C/S, et de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre (Figure 5). Une première classification faite par Taylor distingue les C-S-H(I), dont le rapport C/S est inférieur à 1,5, et les C-S-H(II), dont le rapport C/S est supérieur à 1,5 [Taylor, 1950]. Par la suite, Nonat et Lecoq affinent cette répartition en trois groupes (Figure 5) [Nonat, 1998]:

- C-S-H(α) : 0,66 < C/S < 1,0 ;
- C-S-H(β) : 1,0 < C/S < 1,5 ;
- C-S-H(γ) : 1,5 < C/S < 2.

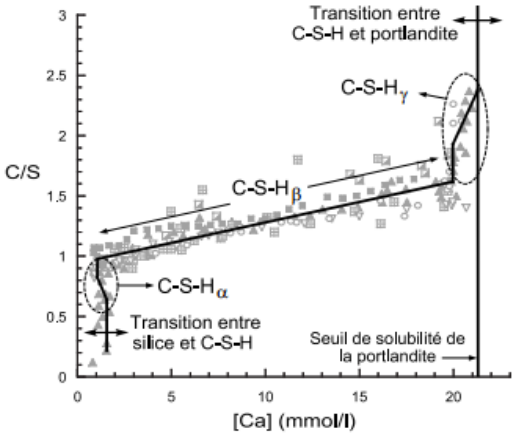


Figure 5 : Evolution de la stœchiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium contenue dans la solution d'équilibre [Klur, 1998] [Nonat, 2004] [Viallis-Terrisse, 2000]

Souvent décrits comme un gel, les C-S-H ne sont pourtant pas amorphes. Ce sont en fait des matériaux de faible cristallinité, dits nanocristallins, comme le montre la présence de pics de diffraction obtenus par diffraction de rayons X [Renaudin, 2009]. La faible taille et l'anisotropie des particules : 60×50×5 nm^3, mesurée par microscopie à force atomique, expliquent la mauvaise définition des raies de diffraction [Gauffinet, 1998].

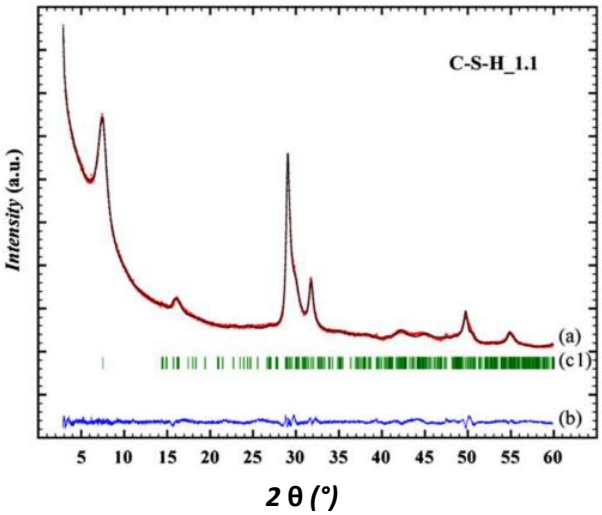


Figure 6 : Exemple de diffractogramme et d'affinement Rietveld obtenus pour un C-S-H de synthèse de rapport C/S = 1. Les données expérimentales sont représentées en rouge, les données simulées en noir, la différence des deux courbes en bleue, les positions des raies de Bragg en vert [Renaudin, 2009]. Ce diffractogramme illustre la faible cristallinité des C-S-H.

La structure des C-S-H est souvent comparée à deux analogues naturels [Taylor, 1986] :

- la tobermorite, pour des rapports C/S < 1 (structure décrite par Hamid [Hamid, 1981] ;
- la jennite, pour des rapports C/S > 1 (structure décrite par Carpenter *et al.* [Carpenter, 1966] et affinée par Bonaccorsi, Merlino et Taylor [Bonaccorsi, 2004].

De nombreux modèles ont ainsi été proposés à partir d'un ou d'une combinaison de ces deux minéraux [Chen, 2004] [Nonat, 2004] [Pellenq, 2009] [Richardson, 2004] [Taylor, 1986]. Malheureusement, à l'heure actuelle, la structure des C-S-H n'est toujours pas déterminée de façon certaine. Néanmoins, il semble y avoir consensus entre plusieurs modèles qui s'appuient sur la structure de la tobermorite pour décrire la structure des C-S-H, quel que soit le rapport C/S [Chen, 2004] [Haas, 2015] [Kovačević, 2016] [Nonat, 2004] [Pellenq, 2009] [Renaudin, 2009] [Richardson, 2004].

➢ Un analogue naturel : la tobermorite

Parmi les trois types de tobermorites existants, les C-S-H s'apparentent à la tobermorite-11 Å (11 Å correspond à la distance interfeuillet c/2 = 11,389 Å)[5] de formule $Ca_{2,25}[Si_3O_{7,5}(OH)_{1,5}].H_2O$. Hamid décrit sa structure à partir du système monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1$ (4) C_2^2 avec les paramètres de mailles suivants : a = 6,69 Å, b = 7,39 Å, c = 22,779 Å et γ = 123,49° [Hamid, 1981].
La tobermorite possède une structure en feuillets. Chaque feuillet se compose d'un plan de silicates recouvrant les deux faces d'un plan de calcium. L'interfeuillet contient de l'eau de cristallisation.

[5] ils peuvent également être comparés à la tobermorite-14 Å, cela dépend du rapport C/S.

Le plan de silicates est constitué de chaînes infinies de groupes $Si_3(O/OH)_9$ parallèlement à l'axe b, décalées d'une distance b/2 (Figure 7) [Hamid, 1981]. Les atomes de calcium, coordonnés à sept atomes d'oxygène, permettent de relier les chaînes entre elles.

Les chaînes de silicates peuvent être décrites par sous-groupes de trois unités de tétraèdres de silicium, formant un motif dit « dreierketten » (Figure 8). Dans chaque motif, deux tétraèdres partagent leurs deux atomes d'oxygène restant avec un calcium du plan. Dans le troisième tétraèdre, dit tétraèdre pontant, les deux oxygènes restant ne sont pas partagés. Leur charge est compensée par les ions calcium présents dans l'interfeuillet.

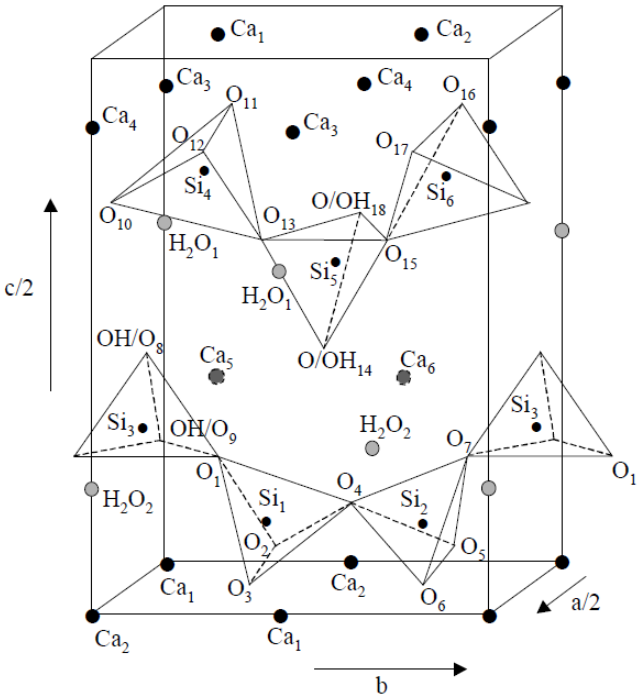


Figure 7 : Structure de la tobermorite-11 Å d'après Hamid [Hamid, 1981]. Les paramètres de maille sont : a/2 = 5,58 Å, b = 7,39 Å, c/2 = 11,389 Å. Les atomes de calcium grisés sont distribués de façon statistique entre les mailles.

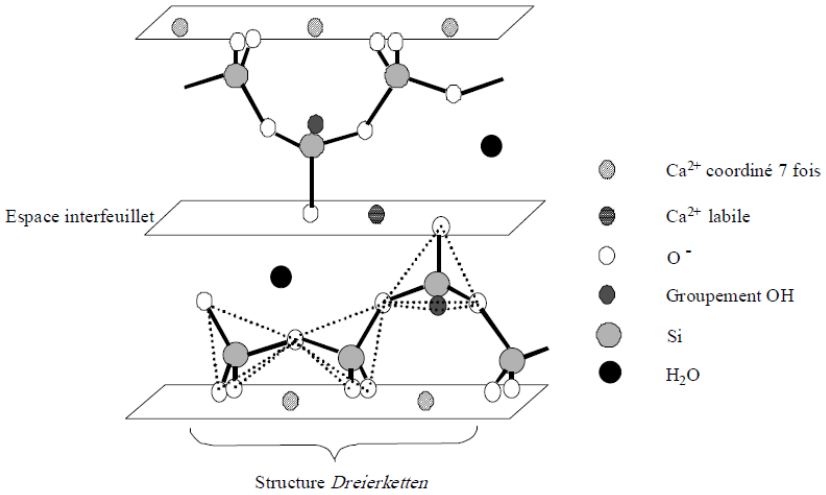


Figure 8 : Représentation du motif « Dreierketten »

➢ Les C-S-H

Dans de nombreux modèles, la structure des C-S-H est dérivée de celle de la tobermorite [Chen, 2004] [Haas, 2015] [Kovačević, 2016] [Nonat, 2004] [Pellenq, 2009] [Qomi, 2014] [Renaudin, 2009] [Richardson, 2004].

Le modèle proposé par Nonat présente l'intérêt de relier l'évolution de la structure des C-S-H à des calculs thermodynamiques [Nonat, 2004]. La structure varie en fonction du rapport C/S et le motif « dreierketten » est conservé. Les chaînes infinies de silicates présentes dans la tobermorite se rompent progressivement lorsque le rapport C/S des C-S-H augmente, et ce jusqu'à former des dimères : on parle alors de dépolymérisation. La rupture des chaînes de tétraèdres se fait par élimination des tétraèdres pontants. La disparition des tétraèdres pontants induit la formation de lacunes dans lesquelles les atomes de calcium peuvent s'incorporer (c.-à-d. insertion de calcium dans l'interfeuillet [Klur, 1998]). La charge des ions calcium est compensée par les ions hydroxydes de l'interfeuillet. Enfin, les atomes de silicium de fin de chaîne peuvent former des groupements silanol SiOH pouvant être déprotonnés selon le pH de la solution d'équilibre (c.-à-d. selon le rapport C/S, voir Figure 9).

De leur côté, les résultats de modélisations proposés par Abdolhosseini Qomi *et al.* se basent aussi sur la structure de la tobermorite [Qomi, 2014]. Ils décrivent la structure des C-S-H en fonction du rapport C/S comme suit :

- pour un rapport C/S de 1,1 : la structure lamellaire présente des défauts mineurs dans les chaînes de silicates, l'interfeuillet contient des ions calcium, des ions hydroxyles et des molécules d'eau ;
- pour un rapport C/S de 1,5 : des tétraèdres pontants disparaissent, les ions calcium occupent toujours des positions cristallographiques bien définies ;
- pour un rapport C/S de 1,8 : d'autres tétraèdres de silicium et d'oxygène sont retirés, la structure devient de plus en plus amorphe.

Plus récemment, Kovačević *et al.* ont proposé une approche atomistique pour résoudre la structure des C-S-H [Kovačević, 2016]. Plusieurs modèles, basés sur la structure de la tobermorite, sont confrontés en s'appuyant sur des calculs d'optimisation géométrique et de dynamique moléculaire. Ils tiennent également compte des molécules d'eau (eau de cristallisation).
Ces modèles de structure diffèrent par la distribution statistique des unités de silicates et par la localisation des ions calcium. La comparaison des énergies calculées entre les différents modèles proposés d'une part, et les résultats de densité de C-S-H obtenus par ces modèles, corroborés à des faits expérimentaux [Thomas, 2010], d'autre part, démontre que (i) les chaînes infinies de silicates de la tobermorite sont rompues aléatoirement par élimination de tétraèdres pontants, (ii) l'augmentation du rapport C/S s'opère par insertion d'ions calcium dans l'interfeuillet, et (iii) les molécules d'eau se situent dans l'interfeuillet. Ce modèle se rapproche de celui décrit par Nonat en 2004 [Nonat, 2004].

Les modèles proposés ci-dessus ne représentent qu'une partie de ce qui est proposé dans la littérature. Néanmoins, la concordance avec les résultats expérimentaux nous amène à considérer le modèle proposé par Kovačević *et al.* comme le plus représentatif de la structure des C-S-H à ce jour, bien qu'il n'y ait pas de consensus entre l'ensemble des modèles proposés dans la littérature.

➢ Modifications des C-S-H en fonction du rapport C/S

Outre les variations structurales observées précédemment, le rapport C/S influe également sur la distance interfeuillet et le pH de la solution d'équilibre (Figure 9) [Klur, 1998]. Ainsi, la distance entre deux plans de calcium diminue avec l'augmentation du rapport C/S. A l'inverse, le pH augmente avec l'augmentation du rapport C/S. La transition s'effectue dans les deux cas autour du rapport C/S = 1.

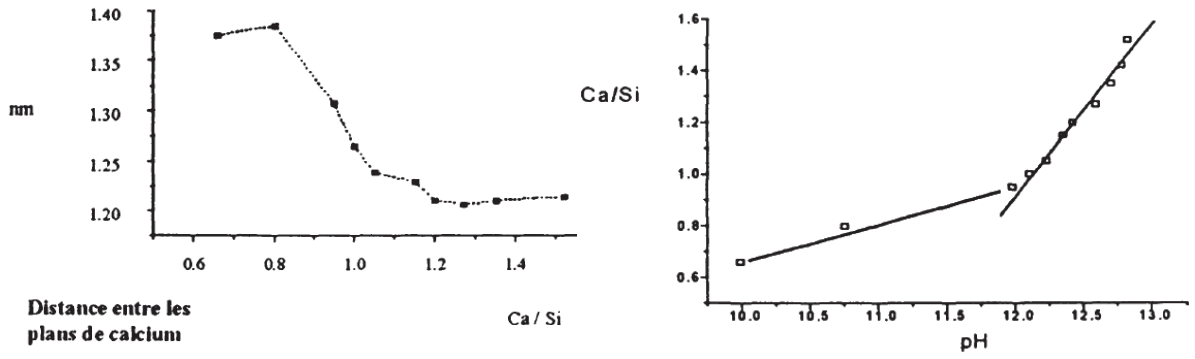


Figure 9 : Evolution de la distance interfeuillet et du pH de la solution d'équilibre en fonction du rapport C/S (noté Ca/Si) des C-S-H [Klur, 1998]

2.1.2 La portlandite (CH)

La portlandite, ou hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, notée CH, cristallise dans le système trigonal (rhomboédrique) et son groupe d'espace est $P\bar{3}m1$ (164) D_{3d}^{3}. Ses paramètres de maille sont : a = 3,5918 Å et c = 4,9063 Å [Chaix-Pluchery, 1987]. Elle possède une structure en feuillets où chaque atome de calcium est situé au centre d'un octaèdre formé par des groupements hydroxyles (Figure 10). L'eau s'y trouve uniquement sous forme de groupes hydroxyles, $-OH^-$. A l'échelle microscopique, la Figure 10 met en évidence une microstructure sous forme de plaquettes hexagonales empilées.
La portlandite possède un produit de solubilité de 1,6 g/l dans l'eau à 25 °C et assure un rôle de tampon au sein de la solution interstitielle. Ainsi, le pH de la solution porale d'un ciment Portland se situe autour de 12,6.

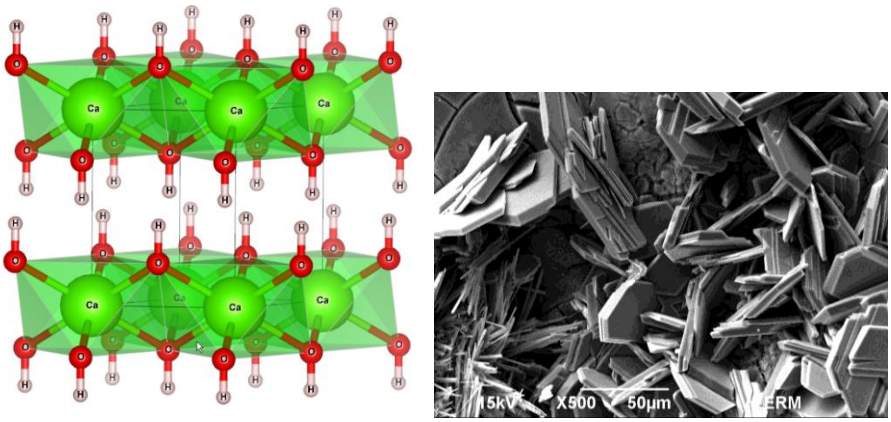


Figure 10 : Portlandite : structure cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA et cliché MEB [Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), 2014]

2.1.3 L'ettringite ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$)

L'ettringite, $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ ou $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$, fait partie des phases aluminates ferrites tri-substituées, notées AFt (Al_2O_3-Fe_2O_3-tri). Elle est stable dans un domaine de pH compris entre 10,43 et 12,52 [Gabrisová, 1991].

A l'échelle microscopique, l'ettringite se présente sous forme d'aiguilles (Figure 11).

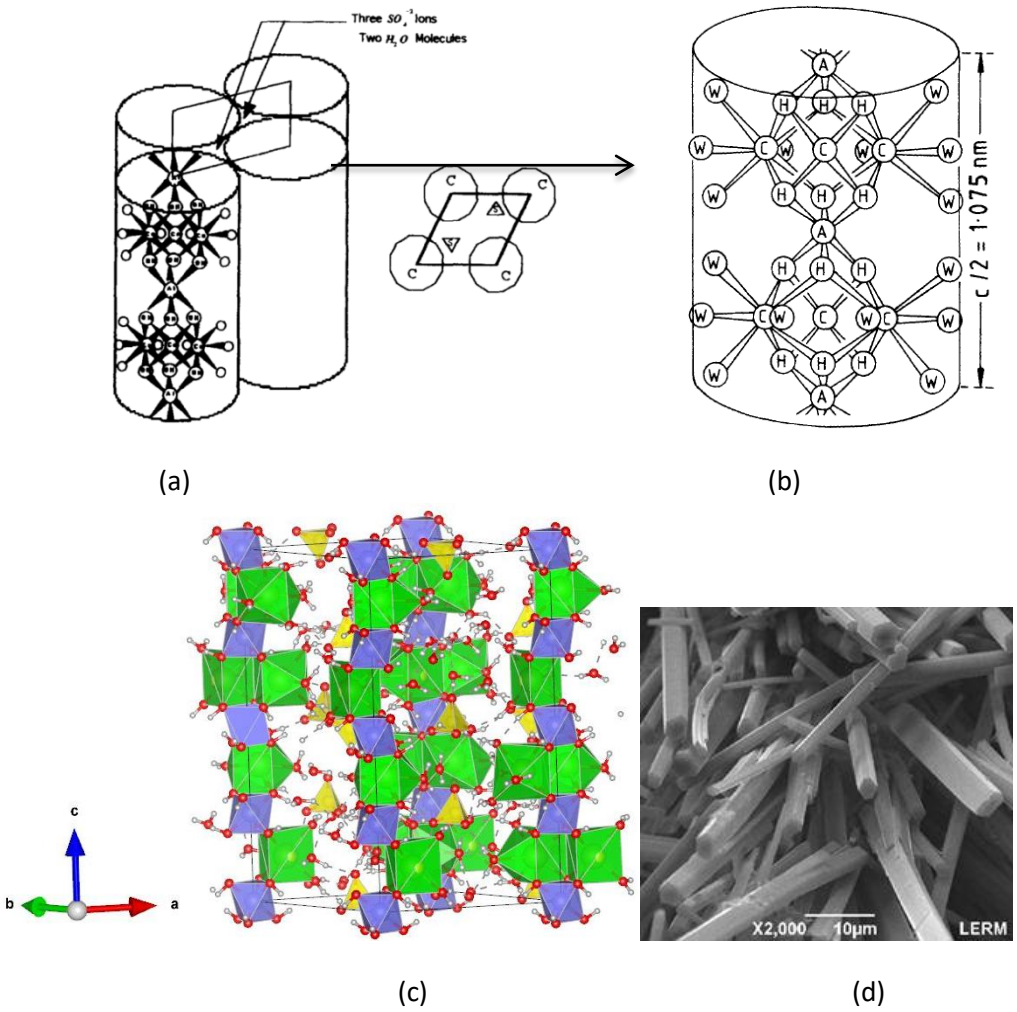


Figure 11 : Structure cristallographique de l'ettringite : (a) Représentation de quatre colonnes et ses canaux [Gougar, 1996] ; (b) Représentation d'une colonne avec A = Al, C = Ca, W = O d'une molécule d'H_2O et H = O d'un groupe –OH [Taylor, 1997] ; (c) Représentation cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA avec les octaèdres d'$[Al(OH)_6]^3$ en violet, les polyèdres de CaO_8 en vert et les tétraèdres $[SO_4]^{2-}$ en jaune ; (d) Cliché MEB [Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), 2014]

D'un point de vue cristallographique, elle cristallise dans le système trigonal, possède une symétrie hexagonale et son groupe d'espace correspond à P31c (159) C_{3v}^4 [Moore, 1970]. Ses paramètres de maille sont : a = 11,229 Å et c = 21,478 Å [Goetz-Neunhoeffer, 2006]. Les cristaux de l'ettringite s'organisent en deux composantes structurales distinctes : les colonnes, $[Ca_6[Al(OH)_6]_2.24H_2O]^{6+}$, et les canaux, $[(SO_4)_3.2H_2O]^{6-}$ (Figure 11). Les colonnes sont organisées autour d'octaèdres d'$[Al(OH)_6]^{3-}$, parallèlement à l'axe c. Les octaèdres d'$[Al(OH)_6]^{3-}$ sont liés entre eux par l'intermédiaire de polyèdres de CaO_8, avec qui ils partagent des entités OH^-. Chaque polyèdre de CaO_8 est ainsi lié à quatre groupes OH^- (partagés avec les octaèdres d'$[Al(OH)_6]^{3-}$) ainsi qu'à quatre molécules d'eau. Dans les canaux, il y a alternance de deux tétraèdres $[SO_4]^{2-}$ (un pointant vers le haut et l'autre

pointant vers le bas) et d'un site comportant trois molécules d'eau. Pour résumé, les 32 molécules « d'eau » de l'ettringite peuvent être classées en trois types :

(i) les trois molécules d'eau à l'intérieur des canaux ;
(ii) les quatre molécules d'eau coordonnées aux atomes de calcium ;
(iii) les quatre groupes OH^- faisant la liaison entre les atomes de calcium et d'aluminium.

Pour la stabilisation de déchets nucléaires, l'ettringite est notamment intéressante car elle est capable d'immobiliser des radioéléments tels que les ions strontium, baryum et plomb par substitution ionique des ions calcium, aluminium, sulfates et hydroxides contenus dans sa structure. Cette substitution est possible sans modification de la structure de l'ettringite. Néanmoins, il s'agit d'un hydrate présentant une certaine fragilité car un chauffage à 60 °C ou un vide poussé conduit à son amorphisation [Shimada, 2001] [Skoblinskaya, Krasilnikov, , 1975] [Skoblinskaya and Krasilnikov, 1975] [Taylor, 1997].

2.1.4 Le monocarboaluminate (phase de type AFm) $C_4A\bar{C}H_{11}$

Le monocarboaluminate, $C_4A\bar{C}H_{11}$ ou $Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}.5H_2O$, fait partie des phases de type AFm. Il résulte de la carbonatation de la matrice cimentaire.
$C_4A\bar{C}H_{11}$ cristallise dans le système triclinique avec P1 (1) comme groupe d'espace. Ses paramètres de maille sont a = 5,7747 Å, b = 8,4689 Å, c = 9,923 Å, α = 64,77°, β = 82,75°, γ = 81,43° [François, 1998]. Il se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales. Sa structure peut être décrite comme l'empilement de plans positifs $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}$ et de plans négatifs $2H_2O^-[CO_3.3H_2O]^{2-}$, parallèlement à l'axe (011) [Fischer, 1982] [François, 1998].

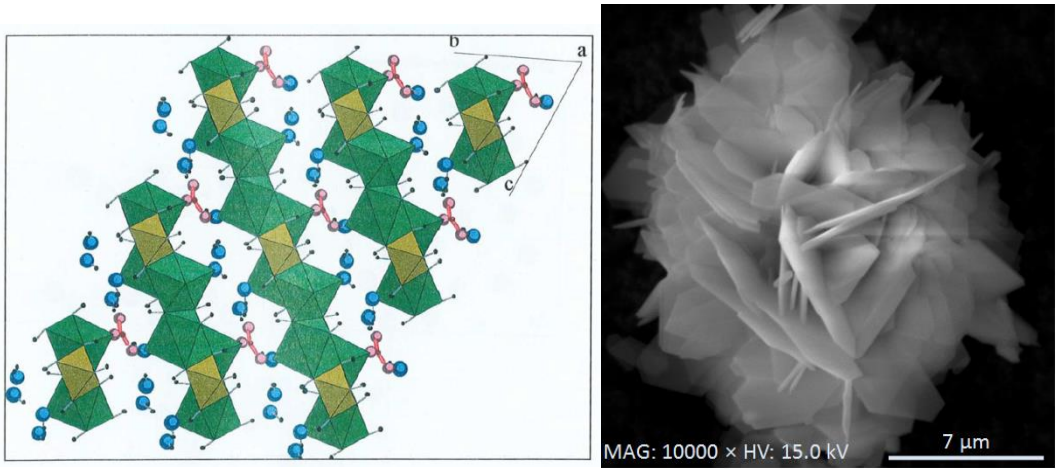


Figure 12 : Monocarboaluminate : représentation schématique de la structure projetée sur (100). Les polyèdres de calcium et d' aluminium sont représentés en vert et jaune respectivement, les molécules d'eau sont représentées en bleu et les ions carbonates en rouge [Renaudin, 1998] – cliché MEB [Fischer, 1982].

2.2 Hydrates majoritaires constitutifs d'un ciment Ciment Fondu®

2.2.1 L'hydrogrenat C_3AH_6 (katoite)

L'hydrogrenat, C_3AH_6 ou $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, couramment appelé katoite, est un des produits majoritaires des ciments alumineux après l'étape de conversion des hydrates métastables. Il possède une

structure proche des grossulaires[6], $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Ces derniers cristallisent dans le système cubique, dans le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ (230) O_h^{10}. Ils se composent de plusieurs polyèdres : le tétraèdre SiO_4, l'octaèdre $Al(OH)_6$ et le dodécaèdre $Ca(OH)_8$ (Figure 13). C_3AH_6 est un isomorphe du grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Le tétraèdre SiO_4 y est en première approximation remplacé par un tétraèdre d'$(OH)_4$. Les groupements AlO_6 restent inchangés [Cohen-Addad, 1967]. Le paramètre de maille de C_3AH_6 vaut a = 12,5695 Å [Lager, 1996].

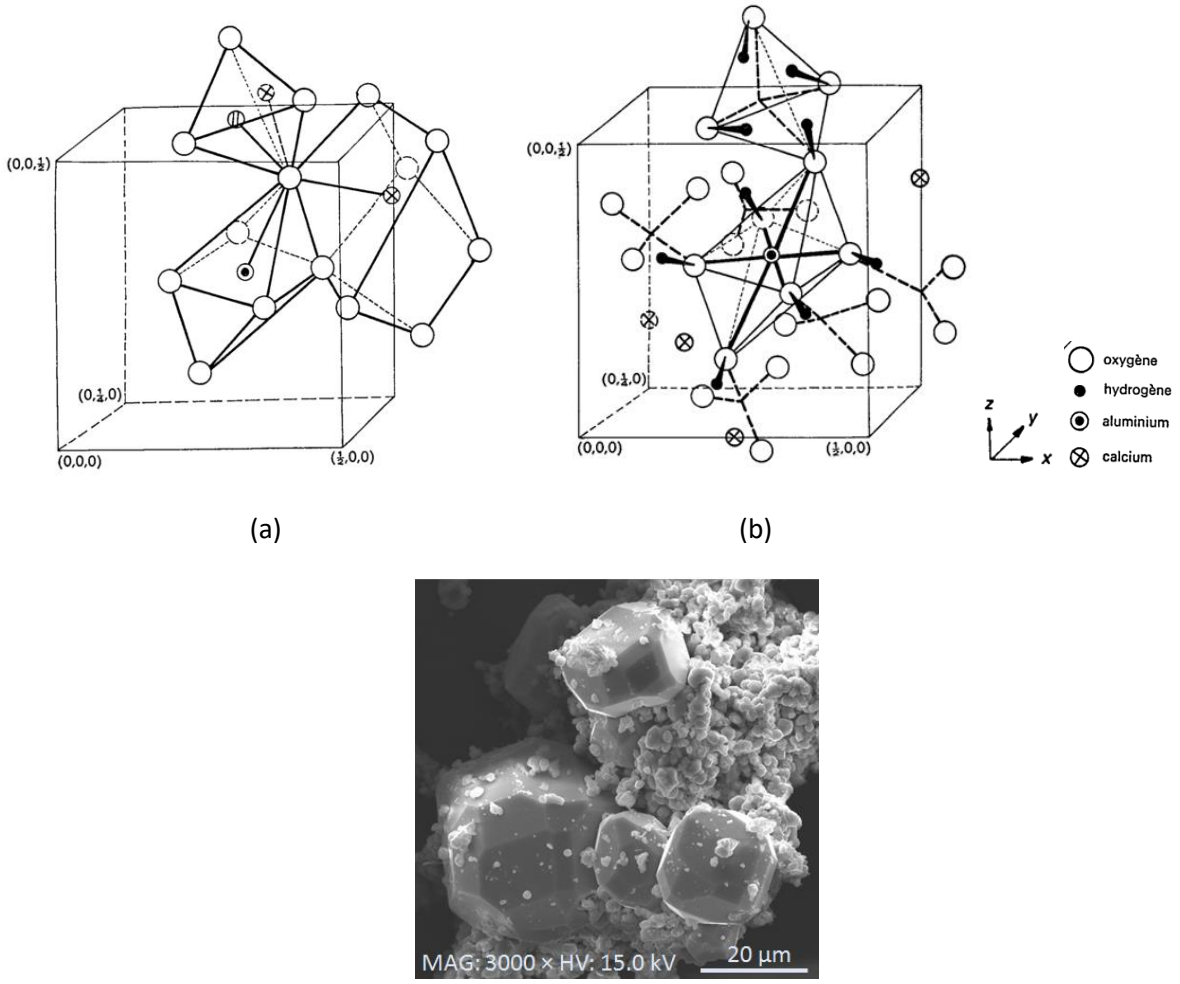


Figure 13 : Structure cristallographique de C_3AH_6 : (a) Représentation des différents polyèdres ; (b) Représentation de l'octaèdre $Al(OH)_6$ et son environnement [Cohen-Addad, 1967] ; (c) Cliché MEB

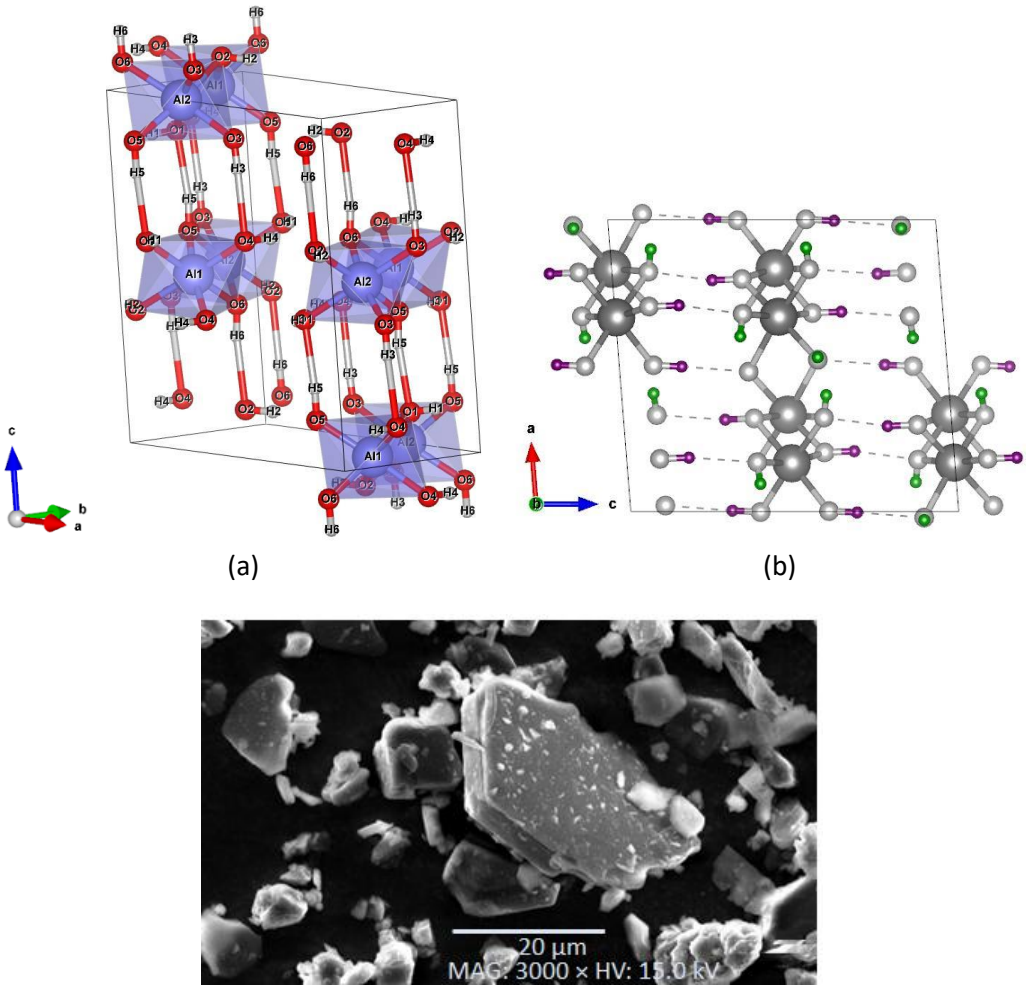
2.2.2 L'hydroxyde d'aluminium (AH_3)

L'hydroxyde d'aluminium, AH_3 ou $Al(OH)_3$, existe sous forme amorphe ainsi que sous trois formes cristallisées : la gibbsite, la bayérite et la nordstrandite [Taylor, 1997]. Dans le cas des ciments alumineux, la température au sein du matériau dépassant les 40 °C, l'hydroxyde d'aluminium est présent sous forme de gibbsite uniquement.

La gibbsite cristallise sous la forme d'un prisme à symétrie monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/n$ (14) C_{2h}^5 (choix 2). La maille comporte huit unités $Al(OH)_3$ et ses paramètres sont : a = 8,684 Å, b = 5,078 Å, c = 9,736 Å, β = 94.54° [Megaw, 1934] [Saalfeld, 1974]. Les atomes d'aluminium sont

[6] Grossulaire : silicate de calcium et d'aluminium, variété de la famille des grenats.

situés au centre d'octaèdres formés par des groupements hydroxyles ; seuls 2/3 des sites octaédriques sont occupés (Figure 14, (a)). Sa structure est souvent décrite comme l'empilement d'un double feuillet de groupements OH^- enserrant un plan d'atomes d'aluminium. L'empilement des doubles feuillets est tel que les hydroxyles de deux doubles feuillets consécutifs sont directement opposés. Ceci conduit à la formation de liaisons hydrogènes entre les ions OH^- de deux doubles feuillets adjacents (liaison hydrogène interfeuillet) et assure leur cohésion. La structure impose également la formation de liaison hydrogène à l'intérieur du double feuillet (liaison hydrogène intrafeuillet) (Figure 14, (b)).



(a) (b)

(c)

Figure 14 : Gibbsite : structure cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA (a) et (b) ; (b) Mise en évidence des deux types de liaison hydrogène : les liaisons hydrogène interfeuillet (en violet) et les liaisons hydrogène intrafeuillet (en vert) ; (c) Cliché MEB

2.3 Hydrate majoritaire constitutif d'un ciment phospho-magnésien : la K-struvite ($MgKPO_4.6H_2O$)

La K-struvite, $MgKPO_4.6H_2O$, possède une structure cristallographique proche de celle de la struvite, $MgNH_4PO_4.6H_2O$. La structure de la struvite consiste en un tétraèdre PO_4^{3-}, un octaèdre $Mg(H_2O)_6^{2+}$ et un groupe ammonium NH_4^+ tenus entre eux par des liaisons hydrogènes. Dans le cas de la K-struvite, les groupements NH_4 contenus dans la struvite sont remplacés par des atomes de potassium (Figure 15) [Graeser, 2008]. Selon Mathew et Schroeder, l'ion potassium est lié à 5 atomes d'oxygènes : un

atome d'oxygène appartenant à PO_4^{3-} et 4 atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau [Mathew, 1979]. D'un point de vue cristallographique, la K-struvite possède un réseau cristallin orthorhombique, avec $Pmn2_1$ (31) C_{2v}^7 comme groupe d'espace. Ses paramètres de mailles sont récapitulés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres de mailles de la K-struvite

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
6,903	6,174	11,146	[Mathew, 1979]
6,873	6,160	11,087	[Zhang, 2013]

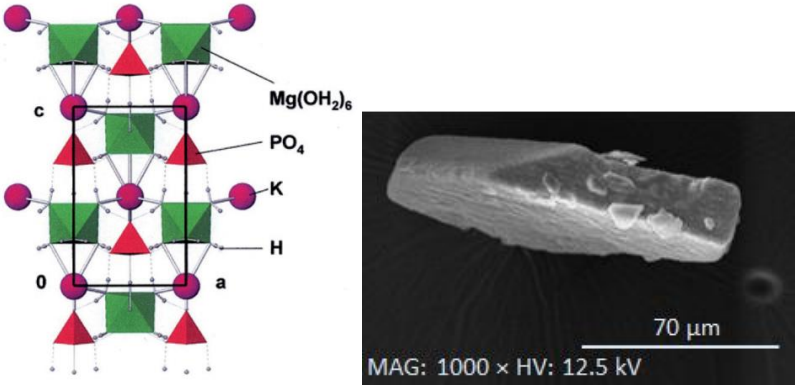
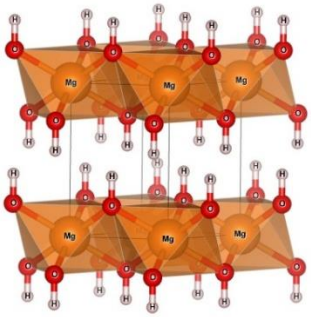


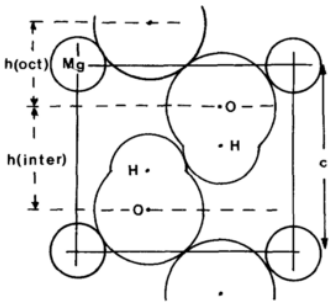
Figure 15 : K-struvite : structure cristallographique projetée selon [010] [Graeser, 2008] et cliché MEB

2.4 La brucite (MH)

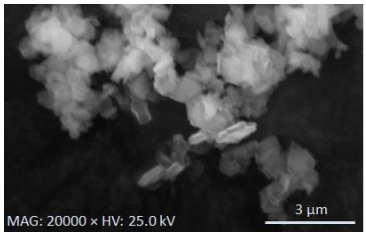
La brucite, ou hydroxyde magnesium $Mg(OH)_2$, noté MH, cristallise dans le système trigonal (rhomboédrique) et son groupe d'espace est $P\bar{3}m1$ (164) (D_{3d}^3). Ses paramètres de maille sont : a = 3,14979 Å et c = 4,7702 Å [Catti, 1995]. La brucite et la portlandite sont isomorphes. Ainsi, comme la portlandite, la brucite possède une structure en feuillets où chaque atome de magnésium est situé au centre d'un octaèdre formé par des groupements hydroxyles (Figure 16).



(a)



(b)



(c)

Figure 16 : Brucite : (a) structure cristallographique dessinée à l'aide du logiciel VESTA, (b) mise en évidence de la distance interfeuillet (h(inter), [Brindley, 1984]) et (c) cliché MEB

La distance interfeuillet, notée h(inter), est calculée à partir du paramètre de maille c et de la distance M–O (avec M représentant le cation Ca ou Mg), notée h(oct), selon [Brindley, 1984]:

$$h(inter) = c - h(oct)$$

Avec : $$h(oct) = 2\,(M - O)[1 - \frac{4}{3}\sin^2\frac{\alpha}{2}]^{\frac{1}{2}}$$

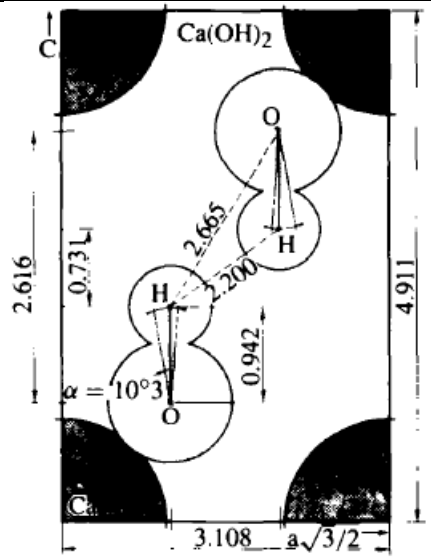
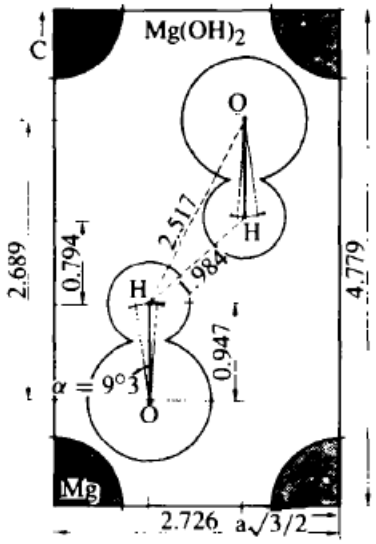
Où (M-O) est la longueur de la liaison M-O, prise égale à la somme des rayons ioniques, et α est l'angle O-M-O (α = 97,4 ° et 98,5 ° pour la brucite et la portlandite respectivement).

Le Tableau 3 regroupe l'ensemble des paramètres structuraux de la portlandite et de la brucite. L'arrangement structural selon l'axe c dépend :

(i) de la longueur de la liaison M–O [Desgranges, 1996] : l'ion calcium étant plus volumineux que l'ion magnésium, la liaison M–O est plus grande dans la portlandite. Par conséquent, la distance entre les groupes OH appartenant à un octaèdre de calcium est plus grande ;

(ii) de la force de l'interaction dans l'espace interfeuillet [Desgranges, 1996] : en considérant une interaction électrostatique, l'énergie de liaison entre les feuillets est légèrement supérieure dans le cas de la portlandite. La présence de liaisons hydrogènes entre les feuillets est également à considérer. Ces liaisons hydrogènes sont légèrement plus faibles dans le cas de la portlandite.

Tableau 3 : Comparaison des paramètres de maille, de la longueur des liaisons et de la distance interfeuillet au sein de la portlandite et de la brucite. Les distances sont reportées sur la structure projetée dans le plan (a + b/2, c).

	Portlandite ($Ca(OH)_2$)		**Brucite ($Mg(OH)_2$)**	
Paramètres de maille	a = 3,5918 Å c = 4,9063 Å [Chaix-Pluchery, 1987]	a = 3,589 Å c = 4,911 Å [Desgranges, 1996]	a = 3,15 Å c = 4,77 Å [Catti, 1995]	a = 3,148 Å c = 4,779 Å [Desgranges, 1996]
Longueur de liaisons *(à température ambiante)* [Desgranges, 1996]	Ca–O : 2,371 Å O–H : 0,942 Å		Mg–O : 2,097 Å O–H : 0,947 Å	
Distance interfeuillet *(Å) [Desgranges, 1996]*	2,616		2,689	
Structure projetée dans le plan (a + b/2, c) [Desgranges, 1996]				

La brucite, pouvant se former dans les ciments phospho-magnésiens en présence d'un excès de MgO ou dans les ciments Portland en présence de magnésium, est plus particulièrement étudiée au cours de cette thèse à titre comparatif avec la portlandite.

2.5 Récapitulatif de l'ensemble des hydrates majoritaires constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien

Au vu de la diversité des hydrates précédemment listés, le Tableau 4 récapitule leur nom ainsi que leur formule chimique et la notation simplifiée associée. Pour des raisons de clarté, les hydrates seront mentionnés dans la suite du manuscrit par leur nom ou leur notation simplifiée.

Tableau 4 : Hydrates constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien – Noms et notations

Nom	Formule chimique	Notation simplifiée	Type de ciment
Silicate de calcium hydraté	$xCaO.ySiO_2.zH_2O$	C-S-H	Portland
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH	Portland
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$	$C_3A.3CaSO_4.32H_2O$	Portland
Monocarboaluminate de calcium	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}.5H_2O$	$C_4A\bar{C}H_{11}$	Portland, Ciment Fondu®
Gibbsite	$Al(OH)_3$	AH_3	Ciment Fondu®
Katoite	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	C_3AH_6	Ciment Fondu®
K-struvite	$MgKPO_4.6H_2O$	/	Phospho-magnésien
Brucite	$Mg(OH)_2$	MH	Phospho-magnésien, Portland

La combinaison des hydrates et leur arrangement forment le matériau cimentaire dur, cohésif et poreux que nous connaissons.

3 Le ciment : un matériau poreux multi-échelle complexe

La porosité ε d'un matériau est définie comme le rapport entre le volume des pores V_p et le volume apparent V :

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V}$$

3.1 Généralités sur la porosité selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)

Par définition, un pore est une cavité présente à l'intérieur d'un grain de matériau, plus profonde que large (Figure 17) [Rouquerol, 2013] [Rouquerol, 1994]. Sont distingués :

a : les irrégularités se trouvant à la surface du matériau ;

b, c, d, e : les pores ouverts (ils débouchent à la surface du matériau) ;

f : les pores fermés (inaccessibles aux liquides) ;

b,e : les pores borgnes (ouvert à une seule extrémité) ;

c, d : les pores en intercommunication.

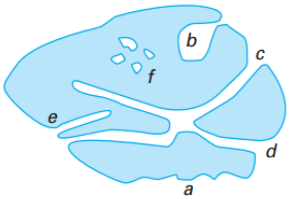


Figure 17 : Schéma d'une coupe d'un grain poreux [Rouquerol, 2013]

Les propriétés d'un solide poreux dépendent principalement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution.

3.1.1 Géométrie des pores

Pour définir une taille de pores, il est d'abord nécessaire de définir leur géométrie. Pour cela, des systèmes modèles sont utilisés. Ces modèles permettent de s'affranchir de la complexité réelle des pores (géométrie irrégulière et variable, interconnections). Un pore est par exemple couramment assimilé à un cylindre de rayon moyen $\bar{r}_p$ tel que [Rouquerol, 2013] :

$$\bar{r}_p = \frac{V_P}{A_p}$$

Avec :

V_p : volume poreux accessible au fluide

A_p : surface latérale des pores considérés

3.1.2 Classification et taille des pores

Une fois la géométrie des pores définie, l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) distingue trois familles de pores selon leur taille :

- les macropores : largeur supérieure à 50 nm ;
- les mésopores : largeur comprise entre 2 et 50 nm ;
- les micropores : largeur inférieure à 2 nm.

Les définitions données dans cette première sous-partie sont celles correspondant à l'IUPAC. Or, dans le cas de matériaux cimentaires, les échelles de porosité sont différentes, comme nous le verrons dans les sous-parties suivantes.

3.2 Porosité des matériaux cimentaires : cas du ciment Portland

Les matériaux cimentaires possèdent une structure poreuse complexe multi-échelle et tortueuse qui, de plus, est différente en fonction du type de ciment. L'objectif de cette partie n'est pas de décrire la porosité de chaque matrice étudiée mais de donner au lecteur un aperçu de la complexité du sujet à travers le cas du ciment Portland.

Par ailleurs, avant tout, il est nécessaire de revenir à la structuration au cours du temps du ciment Portland pour comprendre sa porosité.

3.2.1 Préambule : structuration du ciment Portland au cours de l'hydratation

L'hydratation du ciment Portland se déroule en quatre étapes [Taylor, 1997]:

a) La période de gâchage

L'eau est mise en contact avec le ciment, les ions se dissolvent très rapidement. Après les 10 premières minutes, un gel amorphe, riche en silice et en alumine, apparaît à la surface des grains de ciment : c'est le début de la formation des C-S-H. En parallèle, les premiers germes d'ettringite croissent à la surface du gel et au sein de la solution.

b) La période dormante

S'ensuit une période d'inertie thermique (ou période dormante) de quelques heures pendant laquelle la phase aqueuse se sursature en chaux, la formation des C-S-H et de l'ettringite se poursuit en parallèle.

c) La période de prise et de durcissement

A partir de 5 heures après le gâchage, la portlandite précipite : les ions Ca^{2+} et OH^- sont brusquement consommés, provoquant une accélération de la dissolution des autres constituants du ciment.

D'un point de vue microstructural, la portlandite forme des cristaux massifs dans l'espace initialement rempli d'eau. Les sites de nucléation sont peu nombreux et la croissance de certains cristaux peut engloutir des petits grains de ciment.

Les C-S-H forment une couche épaisse autour des grains de ciment qui englobe alors une partie des germes d'ettringite (sous forme de tiges) sur lesquels ils vont pouvoir croître. Au bout de 4 heures, la totalité du grain de ciment est recouverte ; le gel continue de croître vers l'extérieur. Au bout de 12 heures, les grains adjacents environnants commencent à coalescer : c'est le point de cohésion.

Vers la fin de la période de prise, une nouvelle couche d'ettringite est formée. Elle ressemble davantage à de fines aiguilles qu'à des tiges.

d) La période de ralentissement (décroissance à partir de 20 heures)

Finalement, les phases ferritiques et les constituants n'ayant pas encore réagit entament leur dissolution. Concernant l'évolution de la microstructure, le gel de C-S-H devient de plus en plus dense et donc de moins en moins perméable. Les C-S-H se développent désormais vers l'intérieur du grain de ciment. La croissance des différents hydrates se poursuit en comblant peu à peu la porosité.

3.2.2 Porosité du ciment Portland

Le degré d'hydratation détermine la porosité du matériau cimentaire. En effet, la quantité d'hydrate formée, et donc la quantité de phase anhydre résiduelle, dépend du degré d'hydratation. Plus le temps d'hydratation est long, plus les hydrates ont eu le temps de se former et remplissent l'espace poreux (Figure 18, [Vernet, 1992]).

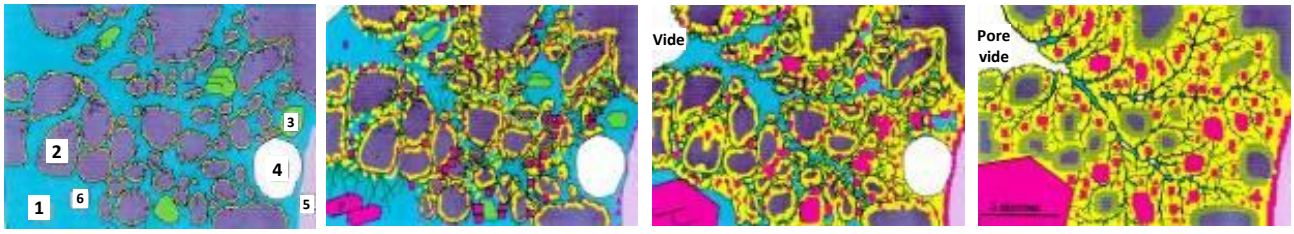


Figure 18 : Evolution de la porosité d'un béton haute performance au cours du temps. Sont représentés : en bleu : l'eau (1), en violet : les grains de ciment anhydres (2), en vert : les cristaux de gypse (3), en blanc : une bulle d'air (4), en rose clair : un grain de sable (5), en jaune : les C-S-H qui se forment (6), en rose soutenu : les cristaux hexagonaux de portlandite [Vernet, 1992]. Au fur et à mesure que le degré d'hydratation de la pâte augmente, les hydrates remplissent peu à peu l'espace poreux.

Par ailleurs, les matériaux cimentaires possèdent une structure poreuse, bien loin du modèle des pores cylindriques. A titre d'exemple, la Figure 19 met en évidence la porosité d'un ciment Portland âgé de 7 jours (E/C = 0,45) [Diamond, 2000]. Nous pouvons voir que la forme des pores n'est pas uniforme et la répartition en taille des pores est très étendue.

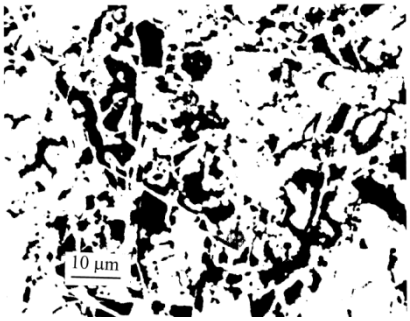


Figure 19 : Cliché MEB d'une pâte de ciment Portland âgée de 7 jours (E/C = 0,45), mise en évidence du réseau poreux en noir et du matériau solide en blanc [Diamond, 2000]

3.2.2.1 Classification de la taille des pores selon Mindess

Mindess *et al.* proposent de classer la porosité d'un ciment en fonction de la taille des pores : deux grandes familles sont considérées (Figure 20) [Mindess, 2002] :

- la porosité capillaire : de la dizaine de microns à quelques nanomètres. Il s'agit de l'espace résiduel entre les grains une fois que les produits d'hydratation sont formés. Selon la classification de l'IUPAC, ces pores se trouvent dans la gamme des mésopores (pour les petits et moyens pores capillaires) et des macropores (grands pores capillaires) ;
- la microporosité : de l'ordre de quelques nanomètres. Il s'agit de la porosité intrinsèque aux hydrates, principalement liée à la formation des C-S-H dans le cas des ciments Portland. Selon la classification de l'IUPAC, il s'agit du domaine des micropores.

La classification des pores selon l'IUPAC et selon MINDESS est récapitulée en Figure 20. Au cours de ce manuscrit, l'une ou l'autre des classifications seront utilisées en fonction du besoin.

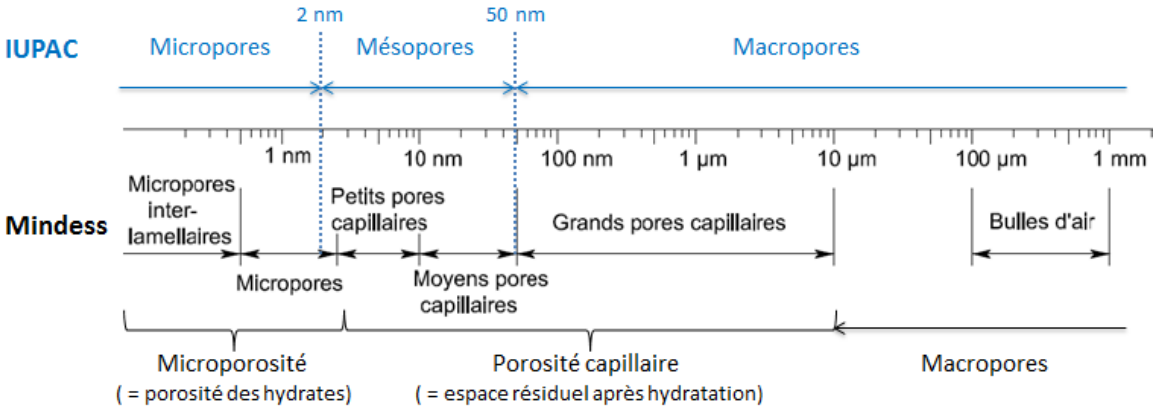


Figure 20 : Classification des pores contenus dans un ciment selon Mindess et al. [Mindess, 2002], comparaison avec la classification de l'IUPAC (en bleu)

3.2.2.2 Impact du rapport E/C

Des mesures par porosimétrie par intrusion de mercure confirment que le domaine de porosité est non seulement très large (de la dizaine de nanomètres au micromètre) mais dépend aussi de la formulation du matériau (illustrée ici par la variation du rapport E/C) (Figure 21) [Verbeck, 1968]. En effet, plus le rapport E/C est élevé, plus les grains de ciments sont dispersés au sein de la phase aqueuse et plus le temps nécessaire aux hydrates pour se rejoindre sera long. Ainsi, le rapport E/C impacte la rapidité à laquelle la porosité capillaire va être comblée [Neville, 1963]. A titre d'exemple, pour un E/C égal à 0,4, il faudra 3 jours pour rompre la continuité de la porosité capillaire alors qu'il faudra 6 mois en choisissant un rapport E/C de 0,6 [Neville, 1963].

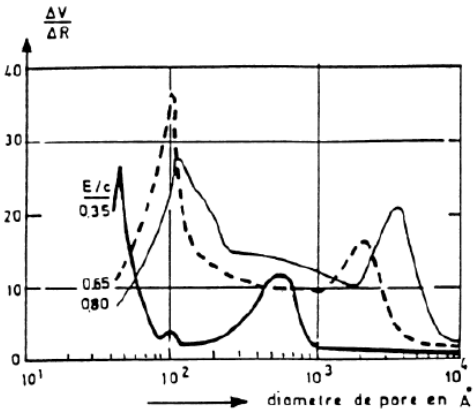


Figure 21 : Distribution en taille des pores dans une pâte de ciment de type CEM I. Données obtenues par porométrie mercure [Verbeck, 1968]

3.2.2.3 Impact de l'humidité relative de stockage

L'Humidité Relative (HR) est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air (P_v), et la pression de vapeur saturante (P_{sat}). Elle s'exprime en pourcent :

$$HR = \frac{P_v}{P_{sat}} \times 100$$

La présence d'eau au sein d'un pore résulte de la superposition des phénomènes d'adsorption (physique) et de condensation capillaire. Lorsque le matériau est placé sous une atmosphère humide, les molécules d'eau contenues dans l'air viennent s'adsorber sur les parois des pores du matériau. Plus le taux d'humidité relative est élevé, plus l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée augmente. Au-delà d'une certaine humidité, l'eau adsorbée se condense. C'est le phénomène de condensation capillaire (Figure 22) [Baron, 1992].

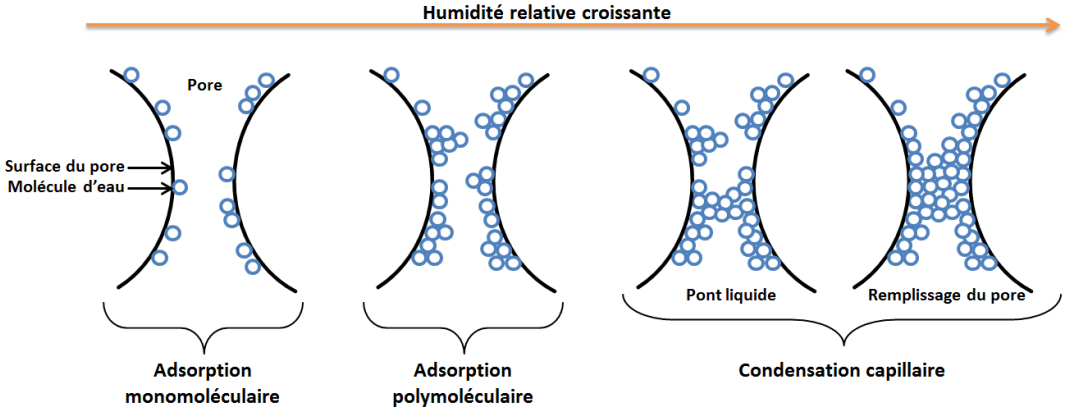


Figure 22 : Evolution de la teneur en eau des pores en fonction de l'humidité relative

L'évolution de la saturation en eau en fonction de l'humidité relative de stockage dépend de la porosité du matériau. Dans le cas d'un matériau cimentaire, la porosité est étendue. Par conséquent, les pores ne se remplissent pas au même moment : par exemple, une faible humidité relative saturera plus rapidement les petits pores. (Figure 23). L'évolution de la saturation en eau du matériau varie donc en fonction de l'humidité relative pour chaque formulation de matériau [Vu, 2009].

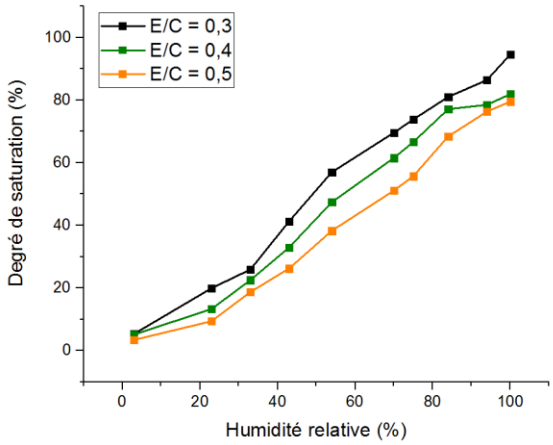


Figure 23 : Evolution du degré de saturation en fonction de l'humidité relative – données obtenues pour des pâtes de ciment CEM I [Vu, 2009]

4 La matrice cimentaire : un milieu constitué d'eau

Comme nous l'avons vu dans les différentes parties précédentes, l'eau est omniprésente dans le matériau cimentaire. Elle peut :

- provenir de l'environnement de stockage (cf. humidité) ;
- faire partie intégrante des hydrates (cf. formule chimique des différents hydrates) ;
- être piégée dans la porosité capillaire (en cas d'ajout d'excès d'eau lors de la formulation).

Ses propriétés sont donc bien éloignées de celles d'un milieu aqueux homogène. Par conséquent, il est essentiel de définir les différents types d'eau en présence. Pour cela, deux niveaux ont été considérés : un point de vue mésoscopique et un point de vue microscopique (Figure 24).

➢ L'eau au niveau mésoscopique

L'eau se trouve dans un milieu confiné, au sein des pores, et les molécules d'eau interagissent de deux façons distinctes :

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

Les propriétés de l'eau ne sont donc pas homogènes dans tout le pore et il est nécessaire de distinguer deux « formes » d'eau :

- une première « forme », dite « eau libre », située au centre du pore. Les molécules d'eau sont organisées et liées entre elles par des liaisons hydrogènes ;
- une seconde « forme », dite « eau interfaciale », est liée à la surface des pores sur une épaisseur de deux à quatre couches moléculaires.

➢ L'eau au niveau microscopique

D'un point de vue microscopique, l'eau est celle associée aux hydrates. Quatre types d'eau sont définis :

(i) l'eau de structure (ou eau de constitution) : sous forme de groupes hydroxyles –OH. Elle fait partie de la structure de l'hydrate, comme dans la portlandite : $Ca(OH)_2$;

(ii) l'eau de cristallisation : il s'agit d'eau moléculaire piégée dans la structure du matériau. C'est le cas de l'eau présente dans l'espace interfeuillet des C-S-H.

Dans un même hydrate, ces deux types d'eau peuvent être présents, comme c'est le cas pour l'ettringite : $Ca_6Al_2(SO_4)3(OH)_{12}.26H_2O$.

Les molécules d'eau peuvent également venir s'adsorber à la surface du solide par [Sun, 2016] :

(iii) adsorption physique : les molécules mettent principalement en jeu des forces de Van der Waals ; il n'y a donc pas de modification de la structure moléculaire : c'est un phénomène parfaitement réversible (par augmentation de la température par exemple) ;

(iv) adsorption chimique : il y a formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'énergie de liaison mise en jeu est beaucoup plus forte et la désorption plus difficile, voire irréversible.

- Bilan récapitulatif sur les différentes formes d'eau présentes dans un matériau cimentaire

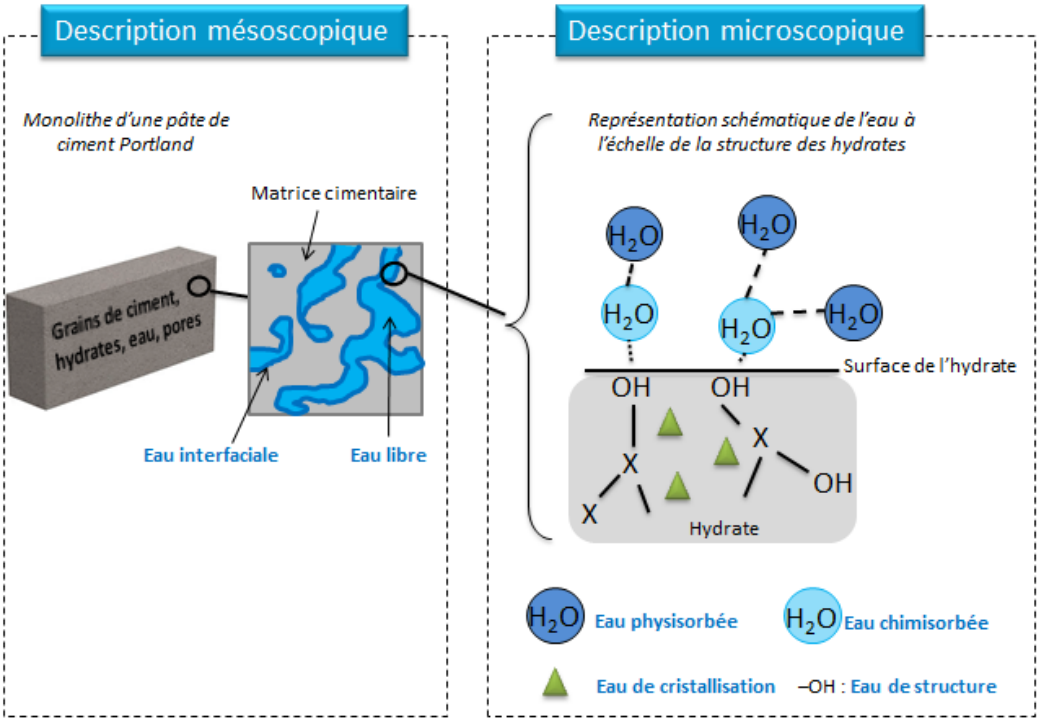


Figure 24 : Représentation schématique des différentes formes d'eau au sein d'un matériau cimentaire

5 Conclusions du chapitre 1

A travers le terme générique « ciment » c'est tout un ensemble de matériaux aux constituants et aux propriétés (de mise en œuvre, mécanique, physique et chimique) différentes qui est désigné.

Dans l'industrie nucléaire, le « ciment » est notamment utilisé pour le conditionnement des déchets radioactifs. Le ciment Portland est à ce jour le plus utilisé. Néanmoins, la variété et la complexité des types de déchets nucléaires à traiter obligent les industriels à se tourner vers des matrices alternatives, dont la compatibilité ciment/déchet est meilleure. Au cours de ce travail de thèse, nous nous proposons d'étudier le comportement sous irradiation de trois types de ciments : le ciment Portland, le ciment alumineux (de type Ciment Fondu®) et le ciment phospho-magnésien. Ce choix a été motivé par leur utilisation actuelle, ou envisagée pour le conditionnement de différentes catégories de déchets.

La mise en contact de la poudre de ciment anhydre avec l'eau enclenche le processus d'hydratation des constituants de départ et conduit à la formation des hydrates. Les hydrates procurent au ciment ses propriétés finales ; ils sont différents d'une famille de ciment à l'autre. Au cours de ce travail, les hydrates constitutifs des trois familles de ciment précédemment listées sont étudiés. En plus, la brucite, dont la structure cristallographique est identique à celle de la portlandite, est étudiée à titre comparatif pour évaluer l'impact du cation sur le comportement sous irradiation.

La formation des hydrates conduit à la création d'une porosité multi-échelle au sein du matériau cimentaire. Cette porosité évolue au cours du temps et est intimement liée au rapport entre la masse d'eau et la masse de ciment (noté E/C) utilisée initialement lors de l'hydratation du ciment anhydre. De même, la nature de l'eau engagée dans le matériau dépend à la fois de l'environnement de stockage et des hydrates constitutifs mais aussi du rapport E/C utilisé. Ainsi, nous retiendrons qu'un matériau cimentaire peut être constitué de quatre types d'eau : l'eau de structure (ou eau de constitution des hydrates), l'eau de cristallisation (eau intermoléculaire piégée dans la structure du matériau) et l'eau adsorbée chimiquement ou physiquement.

La complexité de la matrice cimentaire nous a amené à réaliser cette étude par une double approche : sur pâte de ciment et sur phases modèles, c'est-à-dire sur les hydrates de synthèse constitutifs des ciments étudiés. Le chapitre suivant traite de leur synthèse et de leur caractérisation.

6 Références bibliographiques

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

Baron, J. and Ollivier, J. P., (1992), "La durabilité des Bétons–Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées", Paris.

Baron, J. and Sauteray, R., (1982), "LE BETON HYDRAULIQUE-Connaissance et pratique".

Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Taylor, H. F. W., (2004), "The crystal structure of jennite, $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6{\cdot}8H_2O$", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1481-1488.

Brindley, G. and Kao, C.-C., (1984), "Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides", *Physics and Chemistry of Minerals*, 10 (4), p. 187-191.

Carpenter, A. B., Chalmers, R. A., Gard, J. A., Speakman, K., and Taylor, H. F. W., (1966), "Jennite, a new mineral", *American Mineralogist*, 51 (1-2), p. 56-74.

Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., and Pavese, A., (1995), "Static Compression and H Disorder in Brucite, $Mg(OH)_2$, to 11 GPa: a Powder Neutron Diffraction Study", *Physics and Chemistry of Minerals*, 22 (3), p. 200-206.

Cau Dit Coumes, C., Lambertin, D., Lahalle, H., Antonucci, P., Cannes, C., and Delpech, S., (2014), "Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal", *Journal of Nuclear Materials*, 453 (1-3), p. 31-40.

Chaix-Pluchery, O., Pannetier, J., Bouillot, J., and Niepce, J. C., (1987), "Structural prereactional transformations in $Ca(OH)_2$", *Journal of Solid State Chemistry*, 67 (2), p. 225-234.

Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., and Jennings, H. M., (2004), "Solubility and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1499-1519.

Cohen-Addad, C., Ducros, P., and Bertaut, E. F., (1967), "Étude de la substitution du groupement SiO_4 par $(OH)_4$ dans les composés $Al_2Ca_3(OH)_{12}$ et $Al_2Ca_3(SiO_4)_{2,16}(OH)_{3,36}$ de type grenat", *Acta Crystallographica*, 23 (2), p. 220-230.

Desgranges, L., Calvarin, G., and Chevrier, G., (1996), "Interlayer Interactions in $M(OH)_2$: A Neutron Diffraction Study of $Mg(OH)_2$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 52 (1), p. 82-86.

Diamond, S., (2000), "Review. Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, 30 (10), p. 1517-1525.

Fischer, R. and Kuzel, H.-J., (1982), "Reinvestigation of the system $C_4A.nH_2O$ - $C_4A.CO_2.nH_2O$", *Cement and Concrete Research*, 12 (4), p. 517-526.

François, M., Renaudin, G., and Evrard, O., (1998), "A cementitious compound with composition 3CaO. Al_2O_3. $CaCO_3$. $11H_2O$", *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 54 (9), p. 1214-1217.

Gabrisová, A., Havlica, J., and Sahu, S., (1991), "Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values", *Cement and Concrete Research*, 21 (6), p. 1023-1027.

Gauffinet, S., Finot, É., Lesniewska, E., and Nonat, A., (1998), "Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 327 (4), p. 231-236.

Goetz-Neunhoeffer, F. and Neubauer, J., (2006), "Refined ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis", *Powder diffraction*, 21 (01), p. 4-11.

Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., and Roy, D. M., (1996), "Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review", *Waste Management*, 16 (4), p. 295-303.

Graeser, S., Postl, W., Bojar, H.-P., Berlepsch, P., Armbruster, T., Raber, T., Ettinger, K., and Walter, F., (2008), "Struvite-(K), $KMgPO_4\cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral", *European Journal of Mineralogy*, 20 (4), p. 629-633.

Haas, J. and Nonat, A., (2015), "From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling", *Cement and Concrete Research*, 68, p. 124-138.

Hamid, S. A., (1981), "The crystal structure of the 11 Ä natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}]\cdot 1H_2O$", *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 154 (3-4), p. 189-198.

Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., and Nonat, A., (1998), "C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR" dans *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Pierre Colombet, Hélène Zanni, Arnd-Rüdiger Grimmer and Piero Sozzani, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p. 119-141.

Kovačević, G., Nicoleau, L., Nonat, A., and Veryazov, V., (2016), "Revised atomistic models of the crystal structure of C-S-H with high C/S ratio", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 230 (9), p. 1411-1424.

Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), (2014).

Lager, G. A. and Von Dreele, R. B., (1996), "Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa", *American Mineralogist*, 81, p. 1097-1104.

Le Chatelier, H., (1904), "Recherches Expérimentales sur la Constitution des Mortiers Hydrauliques", Dunod, Paris.

Le Rouzic, M., (2013), "Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens", 31ème Rencontres Universitaires de l'AUGC, Cachan, France, p. 8.

Mathew, M. and Schroeder, L. W., (1979), "Crystal structure of a struvite analogue, $MgKPO_4$. $6H_2O$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35 (1), p. 11-13.

Megaw, H. D., (1934), "The Crystal Structure of Hydrargillite, $Al(OH)_3$", *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 87 (1-6), p. 185-205.

Mindess, S., Young, J. F., and Darwin, D., (2002), "Concrete", 2nd, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Moore, A. E. and Taylor, H. F. W., (1970), "Crystal structure of ettringite", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26 (4), p. 386-393.

Neville, A. M., (1963), "Properties of concrete", Pitman.

Nonat, A., (2004), "The structure and stoichiometry of C-S-H", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1521-1528.

Nonat, A. and Lecoq, X., (1998), "The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled condition" dans *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials*, Springer, p. 197-207.

Pellenq, R. J.-M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., and Ulm, F.-J., (2009), "A realistic molecular model of cement hydrates", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (38), p. 16102-16107.

Qomi, M. J. A., Krakowiak, K. J., Bauchy, M., Stewart, K. L., Shahsavari, R., Jagannathan, D., Brommer, D. B., Baronnet, A., Buehler, M. J., and Yip, S., (2014), "Combinatorial molecular optimization of cement hydrates", *Nature communications*, 5.

Renaudin, G., (1998), "I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates)", PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I.

Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Frizon, F., and Cau-Dit-Coumes, C., (2009), "Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (12), p. 3312-3319.

Richardson, I. G., (2004), "Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1733-1777.

Rouquerol, F., Luciani, L., LLewellyn, P., Denoyel, R., and Rouquerol, J., (2013), "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux", Techniques de l'Ingénieur.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., and Unger, K. K., (1994), "Recommendations for the characterization of porous solids", 66, p. 1739-1758.

Saalfeld, H. and Wedde, M., (1974), "Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$", *Zeitschrift für Kristallographie*, 139, p. 129-135.

Scrivener, K. L., Cabiron, J.-L., and Letourneux, R., (1999), "High-performance concretes from calcium aluminate cements", *Cement and Concrete Research*, 29 (8), p. 1215-1223.

Shimada, Y. and Young, J. F., (2001), "Structural changes during thermal dehydration of ettringite", *Advances in cement research*, 13 (2), p. 77-81.

Skoblinskaya, N., Krasilnikov, K., Nikitina, L., and Varlamov, V., (1975), "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2", *Cement and Concrete Research*, 5 (5), p. 419-431.

Skoblinskaya, N. N. and Krasilnikov, K. G., (1975), "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1", *Cement and Concrete Research*, 5 (4), p. 381-393.

Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., and Manero, M.-H., (2016), "Adsorption - Aspects théoriques", *Techniques de l'ingénieur*.

Taylor, H. F. W., (1950), "726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3682-3690.

Taylor, H. F. W., (1986), "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel", *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (6), p. 464-467.

Taylor, H. F. W., (1997), "Cement Chemistry", 2, Thomas Telford.

Thomas, J. J., Jennings, H. M., and Allen, A. J., (2010), "Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale $CaO–SiO_2–H_2O$", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (17), p. 7594-7601.

Verbeck, G. J. and Helmuth, R. H., (1968), "Structures and physical properties of cement paste", Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1, 3, p. 1-44.

Vernet, C. and Cadoret, G., (1992), ""Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours" dans Les Bétons à Hautes Performances - Caractérisation, durabilité, applications", Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Viallis-Terrisse, H., (2000), "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Université de Bourgogne.

Vu, T.-H., (2009), "Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires.", PhD thesis, Université de Toulouse.

Wilson, A. D. and Nicholson, J. W., (2005), "Acid-base cements: their biomedical and industrial applications", Cambridge University Press, Vol. 3.

Zhang, S., Shi, H.-S., Huang, S.-W., and Zhang, P., (2013), "Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111 (1), p. 35-40.

Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des matériaux cimentaires

Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des matériaux cimentaires 43

1 Protocoles expérimentaux 47

1.1 Formulation des pâtes de ciment 47

1.1.1 Ciments Portland et Ciment Fondu® 47

1.1.2 Ciment phospho-magnésien 48

1.2 Protocoles de synthèse des hydrates cimentaires 49

1.2.1 Synthèse des C-S-H 49

1.2.2 Récapitulatif des protocoles de synthèse des différents hydrates 50

1.3 Conditions de stockage des échantillons 51

1.4 Notations utilisées 52

2 Caractérisations 53

2.1 Caractérisation du ciment Ciment Fondu® 53

2.1.1 Pâtes de ciment 53

2.1.1.1 Détermination et quantification de la composition des pâtes 53

2.1.1.2 Etude du réseau poreux 55

2.1.1.3 Analyse des groupements hydroxyles 56

2.1.1.4 Détermination de la teneur en eau 57

2.1.2 Les hydrates : Gibbsite, Katoite et Monocarboaluminate de calcium 59

2.1.2.1 Contrôle de la pureté – Validation des protocoles expérimentaux 59

2.1.2.2 Caractérisation de la texture poreuse 59

2.1.2.3 Analyse des groupements hydroxyles 60

2.1.2.4 Détermination de la teneur en eau 62

2.2 Caractérisation du ciment Portland 63

2.2.1 Pâtes de ciment 64

2.2.1.1 Détermination de la composition des pâtes 64

2.2.1.2 Etude du réseau poreux 64

2.2.1.3 Analyse des groupements hydroxyles 65

2.2.1.4 Détermination de la teneur en eau 66

2.2.2 Les hydrates : C-S-H, Portlandite et Ettringite 67

2.2.2.1 Contrôle de la pureté – Validation des protocoles expérimentaux 68

2.2.2.2 Caractérisation de la texture poreuse 68

2.2.2.3 Analyse des groupements hydroxyles 69

2.2.2.4 Détermination de la teneur en eau 70

2.3 Caractérisation du ciment phospho-magnésien 72

2.3.1 Pâte de ciment 72

2.3.1.1 Détermination et quantification de la composition de la pâte 72

2.3.1.2 Etude du réseau poreux 72

2.3.1.3 Analyse des groupements hydroxyles 73

2.3.1.4 Détermination de la teneur en eau 73

2.3.2 L' hydrate : la K-struvite 74

2.3.2.1 Contrôle de la pureté – Validation du protocole expérimental 74

2.3.2.2 Caractérisation de la texture poreuse 74

2.3.2.3 Analyse des groupements hydroxyles 75

2.3.2.4 Détermination de la teneur en eau 76

2.4 Caractérisation de la brucite ($Mg(OH_2)$) 76

2.4.1 Caractérisation de la texture poreuse 76

2.4.2 Analyse des groupements hydroxyles 77

2.4.3 Détermination de la teneur en eau 78

3 Conclusions du chapitre 2 80

4 Références bibliographiques 83

Ce chapitre regroupe les différents protocoles de synthèse ainsi que les caractérisations des matériaux cimentaires et hydrates associés étudiés au cours de ce travail de thèse.

1 Protocoles expérimentaux

Pour réaliser cette étude, une double approche a été mise en place avec un travail à la fois sur pâte de ciment et sur phase modèle, c'est-à-dire sur les hydrates constitutifs des matériaux cimentaires synthétisés indépendamment. La formulation des pâtes de ciment est présentée dans un premier temps. Dans un second temps, à la vue du nombre d'hydrates synthétisés et de la ressemblance entre leurs protocoles de synthèse, seule une description détaillée de celui des C-S-H est proposée. Un tableau récapitulatif, par famille de ciment, est donné pour l'ensemble des autres hydrates.

1.1 Formulation des pâtes de ciment

Par définition, la formulation d'un matériau consiste à quantifier la proportion de diverses substances pour fabriquer un matériau possédant des propriétés finales spécifiques et répondant aux exigences d'un cahier des charges fonctionnel. Pour les ciments Portland et Ciment Fondu®, le paramètre variable de formulation est le rapport massique eau/ciment (E/C). Pour le ciment phospho-magnésien, une seule formulation est étudiée. Cette formulation repose sur le retour d'expériences du laboratoire et des travaux antérieurs [Lahalle, 2016].

Les pâtes cimentaires ont été élaborées et irradiées hors du cadre de cette thèse. Cependant, il nous a semblé opportun de coupler les résultats d'irradiation mis à notre disposition à ceux obtenus sur nos hydrates pour mieux comprendre leur comportement sous irradiation. A cet effet, un ensemble de techniques de caractérisation ont quant à elles été mises en œuvre sur les pâtes au cours de ces travaux.

1.1.1 Ciments Portland et Ciment Fondu®

Pour les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu®, les rapports massiques eau/ciment (E/C) choisis sont 0,2, 0,4, 0,5 et 0,6. Ceux-ci permettent de disposer d'une large gamme de rapports E/C et d'étudier l'impact de ce paramètre sur la production de gaz sous irradiation.
Les spécifications techniques fournies pour chaque lot de ciment sont données dans les Tableau 5 et Tableau 6. Pour les besoins de l'étude, une quantification des phases des clinkers utilisés a également été réalisée par analyse Rietveld (§ 2.1.1.1 et § 2.2.1.1).

Tableau 5 : Spécifications techniques du ciment Portland (Ultimat, Vicat) données par le fournisseur

Composition du clinker	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Autres
% massique (%)	60	20	0	19	1

Tableau 6 : Spécifications techniques du ciment Ciment Fondu® (Kerneos) données par le fournisseur

Composition en oxydes	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2
% massique (%)	37,5-41	35,5-39	13-18,5	3,5-5,5

Le ciment Portland considéré ne contient pas de C_3A, contrairement à un ciment Portland ordinaire. L'absence de C_3A permet de ne pas ajouter de gypse au clinker de départ et d'obtenir un ciment à faible teneur en sulfates. De plus, il dégage une faible chaleur d'hydratation ce qui est un avantage

d'un point de vue de la mise en œuvre. D'autre part, les résultats d'une étude réalisée en dehors de ces travaux montrent que la production de gaz d'une pâte de ciment Portland ordinaire et d'un ciment sans C_3A sont identiques.

L'hydratation du ciment est réalisée avec de l'eau déminéralisée. Après homogénéisation du mélange, celui-ci est coulé dans un tube de 15 mL, jusqu'à une hauteur de 11 mL. Le tube est scellé et entouré de parafilm pour limiter au maximum les échanges avec l'atmosphère (Figure 25). La maturation du matériau se fait sous condition endogène (c'est-à-dire sans échange avec l'environnement extérieur), à température ambiante.

Dans le cas du ciment Ciment Fondu®, le matériau est soumis à un traitement thermique d'une semaine à 50 °C pour assurer une conversion totale des hydrates métastables.
Pour le ciment Portland, un délai minimum de deux mois est fixé entre la fabrication des éprouvettes et le début des irradiations, permettant une maturation avancée du matériau.

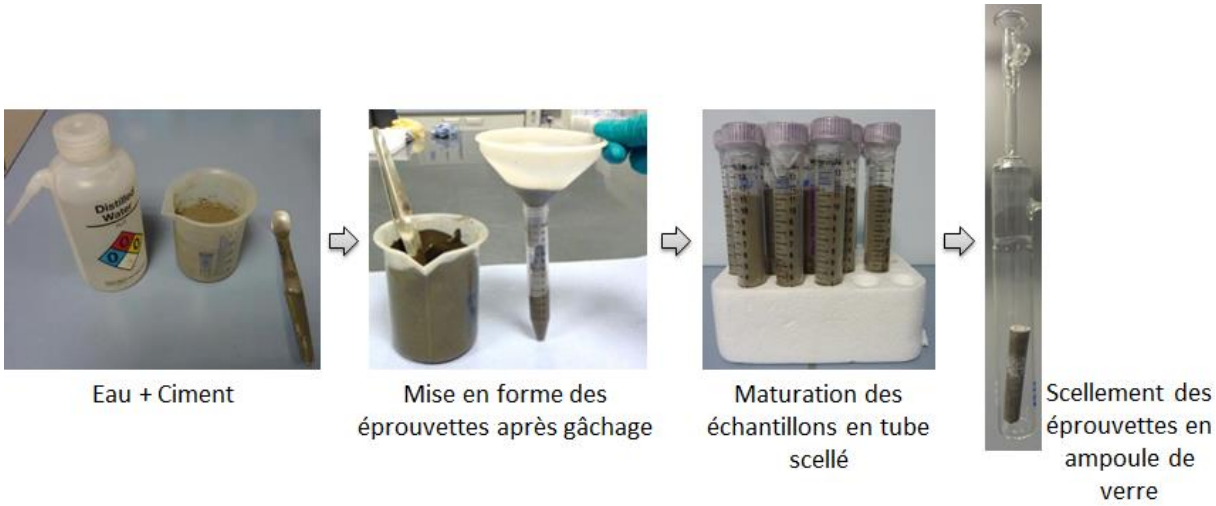


Figure 25 : Fabrication des éprouvettes de ciment : des matières premières au conditionnement en ampoule de verre avant irradiation

1.1.2 Ciment phospho-magnésien

Le ciment phospho-magnésien est formulé à partir d'oxyde de magnésium (MgO, MagChem® 10 CR, pureté = 98,2 %, M. A. F. Magnesite, calciné entre 1300 et 1400 °C) et de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4, pureté = 98 %, VWR Chemicals Prolabo®). La composition chimique moyenne du MgO, déterminée par fluorescence X est donnée dans le Tableau 7. L'incertitude est de ± 2 % pour les oxydes majeurs et de ± 10 % pour les traces.

Tableau 7 : Composition chimique du MgO utilisé [Lahalle, 2016]

Oxyde	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cl	SO_3	*Loss On Ignition* (L.O.I)
% massique (%)	98,2	0,90	0,40	0,20	0,10	0,01	0,01	0,25

Dans le cas du ciment phospho-magnésien, le matériau est obtenu par réaction chimique et non par dissolution/précipitation lente de grains. En prenant un rapport E/C égal à 0,56, la formulation est trop fluide et conduit à une ségrégation entre le ciment et l'eau. L'addition de cendres volantes permet de rendre la pâte plus plastique et donc d'éviter la ségrégation. Cet ajout permet en outre de limiter l'auto-échauffement en-dessous de 60 °C dû à la réaction chimique au cours de l'hydratation.

La composition chimique des cendres volantes, déterminée par fluorescence X, est reportée dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition chimique des cendres volantes utilisées [Lahalle, 2016]

Oxyde	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	P_2O_5	SrO	Na_2O	K_2O	SO_3
% massique (%)	2,15	25,75	50,3	6,58	5,92	1,36	0,08	0,67	0,27	0,78	1,53	0,80

La formulation du matériau cimentaire est établie à partir de l'équation suivante :

$$MgO + KH_2PO_4 + 5\ H_2O \rightarrow MgKPO_4.6H_2O$$

Dans ce ciment, le liant représente le mélange MgO-KH_2PO_4. Le rapport molaire MgO/KH_2PO_4 est fixé à 1. Le rapport massique E/C est pris égal à 0,56 et le rapport massique entre les cendres volantes et le liant (noté CV/L) est fixé à 1. Afin de ralentir la réaction du liant en présence d'eau, 3 % massique (par rapport à la masse de liant) d'acide borique (pureté = 99,5 %, VWR Chemicals Prolabo®) sont également ajoutés à la formulation. L'ensemble des poudres est préalablement mélangé à sec puis ajouté au volume d'eau nécessaire à la formulation. Le mélange est ensuite homogénéisé et coulé dans des tubes, comme décrit précédemment. La maturation du matériau se fait sous condition endogène, à température ambiante.

1.2 Protocoles de synthèse des hydrates cimentaires

Le protocole de synthèse des C-S-H est détaillé ci-dessous. Pour l'ensemble des autres hydrates, les protocoles étant similaires, un tableau récapitulatif est fourni (Tableau 9 et Tableau 10). La pureté des réactifs est reportée en Annexe B, Tableau 51.

1.2.1 Synthèse des C-S-H

La voie de synthèse des C-S-H choisie met en jeu un mélange d'oxyde de calcium (CaO) et de silice (SiO_2). L'oxyde de calcium est obtenu par décarbonatation de $CaCO_3$ (carbonate de calcium) à 950 °C pendant une nuit puis refroidissement sous vide jusqu'à température ambiante. L'ensemble des manipulations décrites par la suite sont réalisées en boîte à gants, sous atmosphère d'azote. Une atmosphère contrôlée est indispensable pour minimiser la carbonatation des échantillons au cours de la synthèse.

La quantité de CaO et de SiO_2 est ajustée en fonction du rapport massique, 0,7 ou 1,4 désiré. Les poudres sont mélangées avant d'ajouter de l'eau déminéralisée et décarbonatée. Le mélange est réalisé dans un flacon Nalgène® puis placé sous agitation moyenne pendant 1 mois à température ambiante. A la fin de la synthèse, le mélange est filtré sur Büchner (filtre à 0,45 microns). Contrairement à des protocoles standard où l'hydratation est stoppée par lavage à l'acétone où à l'isopropanol, dans notre cas, le lavage est réalisé uniquement avec de l'eau. En effet, des résidus de solvants pourraient fausser les analyses de gaz après irradiation : l'hydrogène produit pourrait provenir à la fois de la radiolyse du solvant et du matériau étudié, sans discrimination possible.

Après filtration, la poudre est lyophilisée pendant trois jours puis stockée en enceinte à humidité contrôlée sous atmosphère d'azote. Deux valeurs de l'humidité ont été choisies : une première valeur à 30 % qui est représentative d'une atmosphère sèche, et une seconde valeur à 85 % qui est davantage représentative des conditions de stockage en profondeur. Un suivi de masse des échantillons est réalisé au cours du temps afin de vérifier que l'équilibre hydrique est atteint. Cet

équilibre est atteint si la variation de masse sur une durée de 30 jours se stabilise en vérifiant le critère suivant (équation 1) :

$$\frac{m_1 - m_2}{m_1} \times \left(\frac{t_2 - t_1}{30}\right) < 0{,}1\ \% \qquad 1$$

Avec m_1 et m_2, les masses pesées aux deux dernières échéances t_1 et t_2. Une fois l'équilibre hydrique atteint, les échantillons sont caractérisés, irradiés puis à nouveau caractérisés.

1.2.2 Récapitulatif des protocoles de synthèse des différents hydrates

Le Tableau 9 et le Tableau 10 regroupent l'ensemble des informations concernant les modes opératoires de synthèse des hydrates étudiés au cours de cette thèse. Une classification par type de ciment est proposée.

Tableau 9 : Protocole de synthèse des hydrates constitutifs d'un ciment Portland

	Ciment Portland			
	C-S-H	***Ettringite***	***Monocarboaluminate de calcium***	***Portlandite***
Réactifs	• $CaCO_3$ • SiO_2	• $CaCO_3$ • $Al_2(SO_4)_3$ (Sulfate d'aluminium)	• $CaCO_3$ • C_3A	Echantillon commercial
Protocole de synthèse	La veille, faire décarbonater $CaCO_3$ à 950 °C pendant 1 nuit.		Mélanger les poudres de $CaCO_3$ et C_3A (rapport molaire 1 : 1) dans de l'eau déminéralisée préalablement dégazée. Placer sous agitation à température ambiante pendant 14 jours	/
	Mélanger la silice et la chaux (rapport massique CaO/SiO_2 = 0,7 ou 1,4) dans de l'eau déminéralisée et décarbonatée. Placer sous agitation pendant 1 mois à température ambiante	Dans deux flacons d'1 l, dissoudre séparément 3,35 g de chaux et 6,93 g de sulfate d'aluminium dans 500 ml d'eau déminéralisée et décarbonatée. Introduire la solution de sulfate d'aluminium dans la solution de calcium, placer sous agitation pendant 1 semaine à température ambiante		
Filtration/séchage	Filtration Büchner en boîte à gants avec rinçage à l'eau, lyophilisation (3 jours)	Filtration Büchner en boîte à gants avec rinçage à l'eau, séchage en enceinte à humidité contrôlée (30 et 85 %)	Filtration Büchner avec rinçage à l'eau, lyophilisation (2 jours)	/

Tableau 10 : Protocole de synthèse des hydrates constitutifs d'un ciment Ciment Fondu® et phospho-magnésien

	Ciment Ciment Fondu®		Ciment phospho-magnésien	
	AH_3 (gibbsite)	***C_3AH_6 (katoite)***	***K-struvite***	***Brucite***
Réactifs	Echantillon commercial	• C_3A	• KH_2PO_4 • MgO	Echantillon commercial
Protocole de synthèse	/	Introduire 10,717 g de C3A dans 250 mL d'eau bouillante. Placer à l'étuve à 95 °C pendant 7 jours en agitant régulièrement	Dissoudre 11,565 g de KH_2PO_4 dans de l'eau déminéralisée. Ajouter 3,435 g de MgO. Placer sous agitation pendant 30 h à température ambiante	/
Filtration/séchage	/	Filtration Büchner en boîte à gants avec rinçage à l'eau, lyophilisation (2 jours)	Filtration Büchner avec rinçage à l'eau, séchage sous flux d'azote	/

1.3 Conditions de stockage des échantillons

Un soin particulier doit être apporté aux conditions de stockage des hydrates cimentaires. Un conditionnement sous atmosphère d'azote est nécessaire pour la majorité des hydrates afin d'éviter leur carbonatation et donc une modification de leur minéralogie. La quantification de la production d'hydrogène sous irradiation de ces matériaux requiert de contrôler précisément leur teneur en eau et donc l'hygrométrie des enceintes de stockage. En effet, en fonction du taux d'humidité de l'atmosphère, l'eau peut s'adsorber à la surface des échantillons en quantité plus ou moins importante. Pour tester l'impact des conditions de stockage sur le rendement radiolytique en hydrogène, les échantillons sont placés à deux taux d'humidité différents : 30 et 85 %, respectivement représentatifs d'une atmosphère sèche et des conditions de stockage en profondeur. Les hydrates ne comportant que des groupements hydroxyles dans leur structure (portlandite, brucite, C_3AH_6 et AH_3) ont été chauffés à 150 °C pendant 24 h avant d'être conditionnés en ampoule pour les expériences d'irradiation. Ce traitement thermique permet de minimiser la présence d'eau résiduelle adsorbée sur les hydrates et de mesurer uniquement la production d'H_2 provenant de leur décomposition intrinsèque.

Certains hydrates, comme la K-struvite et l'ettringite, sont particulièrement sensibles aux conditions de séchage et nécessitent des précautions particulières. La décomposition thermique de la K-struvite commençant en-dessous de 100 °C et la lyophilisation conduisant à son amorphisation, un séchage sous balayage d'azote a été réalisé. De même, l'ettringite s'amorphisant par perte de molécules d'eau en environnement sec, son « séchage » a été réalisé en plaçant simplement l'échantillon en enceinte à humidité contrôlée (30 et 85 %). Dans ces conditions, le temps de séchage peut atteindre jusqu'à 2 mois.

1.4 Notations utilisées

La notation utilisée dans ce manuscrit pour les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu® est la suivante :

- Fondu-anhydre (Portland-anhydre) : échantillon de ciment Ciment Fondu® (de ciment Portland) avant hydratation ;
- Fondu-0,2 (Portland-0,2) : échantillon de ciment Ciment Fondu® (de ciment Portland) formulé avec un rapport E/C de 0,2. La valeur apposée est modifiée en fonction du rapport E/C considéré.

Pour les hydrates, la notation rendra compte des conditions de stockage des échantillons après synthèse selon :

- Portlandite-commerciale : échantillon commercial de Portlandite qui n'a subi aucun traitement particulier ;
- Portlandite-Δ150 °C : échantillon de Portlandite chauffé à 150 °C ;
- Monocarbo-lyophi : échantillon de monocarboaluminate de calcium lyophilisé ;
- C-S-H-0,7-RH30% : échantillon de C-S-H de rapport C/S = 0,7, stocké en enceinte à 30 % d'humidité relative (idem pour 85 % d'humidité relative) ;
- Portlandite-RH30% : échantillon de Portlandite stockée en enceinte à 30 % d'humidité relative (idem pour 85 % d'humidité relative).

Après irradiation, la notation rendra compte de la dose selon : Portlandite-Δ150 °C-100 MGy : échantillon de portlandite chauffée à 150 °C puis irradiée jusqu'à 100 MGy.
L'ensemble de ces notations est récapitulé sous forme de tableau en début de manuscrit.

2 Caractérisations

Un ensemble varié de techniques de caractérisation a été utilisé au cours de ce travail dans le but de déterminer quantitativement la composition des échantillons, caractériser leur réseau poreux, leurs groupements hydroxyles et enfin déterminer leur teneur en eau (Figure 26). Un descriptif de ces techniques est proposé en annexe C.

Cette partie s'articule autour de trois sous-parties, portant chacune sur un type de ciment et ses hydrates constitutifs.

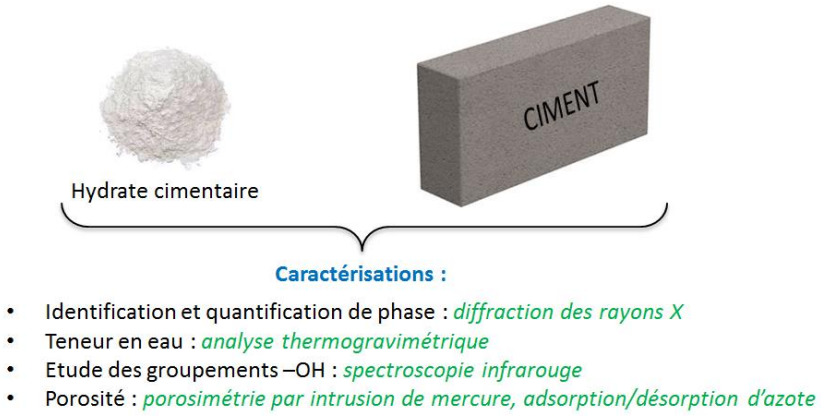


Figure 26 : Ensemble des techniques de caractérisations mises en œuvre

2.1 Caractérisation du ciment Ciment Fondu®

D'après la littérature, le ciment Ciment Fondu® est composé de deux hydrates stables : AH_3 et C_3AH_6. Ces hydrates ont l'avantage d'être cristallisés. Une quantification des pâtes de ciment pourra donc être réalisée par diffraction de rayons X. De plus, l'hydratation rapide des CAC implique que la composition de la pâte n'évolue pas à l'échelle du temps de l'expérience. Pour la production de gaz de radiolyse, nous pourrons alors, en première approximation, comparer le rendement radiolytique en hydrogène mesuré expérimentalement sur pâtes de ciment ($G(H_2)_{exp}$) à un modèle linéaire ($G(H_2)_{calc}$) calculé en considérant la somme des rendements $G(H_2)_i$ de chaque hydrate, pondérée par son pourcentage massique w_i au sein de la pâte (équation 2).

$$G(H_2)_{calc} = \sum_i w_i . G(H_2)_i \qquad 2$$

2.1.1 Pâtes de ciment

2.1.1.1 Détermination et quantification de la composition des pâtes

La détermination et la quantification de la composition des pâtes de ciment ont été réalisées par diffraction de rayons X et analyse Rietveld. Les analyses ont été réalisées sur des pâtes âgées de 1 an.

L'échantillon de ciment Ciment Fondu® anhydre contient dix phases anhydres : CA, comme phase majoritaire, C_4AF, β-C_2S, C_3FT, Fe_3O_4, C_2AS, CT, phase Q, yeelimite et $C_{12}A_7$. Un début d'hydratation est aussi observé, caractérisé par la présence d'AH_3 et de C_3AH_6. Sur les échantillons de pâtes hydratées une légère carbonatation, caractérisée par la présence de monocarboaluminate, est aussi

observée. CAH_{10} et C_2AH_8, les hydrates métastables pouvant se former pendant l'hydratation du ciment Ciment Fondu®, sont absents. L'étape de conversion a donc bien eu lieu.

Les pâtes de ciment Ciment Fondu® ont systématiquement été analysées quantitativement par diffraction de rayons X en utilisant la méthode de Rietveld, avant et après hydratation [Rietveld, 1969]. Le protocole d'ajustement et les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe C.1.
A titre d'exemple, la Figure 27 montre les résultats de l'affinement réalisé sur les échantillons Fondu-anhydre et Fondu-0,4.

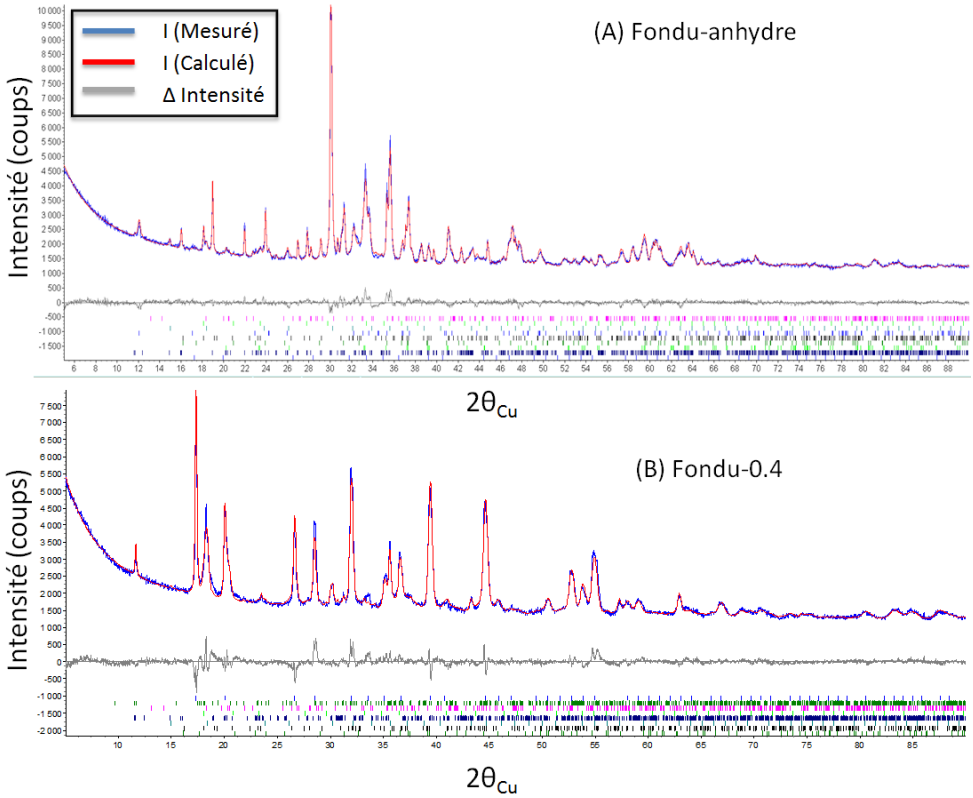


Figure 27 : Résultats des affinements Rietveld réalisés sur les échantillons de (A) Fondu-anhydre et de (B) Fondu-0,4 (E/C = 0,4). Sont représentés : les diffractogrammes obtenus expérimentalement (en bleu) et par calcul (en rouge), la différence entre ces derniers (en gris) et les réflexions de Bragg.

La teneur en monocarboaluminate des pâtes de ciment est d'environ 3 %. L'évolution de la répartition massique en CA, AH_3 et C_3AH_6 dans les pâtes de ciment est représentée en fonction du rapport E/C en Figure 28. Au-delà d'un rapport E/C de 0,45, correspondant au E/C critique, le pourcentage d'hydrate formé est constant (autour de 28 % pour AH_3 et 56 % pour C_3AH_6) et la quantité de CA résiduelle est très faible (inférieure à 1 %). Le rapport E/C critique d'un ciment indique la proportion d'eau maximale pouvant être engagée dans la formation des hydrates. Au-dessus de ce rapport, l'eau introduite est en excès par rapport à la quantité de ciment ; elle se retrouve piégée dans la porosité capillaire sous forme d'eau libre. Cette valeur de 0,45 correspond à celle attendue par la stœchiométrie de la réaction :

$$3\ CA + 12\ H \rightarrow C_3AH_6 + 2\ AH_3$$

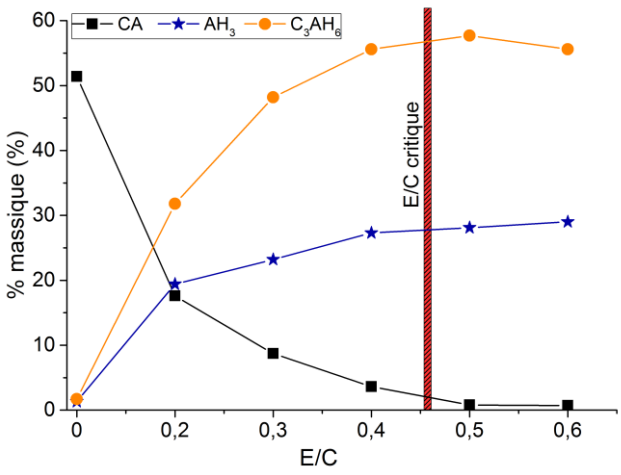


Figure 28 : Evolution du pourcentage massique de CA, AH_3 et C_3AH_6 en fonction du rapport E/C utilisé lors de la formulation de pâtes de ciment Ciment Fondu®. Données obtenues par affinement Rietveld.

2.1.1.2 Etude du réseau poreux

La porosité des matériaux cimentaires évoluant en fonction du rapport E/C, celle-ci a été caractérisée dans le but de relier un éventuel effet de la porosité à la production de gaz de radiolyse. Des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisées. Moyennant des hypothèses fortes non réalisées dans le cas des matériaux cimentaires, cette technique permet néanmoins une comparaison qualitative des distributions en taille de pores avec la littérature et une comparaison des échantillons entre eux [Diamond, 2000]. A noter que la mesure n'a pas été possible sur l'échantillon Fondu-0,2 en raison de la présence de fissures au sein du matériau, résultant d'un déficit d'eau lors de la formulation.

La distribution en taille des pores des échantillons de ciment Ciment Fondu® est reportée en Figure 29. Il apparaît que la distribution en taille des pores dépend du rapport E/C. Un décalage vers les plus grandes taille de pores est observé lorsque le rapport E/C augmente, conformément aux résultats de la littérature [Cottin, 1970]. De plus, au vu de l'étendue de la porosité, nous pouvons dire que la distribution en taille de pores des échantillons est multimodale. Enfin, pour l'ensemble des pâtes, la distribution en taille des pores est inférieure à 60 nm.

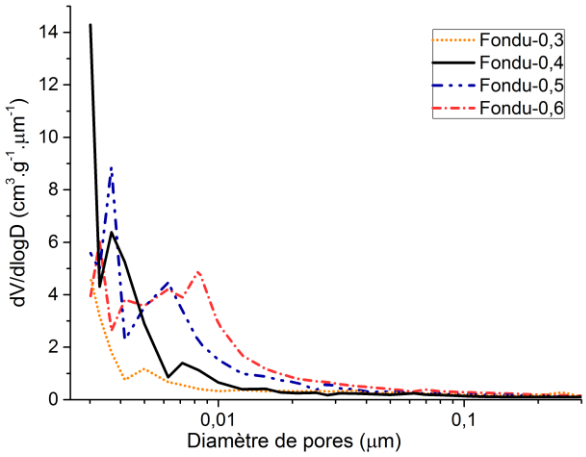


Figure 29 : Distribution en taille de pores obtenue par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment Ciment Fondu®

2.1.1.3 Analyse des groupements hydroxyles

Des mesures par spectroscopie infrarouge ont été effectuées dans le but de mettre en évidence l'impact du rapport E/C sur le type et la quantité d'eau mise en jeu, c'est-à-dire obtenir des informations sur les groupes –OH, qu'ils soient sous forme de groupe hydroxyle ou de molécule d'eau.

Afin d'identifier les bandes caractéristiques, le spectre de l'échantillon Fondu-0,4 a été superposé à ceux de ses hydrates constitutifs, AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate (Figure 30). Au vu de la bonne adéquation obtenue, l'attribution des bandes caractéristiques de l'échantillon de ciment sera celle correspondant aux hydrates pris séparément. Deux domaines de vibrations sont associés aux groupements hydroxyles (2.1.2.3) [Cohen-Addad, 1967] [Frost, 1999] [Kloprogge, 2002] [Kolesov, 2005] [Russell, 1974] :

(i) le domaine de vibration de déformation (*bending*), noté δ, entre 800 et 1100 cm^{-1} ;

(ii) le domaine de vibration d'élongation (*stretching*), noté ν, au-dessus de 3200 cm^{-1}.

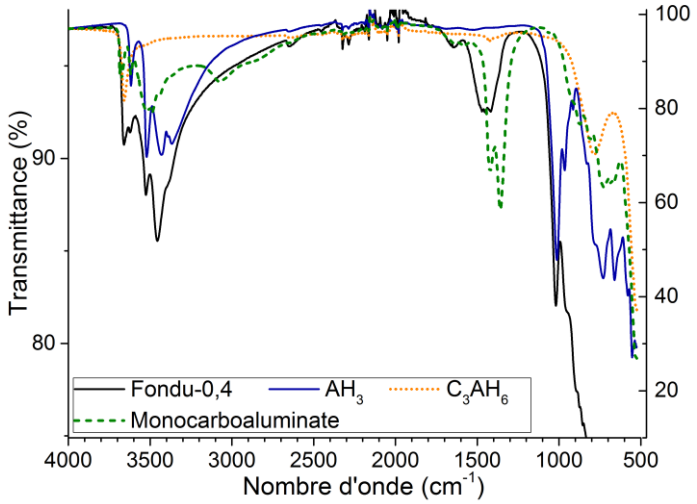


Figure 30 : Spectres infrarouge de l'échantillon Fondu-0,4 (axe des ordonnées de gauche) et de ses hydrates constitutifs : AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate (axe des ordonnées de droite)

Les spectres d'absorption des échantillons Fondu-0,2 à Fondu-0,6 sont donnés en Figure 31. Il apparaît une nette différence dans le domaine de vibration d'élongation des groupes OH^- entre les spectres des échantillons Fondu-0,2 à Fondu-0,4 d'un côté et les spectres des échantillons Fondu-0,5 et Fondu-0,6 de l'autre. Cette différence met en évidence et confirme le E/C critique déterminé précédemment, situé autour de 0,45. Ainsi la largeur de la bande des échantillons Fondu-0,5 et Fondu-0,6 peut s'expliquer par la présence d'eau libre. Ceci est corroboré par l'évolution de la bande centrée sur 1640 cm^{-1}, qui correspond à la vibration de déformation O-H de la molécule d'eau (zoom entre 1500 et 1800 cm^{-1}, Figure 31) [Bensted, 1974]. En effet, alors que cette dernière est très intense pour les échantillons Fondu-0,5 et Fondu-0,6, elle est quasiment inexistante pour les échantillons à bas E/C. Nous pouvons donc supposer dans un premier temps que les échantillons en-dessous du E/C critique ne contiennent pas d'eau libre. Néanmoins, la faible intensité observée pourrait provenir d'eau adsorbée à la surface des pores, ou d'eau libre en très faible quantité, et par là difficilement mesurable. Des résultats complémentaires sont exposés au § 2.1.1.4 suivant afin de vérifier cette hypothèse.

Enfin, outre les groupements hydroxyles, les spectres rendent compte de la carbonatation des échantillons à travers la bande centrée sur 1440 cm^{-1}, attribuée à la vibration d'élongation de CO_3^{2-} du monocarboaluminate [Ramachandran, 1986] [Trezza, 2001].

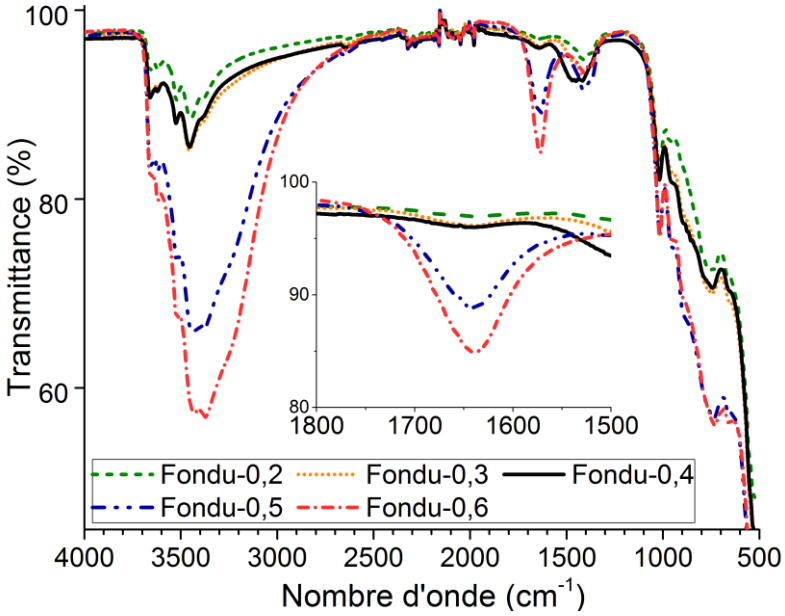


Figure 31 : Spectres infrarouge des pâtes de ciment Ciment Fondu® à différents rapports E/C

2.1.1.4 Détermination de la teneur en eau

L'évolution de la teneur en eau des échantillons en fonction du rapport E/C a été suivie par analyse thermogravimétrique. A titre d'exemple, l'évolution de la perte de masse relative en fonction de la température ainsi que sa dérivée en fonction en fonction du temps sont données en Figure 32 pour l'échantillon Fondu-0,5.

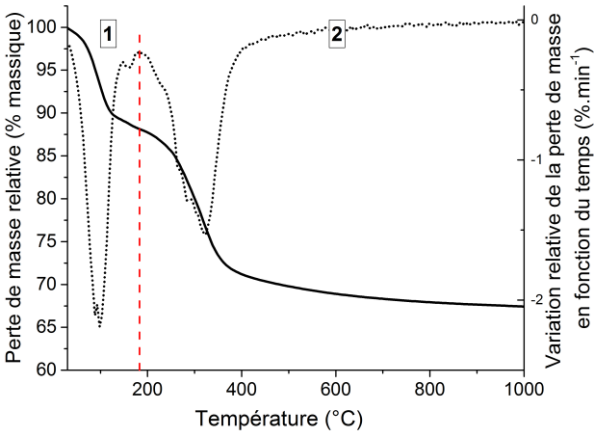
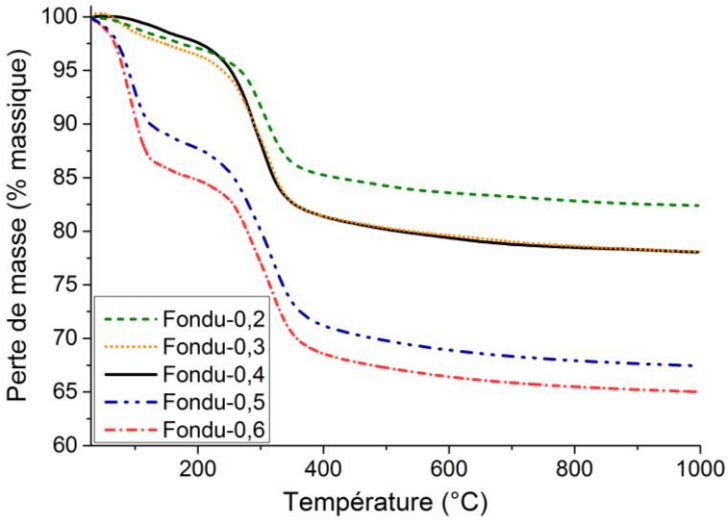


Figure 32 : Courbes ATG (en gras) et DTG (Differential Thermogravimetry) (en pointillé) obtenues pour l'échantillon Fondu-0,5

Le thermogramme présente deux endothermes. L'endotherme 1 correspond à la perte de masse jusqu'à 180 °C. L'endotherme 2 correspond à la perte de masse entre 180 et 1000 °C. La décomposition du carbonate de calcium, qui apparaît habituellement autour de 800 °C, n'est pas observée ici. La faible teneur en monocarboaluminate (autour de 3 %) au sein de l'échantillon pourrait expliquer l'absence de signal.

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température de l'ensemble des échantillons de ciment Ciment Fondu® est donnée en Figure 33. Pour tous les échantillons, la perte de masse de l'endotherme 1 a été considérée entre 30 et 180 °C. Les valeurs sont reportées dans le tableau de la Figure 33.



Echantillon	Perte de masse jusqu'à 180 °C (en % massique)
Fondu-0,2	2,6
Fondu-0,3	5,0
Fondu-0,4	3,9
Fondu-0,5	11,9
Fondu-0,6	14,9

Figure 33 : Courbes ATG obtenues sur les pâtes de ciment Ciment Fondu®. Mise en évidence de l'évolution de la teneur en eau en fonction du rapport E/C utilisé lors de la formulation. Tableau récapitulatif des pertes de masse mesurées jusqu'à 180 °C

La perte de masse des échantillons Fondu-0,5 et Fondu-0,6 de l'endotherme 1 est caractéristique de la présence d'eau libre. En effet, elle débute dès 100 °C. Pour les échantillons Fondu-0,2, Fondu-0,3 et Fondu-0,4, une perte de masse mal définie de 2,6 à 5,0 % est observée. Afin de déterminer son origine, les échantillons Fondu-0,2 et Fondu-0,6 ont été lavés à l'isopropanol puis séchés à 50 °C dans le but d'éliminer l'eau libre. Les résultats d'ATG et d'IR sont reportées en Figure 34.

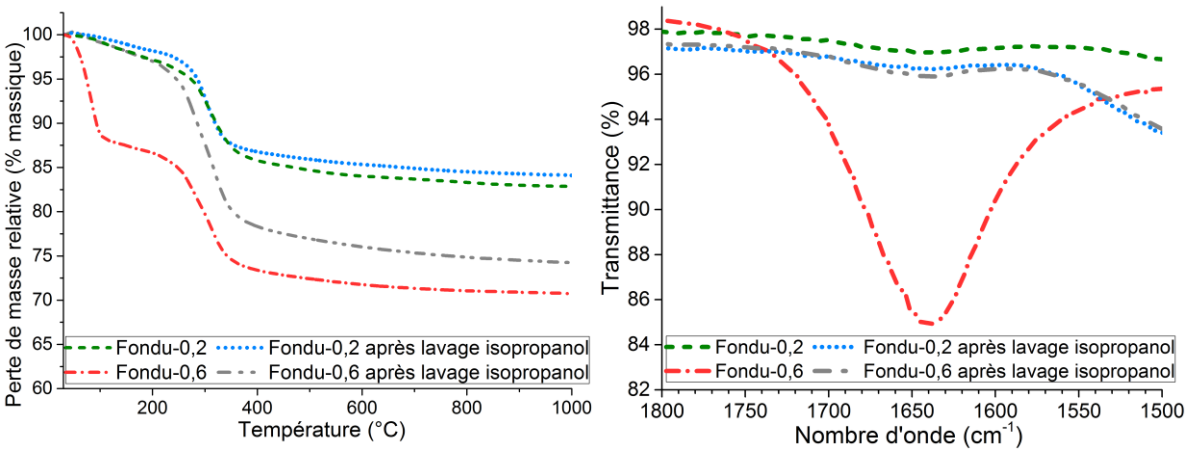


Figure 34 : Courbes ATG des échantillons Fondu-0,2 et Fondu-0,6 avant et après lavage à l'isopropanol. Mise en évidence de l'évolution de la teneur en eau libre

Les résultats d'ATG et d'IR de l'échantillon Fondu-0,6 montrent que le lavage à l'isopropanol a bien permis d'éliminer l'eau libre. La perte de masse visible entre 30 et 200 °C peut donc être attribuée à de l'eau adsorbée. L'hypothèse selon laquelle, les échantillons formulés avec un E/C inférieur au E/C critique ne contiennent pas d'eau libre mais de l'eau adsorbée à leur surface, est donc confirmée.

2.1.2 Les hydrates : Gibbsite, Katoite et Monocarboaluminate de calcium

L'identification de phase réalisée sur les pâtes de ciment Ciment Fondu® montre que les hydrates constitutifs sont AH_3 (gibbsite), C_3AH_6 (katoite) et le monocarboaluminate de calcium. Comme pour les pâtes de ciment, la pureté, la porosité, la teneur en eau et les interactions des groupements hydroxyles des hydrates ont été caractérisées. L'influence des conditions de stockage sur les propriétés des hydrates a également été mesurée.

2.1.2.1 Contrôle de la pureté – Validation des protocoles expérimentaux

La pureté des échantillons a été vérifiée par diffraction de rayons X et affinement Rietveld. La stratégie d'affinement ainsi que les modèles sont les mêmes que ceux utilisés sur les pâtes de ciment Ciment Fondu®. Pour l'échantillon d'AH_3, l'orientation préférentielle de l'échantillon a été corrigée en utilisant l'algorithme March-Dollase [Dollase, 1986].

Les résultats obtenus pour l'échantillon de C_3AH_6 donnent la composition suivante : 96 % C_3AH_6, 2 % C_3A (résidu anhydre n'ayant pas réagi) et 2 % monocarboaluminate (carbonatation de l'échantillon).
Pour le monocarboaluminate, la quantification de phase donne : 94 % monocarboaluminate, 3,1 % C_3AH_6 et 2,5 % calcite ($CaCO_3$).
Ces résultats valident les protocoles expérimentaux (§ 1.2).

L'échantillon d'AH3 est un échantillon commercial. La quantification montre que l'échantillon contient 97,2 % d'AH3 sous forme de gibbsite et 2,8 % d'oxyhydroxyde γ-AlO(OH) (boehmite). Le polymorphe identifié, la gibbsite est en adéquation avec le polymorphe observé au sein des pâtes de ciment Ciment Fondu®.

2.1.2.2 Caractérisation de la texture poreuse

La texture poreuse de l'ensemble des hydrates a été analysée par adsorption/désorption d'azote (Figure 35). La surface spécifique, notée S_{BET}, a été mesurée en utilisant la méthode BET (*Brunauer, Emmett et Teller)* (voir annexe C.3). Pour les adsorbants microporeux, la méthode « t » de de Boer a été utilisée afin de déterminer le pourcentage de microporosité (voir annexe C.3).

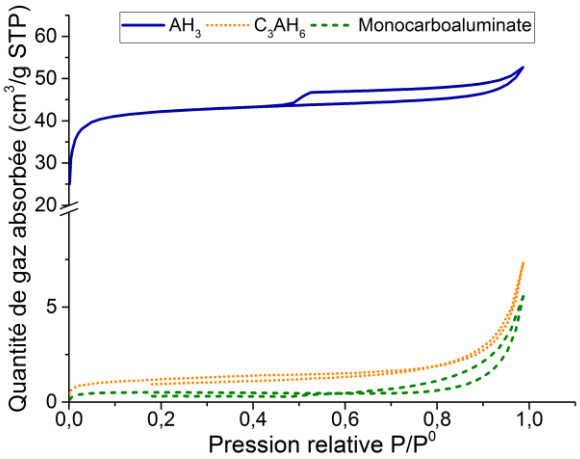


Figure 35 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des hydrates constitutifs du ciment Ciment Fondu® : AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate

Les conditions de dégazage utilisées sont les suivantes :

- AH_3 et C_3AH_6 : dégazage à 300 °C pendant 24 heures ;
- monocarboaluminate : dégazage à 180 °C pendant 48 heures.

D'après la classification des isothermes d'adsorption physique et des boucles d'hystérésis donnée par l'IUPAC (voir annexe B), AH_3 est un adsorbant microporeux (isotherme de type I) tandis que C_3AH_6 et le monocarboaluminate sont des adsorbants non poreux (isotherme de type II) (Figure 35). AH_3 possède une surface spécifique de 160 m^2/g, et est constitué à 96 % de micropores (c.-à-d. < à 2 nm). Le C_3AH_6 et le monocarboaluminate possèdent une surface spécifique inférieure à 1 m^2/g.

2.1.2.3 Analyse des groupements hydroxyles

Les spectres infrarouge des échantillons d'AH_3, de C_3AH_6 et de monocarboaluminate, acquis pour l'ensemble des conditions de stockage étudiées, sont reportés en Figure 36. Les valeurs des principaux maxima d'absorption sont données dans le Tableau 11.

Par souci de clarté, les résultats obtenus pour AH_3 et C_3AH_6 sont présentés en premier et ceux du monocarboaluminate dans un second temps. Pour ces deux hydrates, les spectres obtenus sont en accord avec la littérature [Cohen-Addad, 1967] [Frost, 1999] [Kloprogge, 2002] [Kolesov, 2005] [Russell, 1974]. Comme dans le cas de la pâte de ciment, deux zones sont distinguées :

- le domaine de vibration d'élongation (*stretching,* ν) au-dessus de 3200 cm^{-1} ;
- le domaine de vibration de déformation (*bending*, δ) entre 800 et 1100 cm^{-1}.

Pour AH_3, la spectroscopie IR mets en évidence deux types d'interaction hydroxyle [Frost, 1999] [Kloprogge, 2002] [Russell, 1974]. La première, correspondant aux bandes centrées sur 3617 et 3524 cm^{-1}, concerne des liaisons hydrogènes longues entre les groupements hydroxyles d'un même plan [Russell, 1974]. La seconde, correspondant à la bande centrée sur 3428 cm^{-1} et similaire à celle à 3460 cm^{-1} observée par Russel *et al.*, met en jeu des liaisons hydrogènes plus courtes entre les feuillets.
En comparaison, le spectre IR obtenus pour le C_3AH_6 est moins complexe, suggérant une structure moléculaire plus symétrique (du moins au niveau de la symétrie locale). Seule une fine bande centrée sur 3657 cm^{-1} est observée. Les pics supplémentaires à 3530 cm^{-1} et le double pic à 1358, 1426 cm^{-1} (plus visibles sur l'échantillon stocké sous 85 % d'humidité relative) sont attribués à la présence de monocarboaluminate. La valeur élevée de la bande à 3657 cm^{-1} et le manque de bandes de vibrations entre 3100 et 3500 cm^{-1} suggère l'absence de liaisons hydrogènes au sein du matériau [Cohen-Addad, 1967]. Selon Cohen-addad *et al.*, les groupements hydroxyles sont libres et n'ont que de faibles interactions entre eux [Cohen-Addad, 1967]. Par conséquent, la cohésion du cristal est assurée par les liaisons O-cation.

D'autre part, il apparaît que les spectres de ces deux hydrates sont superposables quelles que soient les conditions de stockage. L'hygrométrie ne semble donc pas influencer les interactions des groupements hydroxyles. De plus, aucune bande d'eau libre autour de 1640 cm^{-1} n'est observée.

Les spectres IR du monocarboaluminate montrent quatre types de vibrations [Gabrovšek, 2008] [Ramachandran, 1986] [Trezza, 2001] :

- les vibrations associées aux octaèdres d'AlO_6, entre 500 et 1000 cm^{-1};
- le domaine de vibration d'élongation du CO_3^{2-}, de 700 à 1450 cm^{-1};
- les vibrations des –OH et H_2O, entre 1640 et 3600 cm^{-1} : il s'agit d'une combinaison de bandes concernant la présence d'eau libre (1640 cm^{-1}), de groupes hydroxyles liés (3615 et 3521 cm^{-1}) et de groupes hydroxyles libres (3686 cm^{-1}). Cette région semble affectée par l'hygrométrie de l'environnement de stockage.

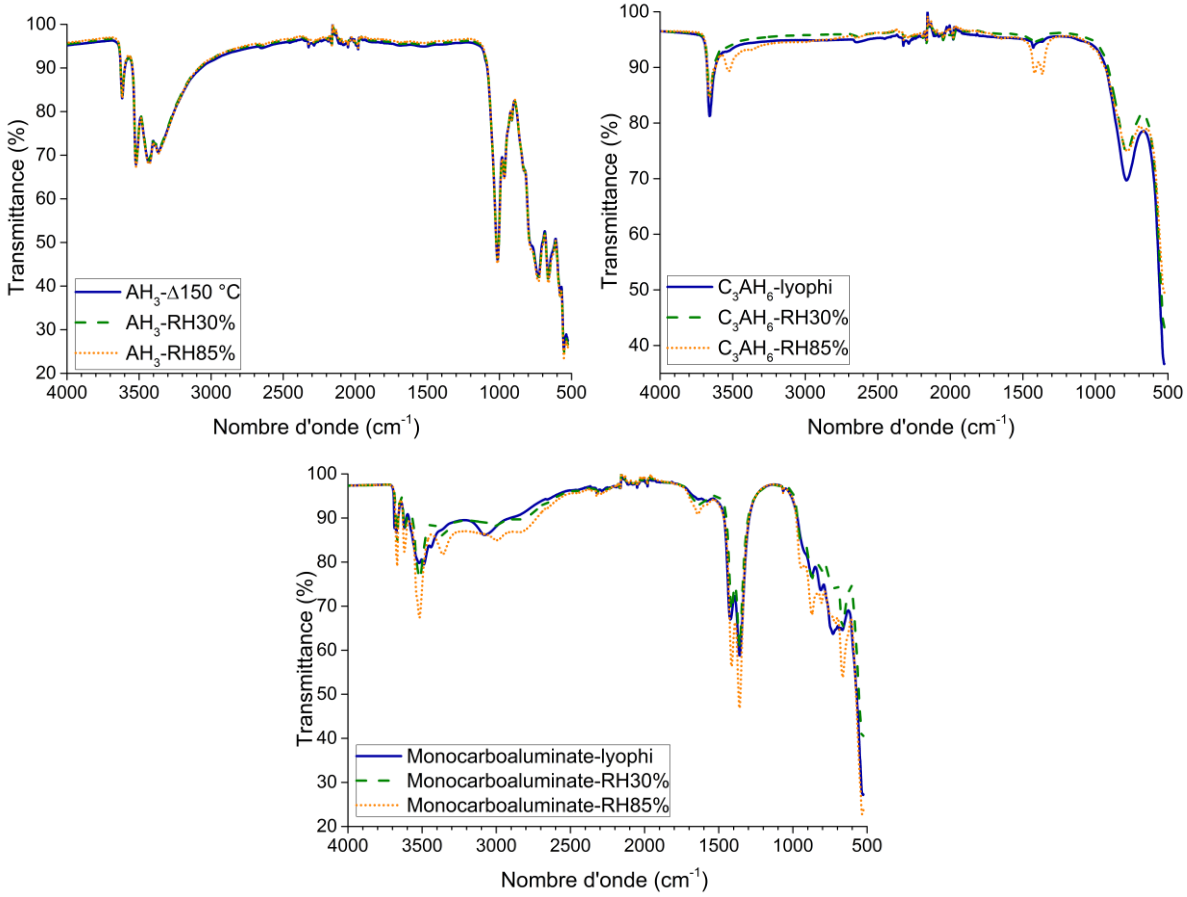


Figure 36 : Spectres infrarouge de AH_3, du C_3AH_6 et du monocarboaluminate. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles

Tableau 11 : Bandes d'adsorption visibles par spectroscopie IR et leurs attributions, échantillons d'AH_3, de C_3AH_6 et de monocarboaluminate

AH_3										
		v OH⁻					***δ OH⁻***			
3617	3524	3428	3390	3367		1015	964	914		
C_3AH_6										
v OH⁻					***v3, CO_3^{2-}***				***δ OH⁻***	
3657	3530				1426	1358			786	
Monocarboaluminate										
v OH⁻ libre	***v OH⁻ associé***			***v2, H_2O***	***v3, CO_3^{2-}***		***v2, CO_3^{2-}***	***Vibration AlO_6***	***v4, CO_3^{2-}***	***Vibration AlO_6***
3686	3615	3521	3088	1637	1426	1358	878	810	729	674

2.1.2.4 Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau des hydrates a été déterminée par analyse thermogravimétrique, pour les trois environnements de stockage.

La décomposition thermique de AH_3 dépend de son origine (naturelle/synthétisée), de sa cristallinité et des impuretés présentes. La courbe ATG mesurée est en accord avec les résultats publiés dans la littérature pour un échantillon de synthèse (Figure 37) [Brown, 1953] [Kloprogge, 2002] [Lodding, 1969]. La décomposition thermique se déroule suivant deux voies : d'une part, une partie de AH_3 subit une première déhydroxylation à 246 °C qui conduit à la formation de γ-AlO(OH) (boehmite), cette dernière se décompose à son tour en γ-Al_2O_3 à 526 °C ; d'autre part, AH_3 se décompose directement en χ-Al_2O_3 à 316 °C. La perte de masse totale est de 33,5 %, ce qui correspond à la valeur théorique attendue. Elle est identique quelle que soit l'environnement de stockage de AH_3.

La décomposition thermique du C_3AH_6 est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (Figure 37)[Majumdar, 1956] [Passaglia, 1984]. Il se décompose en CaO (chaux) et en une phase anhydre $C_{12}A_7$, avec une perte de masse totale qui varie entre 24 % (pour l'échantillon stocké sous 30 % d'humidité) et 26 % (pour les échantillons lyophilisé et stocké à 85 % d'humidité). Une perte de masse vers 150 °C est aussi observée pour l'échantillon stocké à 85 % d'humidité ; ceci correspond à de l'eau qui s'est probablement adsorbée à la surface de l'échantillon pendant le stockage.

Le monocarboaluminate se décompose en quatre étapes (Figure 37)[Carlson, 1960] [Gabrovšek, 2008] [Ramachandran, 1986]. Les deux premières pertes de masse, autour de 180 et 250 °C, correspondent à la déshydratation puis à la déhydroxylation de l'échantillon. A plus haute température, 700 °C, il s'agit de la décomposition de la calcite ($CaCO_3$). Enfin, la dernière perte de masse, à 850 °C, est attribuée à la décarboxylation du carboaluminate.

Concernant les mesures de production de gaz après irradiation de ces hydrates, les conditions de stockage ne devraient pas avoir d'influence sur les résultats de AH_3 et du monocarboaluminate. En effet, les courbes ATG sont parfaitement superposables jusqu'à 400 °C, c'est-à-dire dans le domaine associé à la décomposition de l'eau. Par contre, pour le C_3AH_6, une augmentation de la production est attendue pour l'échantillon stockée sous 85 % d'humidité car il contient de l'eau adsorbée à sa surface. De plus, le monocarboaluminate devrait produire plus d'hydrogène que les deux autres hydrates de par la présence d'eau de cristallisation dans sa structure, et ce à teneur importante (environ 15 %).
Par ailleurs, un traitement thermique jusqu'à 150 °C pourra être appliqué pour les échantillons ne présentant pas de perte de masse en dessous de 250 °C et permettra d'éliminer toute trace éventuelle d'eau adsorbée. Pour cette même raison, ce traitement ne sera malheureusement pas possible pour le monocarboaluminate qui commence à se décomposer dès 180 °C.

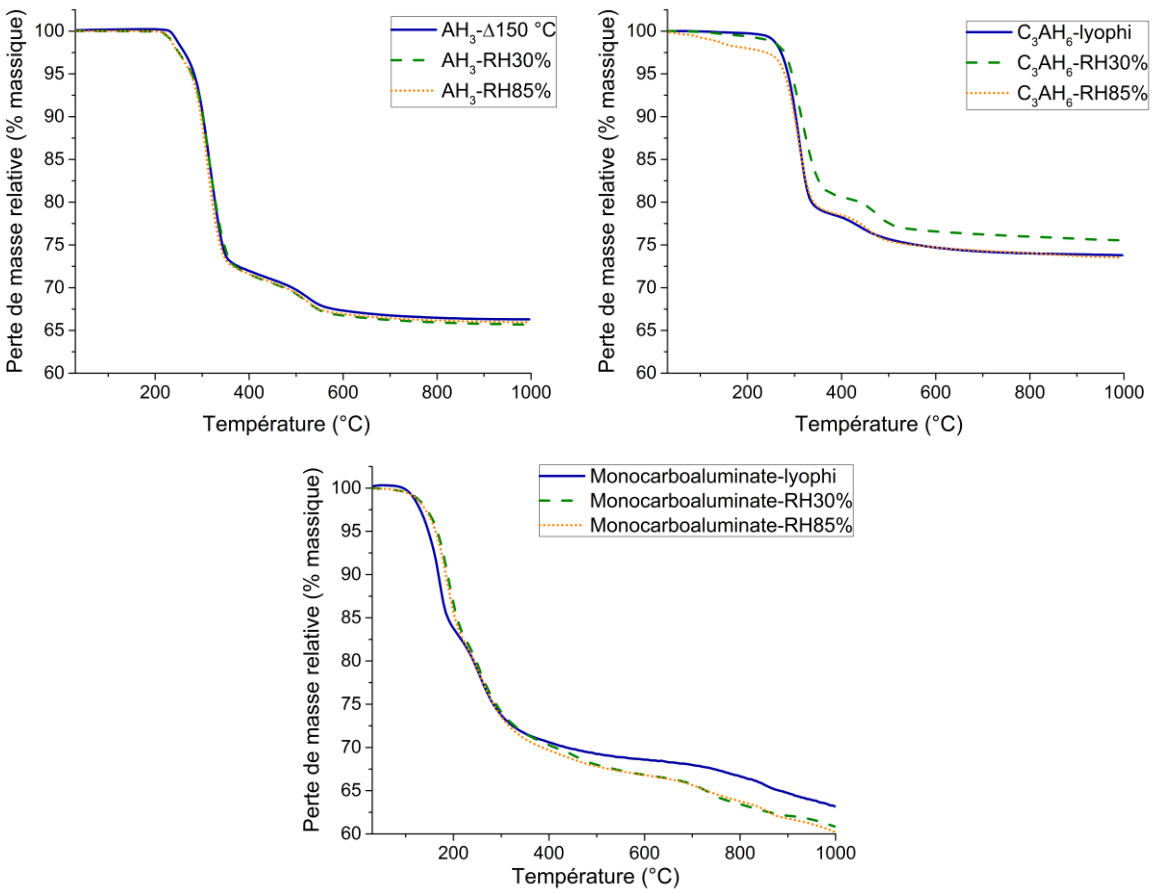


Figure 37 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les échantillons AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate. Impact des conditions de stockage sur la teneur en eau

2.2 Caractérisation du ciment Portland

Contrairement au ciment Ciment Fondu®, le ciment Portland n'est pas uniquement constitué d'hydrates cristallins. En effet, la présence de C-S-H, composé nanocristallin, complexifie l'analyse quantitative des pâtes de ciment Portland. La méthode de Rietveld classique ne pourra donc pas être appliquée ici. La méthode la plus utilisée pour quantifier une pâte de ciment constituée de composés non ou peu cristallins est la méthode de l'étalon externe [O'Connor, 1988]. Cette méthode nécessite de connaître précisément le coefficient d'absorption massique de l'échantillon, et donc la teneur en eau libre et liée. A l'heure actuelle, cette méthode est utilisée pour suivre l'évolution relative de l'hydratation d'une même pâte de ciment au cours du temps [Jansen, 2011]. De plus, elle donne uniquement accès à une fraction totale « d'amorphe » dans le composé.

Pour obtenir une quantification plus précise des C-S-H, il est donc nécessaire de coupler plusieurs méthodes d'analyse comme celle de l'étalon externe ou la RMN du silicium.

De plus, dans le cas spécifique d'une étude sous irradiation, la question se pose sur l'évolution de la composition de la pâte pendant le temps d'exposition aux rayonnements.

N'étant pas l'objet de cette thèse, ces méthodes n'ont pas été appliquées. Néanmoins, nous avons étudié les hydrates constitutifs de la pâte de ciment Portland (C-S-H, portlandite, ettringite) pour, *in fine*, les comparer qualitativement aux hydrates du ciment Ciment Fondu® et phospho-magnésien et aux pâtes de ciment Portland.

2.2.1 Pâtes de ciment

2.2.1.1 Détermination de la composition des pâtes

La détermination de la composition des pâtes de ciment a été réalisée par diffraction de rayons X (Figure 37). Une quantification par analyse Rietveld du ciment anhydre a également été effectuée selon le protocole d'ajustement donné en annexe C.1. Le ciment contient 54,8 % de C_3S (alite), 25,8 % de C_2S (bélite) et 19,4 % de C_4AF. Pour le C_3S, le polymorphe identifié est M1 [Courtial, 2003]. Les modèles structuraux utilisés sont ceux proposés par [de Noirfontaine, 2006] pour le C_3S, [Mumme, 1995] pour le C_2S et [Colville, 1971] pour le C_4AF. L'analyse Rietveld confirme l'absence de C_3A, conformément à la fiche technique fournie par le fabricant.

Après hydratation, les hydrates formés sont la portlandite, les C-S-H et l'ettringite (Figure 38). En l'absence de C_3A et de gypse, il n'y a pas formation de monosulfoaluminate de calcium, comme cela est le cas dans un ciment Portland ordinaire [Lothenbach, 2008]. Enfin, aucune phase carbonatée n'est observée.

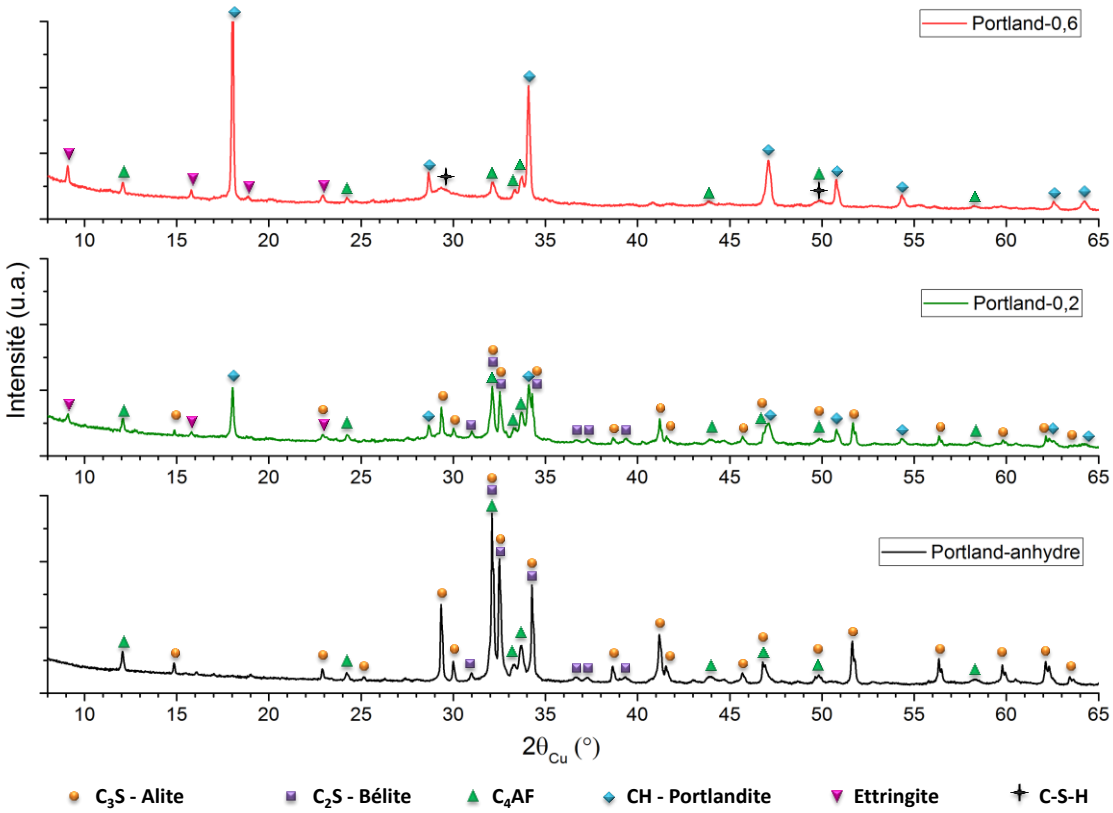


Figure 38 : Identification par diffraction de rayons X des phases en présence au sein des pâtes de ciment Portland. Evolution de la composition en fonction du rapport E/C utilisé lors de l'étape de formulation

2.2.1.2 Etude du réseau poreux

La distribution en taille des pores des échantillons de ciment Portland mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure est reportée en Figure 39. L'échantillon Portland-0,2 étant formulé avec une quantité insuffisante d'eau, le matériau obtenu n'est pas cohésif. La mesure n'a donc pas été possible sur cet échantillon.

L'évolution de la distribution en taille de pores en fonction du rapports E/C montre que la porosité d'une pâte de ciment Portland dépend du rapport E/C (Figure 21, [Diamond, 1971] [Verbeck, 1968]). A bas E/C (échantillon Portland-0,3), la porosité est beaucoup plus fine qu'à haut E/C (échantillons Portland-0,5 et Portland-0,6). D'après la classification de Mindess (Figure 20, [Mindess, 2002]), la porosité de l'échantillon Portland-0,3 est principalement celle associée à la microporosité (< 3 nm) et aux petits pores capillaires (< 10 nm) ; c'est-à-dire à la porosité des hydrates et à un espace résiduel entre les grains très faible. A l'inverse, pour les échantillons Portland-0,5 et Portland-0,6, la porosité s'étend jusqu'à la centaine de nanomètres, c'est-à-dire dans le domaine des grands pores capillaires. Pour tous les échantillons, nous pouvons dire que la porosité des pâtes de ciment Portland étudiées est multimodale. La distribution en taille des pores est inférieure à la centaine de nanomètres, voire la dizaine de nanomètre à bas E/C.

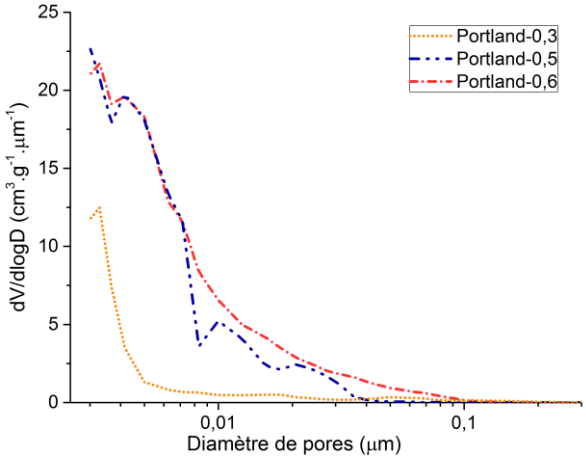


Figure 39 : Distribution en taille de pores obtenue par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment Portland

2.2.1.3 Analyse des groupements hydroxyles

Comme sur les pâtes de ciment Ciment Fondu®, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les pâtes de ciment Portland à différents rapport E/C (Figure 40). Nous retrouvons la bande centrée sur 1440 cm^{-1}, attribuée à la vibration d'élongation de CO_3^{2-}, due à une carbonatation des échantillons [Ramachandran, 1986] [Trezza, 2001]. A noter que la présence de phase carbonatée n'avait pas été détectée par DRX. D'autre part, la bande autour de 1640 cm^{-1}, attribuée à la présence d'eau libre, est visible sur l'ensemble des pâtes de ciment, contrairement aux pâtes de ciment Ciment Fondu®. Nous pouvons néanmoins constater que celle-ci est moins intense pour les pâtes dont le E/C est strictement inférieur à 0,5.

Afin d'identifier les autres bandes caractéristiques, le spectre de l'échantillon Portland-0,6 a été superposé à ceux de ses hydrates constitutifs, C-S-H, ettringite et portlandite (Figure 40). La superposition des bandes d'absorption montre que le spectre de la pâte de ciment peut être décomposé en fonction de ses hydrates constitutifs. La bande la plus à gauche, à 3640 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation v(OH) des groupements hydroxyles de la portlandite. La large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} est attribuée à un ensemble de vibrations d'élongations correspondant à la présence d'eau au sein des C-S-H et de l'ettringite [Ramachandran, 1986]. Enfin, les bandes en-dessous de 1200 cm^{-1} sont attribuées à la présence de silicium ($v(SiO_4)$ à 940 cm^{-1}) et de soufre ($v(SO_4^{2-})$ à 1080 cm^{-1}) au sein des C-S-H et de l'ettringite respectivement [Ramachandran, 1986]. Une description plus détaillée de ces bandes est disponible dans le § 2.1.2.3.

L'évolution des spectres des pâtes de ciment Portland en fonction du rapport E/C montre une nette différence entre les échantillons Portland-0,2 et Portland-0,3 d'une part et les échantillons Portland-0,5 et Portland-0,6 de l'autre. Comme nous l'avions observé sur les pâtes de ciment Ciment Fondu®, ceci met en évidence le E/C critique, situé entre 0,3 et 0,5. N'ayant pas à notre disposition l'échantillon Portland-0,4, nous nous sommes basés sur le modèle de Powers et Brownyard pour estimer ce E/C critique [Powers, 1946]. Ce modèle permet de déterminer la quantité d'eau chimiquement liée pour un gramme de ciment complètement hydraté en fonction de sa composition massique en anhydres (équation 3):

$$\frac{E_{liée}}{C} = 0{,}187 \times w_{C_3S} + 0{,}158 \times w_{C_2S} + 0{,}665 \times w_{C_3A} + 0{,}213 \times w_{C_4AF} \qquad 3$$

Avec : w_{C_3S} = 60 %, w_{C_2S} = 20 %, w_{C_3A} = 0 % et w_{C_4AF} = 19 %, d'après le fournisseur (Tableau 5)

Nous obtenons une quantité de 0,18 g d'eau chimiquement liée par gramme de ciment hydraté. Par ailleurs, il faut considérer que l'équivalent de cette même quantité d'eau est adsorbée dans les pores des C-S-H [Powers, 1946]. Ainsi, le E/C théorique pour le ciment Portland étudié se situerait autour de 0,37, ce qui est bien dans la gamme attendue.

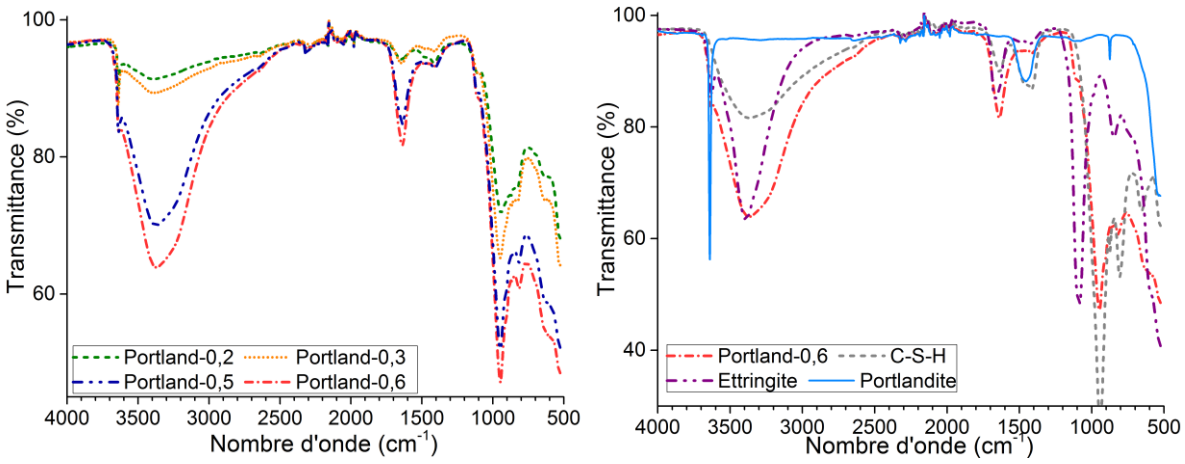


Figure 40 : Spectres infrarouge des pâtes de ciment Portland à différents rapports E/C (à gauche) et spectres infrarouge de l'échantillon Portland-0,6 et de ses hydrates constitutifs : C-S-H, ettringite et portlandite (à droite)

2.2.1.4 Détermination de la teneur en eau

L'évolution de la teneur en eau des pâtes de ciment Portland en fonction du rapport E/C a été suivie par analyse thermogravimétrique.

A titre d'exemple, l'évolution de la perte de masse relative en fonction de la température ainsi que sa dérivée en fonction en fonction du temps sont données en Figure 41 pour l'échantillon Portland-0,5. Le thermogramme présente deux endothermes. L'endotherme 1 correspond à la perte de masse jusqu'à 350 °C : elle comprend la décomposition de l'eau libre, la décomposition de l'eau contenue dans la structure des C-S-H et l'eau contenue dans l'ettringite (§ 2.2.2.3). L'endotherme 2 correspond à la perte de masse qui débute à 350 °C et se stabilise vers 580 °C, associé à la décomposition de la portlandite. Comme observé en diffraction de rayons X, il n'y a pas de perte de masse significative de la présence de carbonates de calcium (absence de décomposition autour de 800 °C). Le signal visible

en infrarouge associé à la bande des carbonates doit donc correspondre à la présence d'une très faible quantité de calcite.

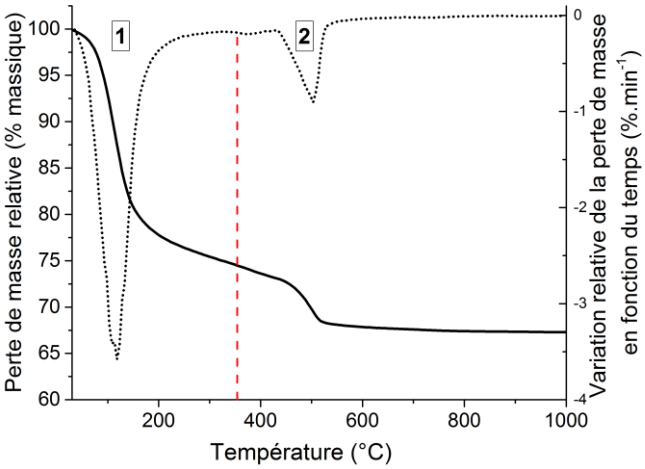


Figure 41 : Courbes ATG (en gras) et DTG (Differential Thermogravimetry) (en pointillé) obtenues pour l'échantillon Portland-0,5

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température de l'ensemble des échantillons de ciment Portland est donnée en Figure 42. Nous pouvons y voir l'évolution de la teneur en eau en fonction du rapport E/C. Ne connaissant pas la quantité de C-S-H présente au sein de la pâte, nous ne pouvons déterminer la teneur en eau libre des échantillons. Néanmoins, nous avons estimé le E/C théorique de ce ciment à 0,37 en utilisant le modèle de Powers et Brownyard [Powers, 1946]. Effectivement, les résultats d'ATG montrent que la perte de masse jusqu'à 200 °C des échantillons Portland-0,5 et Portland-0,6 est bien supérieure à celle des échantillons Portland-0,2 et Portland-0,3. Les échantillons Portland-0,5 et Portland-0,6 ont donc très certainement une quantité d'eau libre importante.

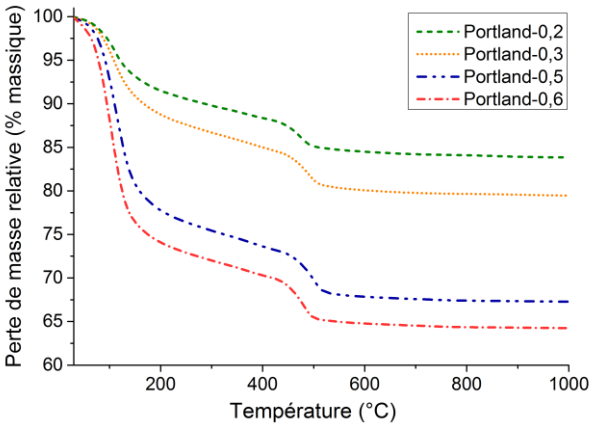


Figure 42 : Courbes ATG obtenues sur les pâtes de ciment Portland. Mise en évidence de l'évolution de la teneur en eau en fonction du rapport E/C utilisé lors de la formulation

2.2.2 Les hydrates : C-S-H, Portlandite et Ettringite

L'identification de phase réalisée sur les pâtes de ciment Portland montre que les phases hydratées en présence sont les C-S-H, la portlandite et l'ettringite. La même démarche de caractérisation que celle mise en œuvre pour les hydrates du ciment Ciment Fondu® a été appliquée à l'ensemble de ces hydrates.

2.2.2.1 Contrôle de la pureté – Validation des protocoles expérimentaux

La pureté des échantillons de portlandite et d'ettringite a été vérifiée par diffraction de rayons X et analyse Rietveld selon le protocole d'ajustement donné en annexe C.1. Pour les C-S-H, nous avons uniquement réalisé une identification de phase afin de valider la synthèse.

L'échantillon de portlandite est un échantillon commercial. La quantification de phase a été réalisée à l'aide des modèles structuraux de [Chaix-Pluchery, 1987] pour la portlandite et de [Maslen, 1995] pour la calcite. L'échantillon contient 84,7 % de portlandite et 15,3 % de calcite ($CaCO_3$). La présence de calcite provient de la carbonatation de l'échantillon.

Pour l'ettringite, le modèle structural de [Goetz-Neunhoeffer, 2006] a été utilisé. La quantification de phase montre que l'échantillon contient 100 % d'ettringite. Ceci valide le protocole de synthèse utilisé.

L'identification de phase des échantillons C-S-H-0,7 et C-S-H-1,4 valide les protocoles expérimentaux.

2.2.2.2 Caractérisation de la texture poreuse

Les conditions de dégazage utilisées lors des expériences d'adsorption/désorption d'azote sont les suivantes :

- portlandite : dégazage à 300 °C pendant 24 heures ;
- C-S-H-0,7 : dégazage à 40 °C pendant 12 jours ;
- C-S-H-1,4 : dégazage à 40 °C pendant 10 jours ;
- ettringite : dégazage à 40 °C pendant 10 jours.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont reportées en Figure 43. D'après la classification donnée par l'IUPAC (annexe C.3), il apparaît que la portlandite et l'ettringite sont des adsorbants non poreux (isotherme de type II) avec une surface spécifique inférieure à 10 m^2/g. Les échantillons de C-S-H-0,7 et C-S-H-1,4 sont des adsorbants macroporeux possédant des micropores (combinaison des isothermes de type I et II). Leur surface spécifique se situe autour de 150 et 140 m^2/g respectivement. Ils sont constitués à 20 % de micropores (c.-à-d. < 2 nm).

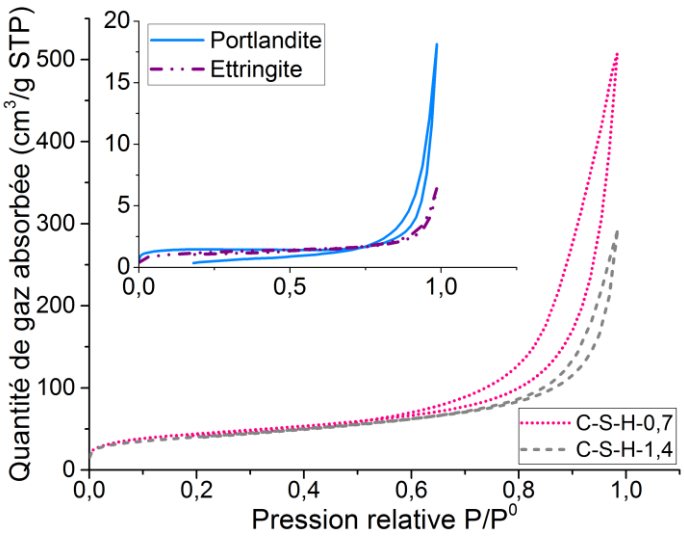


Figure 43 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des hydrates constitutifs du ciment Portland : C-S-H, portlandite et ettringite

2.2.2.3 Analyse des groupements hydroxyles

Les spectres infrarouge des échantillons de C-S-H, portlandite et ettringite, acquis pour l'ensemble des conditions de stockage étudiées, sont reportés en Figure 44. Les valeurs des principaux maxima d'absorption sont données dans le Tableau 12.

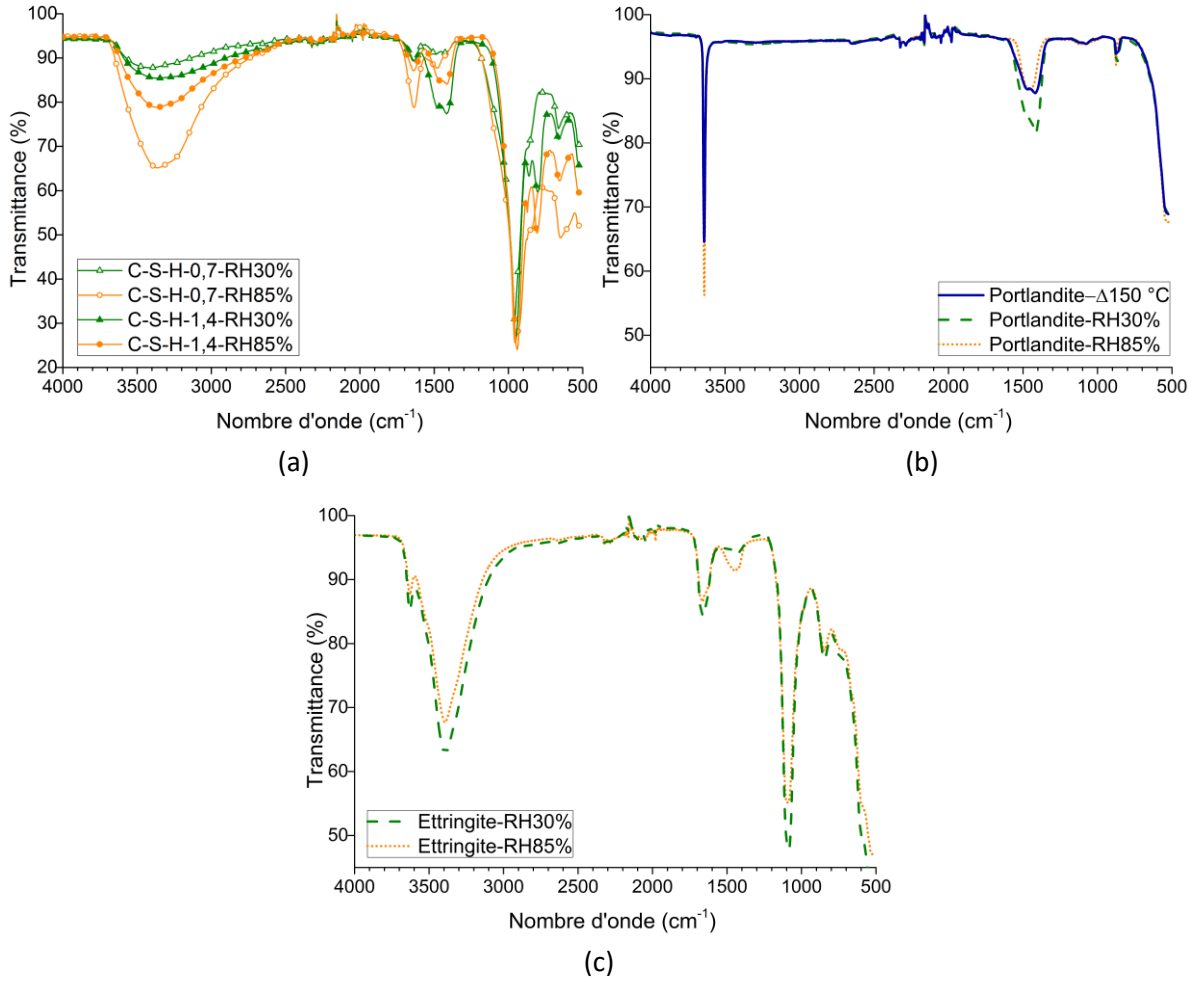


Figure 44 : Spectres infrarouge (a) du C-S-H-0,7, du C-S-H-1,4, (b) de la portlandite et (c) de l'ettringite. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles

Pour la portlandite, hormis les bandes à 1440 et 878 cm^{-1}, attribuées à la vibration d'élongation de CO_3^{2-}, seule une bande de vibration est observée à 3635 cm^{-1}. Celle-ci est attribuée à la vibration d'élongation v(OH) des groupements hydroxyles [Ramachandran, 1986]. D'autre part, il apparaît que l'hygrométrie n'impacte pas les interactions des groupements hydroxyles car les spectres sont superposables. De plus, aucune bande d'eau libre autour de 1640 cm^{-1} n'est observée.

Concernant le spectre infrarouge des C-S-H, premièrement, les bandes situées entre 800 et 1200 cm^{-1} nous donnent des informations sur les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons Si-O. Quel que soit le rapport CaO/SiO_2 des C-S-H étudiés, les spectres infrarouges présentent une bande centrée sur 940-960 cm^{-1}, caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison Si-O des tétraèdres SiO_4^{4-} partageant deux de ses oxygènes avec les atomes de silicium voisins (chapitre 1, § 2.1.1) [Yu, 1999]. L'intensité de la bande à 805 cm^{-1} augmente lorsque le rapport C/S augmente, confirmant une dépolymérisation du réseau des chaînes de silicates.

La large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} est attribuée à un ensemble de vibrations d'élongation de la liaison O-H [Yu, 1999]. La région à 3600 cm^{-1} est attribuée aux liaisons hydrogène des molécules d'eau de l'interfeuillet et la région autour de 3300 cm^{-1} correspond aux vibrations des molécules d'eau. Cette attribution explique la différence entre les bandes observées dans la région 3000 et 3600 cm^{-1}. En effet, nous constatons une augmentation de l'intensité centrée sur 3300 cm^{-1} (i) lorsque l'humidité de stockage augmente pour un même type de C-S-H (ii) lorsque le rapport C/S diminue, c'est-à-dire lorsque la distance interfeuillet augmente (chapitre 1, § 2.1.1). Ainsi, nous pouvons en déduire que l'humidité relative impacte fortement la quantité d'eau présente dans l'espace interfeuillet des C-S-H, et ce d'autant plus que le rapport C/S est petit. La distance interfeuillet variant en fonction du rapport C/S, le volume accessible aux molécules d'eau dans cet espace est différent entre le C-S-H-0,7 et le C-S-H-1,4. Aussi, la quantité d'eau présente étant plus importante dans le C-S-H-0,7, nous nous attendons à ce que sa production de gaz de radiolyse soit plus importante que celle du C-S-H-1,4.

La région inférieure à 1100 cm^{-1} du spectre infrarouge de l'ettringite est caractérisée par la présence de la bande de vibration du tétraèdre $[SO_4]^{2-}$ à 1080 cm^{-1} et de la bande de vibration de déformation des groupes O-H liés à un atome d'aluminium à 850 cm^{-1} [Gastaldi, 2009]. La large bande entre 3000 et 3750 cm-1 est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes O-H et des molécules d'eau [Gastaldi, 2009].

Tableau 12 : Bandes d'adsorption visibles par spectroscopie IR et leurs attributions, échantillons de portlandite, de C-S-H et d'ettringite

Portlandite			
v OH⁻		***v(CO_3^2)⁻***	
3635		1440	878
C-S-H			
v OH (liaison hydrogène)	***v OH(molécule d'eau)***	***v(SiO_4)⁻***	
3600	3300	940-960	805
Ettringite			
v OH (groupe hydroxyle et molécule d'eau)		***v(SO_4)$^{2-}$***	***δ OH (lié à un Al)***
3750 - 3000		1080	850

2.2.2.4 Détermination de la teneur en eau

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température des C-S-H, de la portlandite et de l'ettringite est reportée en Figure 45.

Pour les trois hydrates, la bande centrée sur 1440 cm^{-1}, attribuée à la vibration d'élongation de CO_3^{2-} et due à une carbonatation des échantillons, est visible [Ramachandran, 1986] [Trezza, 2001]. La bande autour de 1640 cm^{-1}, attribuée à la présence d'eau libre, est aussi visible pour les C-S-H et l'ettringite.

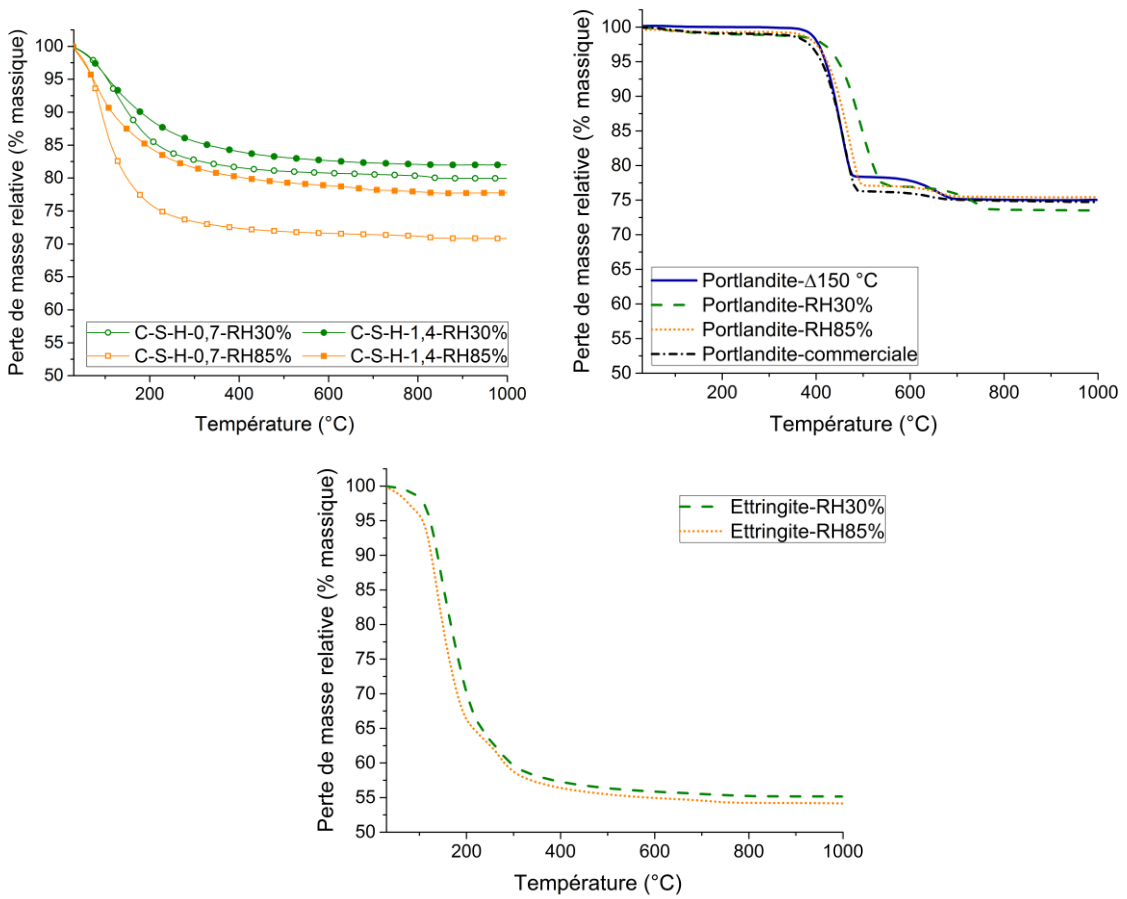


Figure 45 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les échantillons C-S-H-0,7, C-S-H-1,4, portlandite et ettringite. Impact des conditions de stockage sur la teneur en eau

La décomposition thermique des C-S-H montre que leur teneur en eau est fortement dépendante des conditions de stockage des échantillons. A conditions de stockage identiques, la teneur en eau des C-S-H-0,7 est supérieure à celle des C-S-H-1,4. Ceci peut s'expliquer par une distance interfeuillet plus grande dans un C-S-H-0,7 que dans un C-S-H-1,4 [Klur, 1998]. L'eau de l'humidité ambiante s'est donc probablement introduite dans cet interfeuillet. La différence de teneur en eau observée devrait se traduire par une quantité d'hydrogène produite sous irradiation plus importante pour le C-S-H-0,7.

Les courbes ATG de la portlandite montrent que seul l'échantillon chauffé à 150 °C présente un palier jusqu'à 350 °C, température de début de décomposition. Stockée sous atmosphère humide, une légère perte de masse est observée avant 350 °C (de l'ordre de 1 %), de l'eau s'est donc adsorbée à sa surface. A noter que cette eau adsorbée n'avait pas été détectée par spectroscopie infrarouge (absence de bande à 1640 cm^{-1}). Une légère carbonatation des échantillons est aussi observée, de l'ordre de 2 à 3 % massique.

L'ettringite se décompose en 5 étapes selon le processus décrit dans le Tableau 13. Les molécules d'eau situées dans les canaux sont décomposées en premier. Entre 30 et 85 %, la teneur en humidité ne semble avoir que peu d'influence sur la teneur en eau des échantillons. Une légère perte de masse supplémentaire en-dessous de 100 °C est observable à 85 % d'humidité relative ; attribuée à de l'eau adsorbée.

Tableau 13 : Processus de déshydratation de l'ettringite [Shimada, 2001] [Skoblinskaya and Krasilnikov, 1975]

Teneur en eau	32 H_2O →	30 H_2O →	18 H_2O →	12 H_2O →	6 H_2O →	0 H_2O
Température de décomposition	25 °C →	60 °C →	70 °C →	100 °C →	120 °C →	400 °C
Nombre de molécules d'eau enlevé	0	2	12	6	6	6
Localisation dans la structure	/	H_2O dans les canaux	H_2O coordonnés aux Ca	H_2O coordonnés aux Ca	H_2O coordonnés aux Ca	OH^- liés aux polyèdres de Ca et Al

Parmi ces trois hydrates, seule la portlandite pourra subir un traitement thermique jusqu'à 150 °C avant irradiation.

2.3 Caractérisation du ciment phospho-magnésien

Le ciment phospho-magnésien a l'avantage d'être constitué d'un seul hydrate, qui plus est, cristallin : la K-struvite. En ce qui concerne la production de gaz sous irradiation, la comparaison pâte/hydrate devrait donc être facilitée.

2.3.1 Pâte de ciment

2.3.1.1 Détermination et quantification de la composition de la pâte

L'analyse par diffraction de rayons X de la pâte de ciment phospho-magnésien montre qu'elle est majoritairement constituée de K-struvite, phase principale de ce type de ciment (Figure 46). Des résidus de MgO sont également détectés ainsi que du quartz et de la mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$), provenant des cendres volantes.

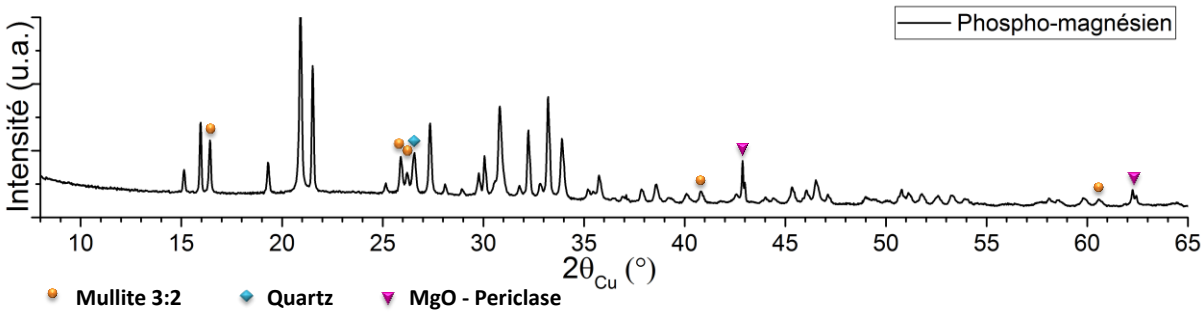


Figure 46 : Identification par diffraction de rayons X des phases en présence au sein de la pâte de ciment phospho-magnésien. Les pics non identifiés correspondent à la K-struvite, phase principale de ce type de ciment.

La quantification de la pâte a été réalisée par méthode de Rietveld selon le protocole d'ajustement donné en annexe C.1. La pâte de ciment phospho-magnésien est composée de 78,5 % de K-struvite, 3,9 % de MgO, 5,9 % de quartz et 11,7 % de mullite (3:2). Les modèles structuraux utilisés sont ceux proposés par [Mathew, 1979] pour la K-struvite, [Sasaki, 1979] pour le MgO, [Antao, 2008] pour le quartz et [Angel, 1986] pour la mullite.

2.3.1.2 Etude du réseau poreux

La distribution en taille des pores de la pâte de ciment phospho-magnésien mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure est donnée en Figure 47. Celle-ci apparaît très étendue, de

quelques nanomètres au micromètre. Comme les pâtes de ciment précédentes, la distribution en taille de pores est multimodale.

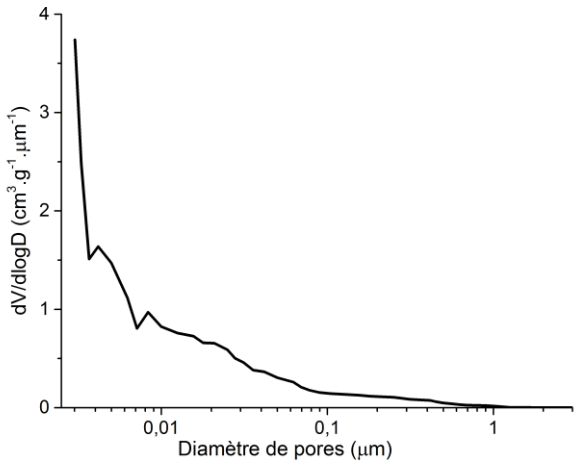


Figure 47 : Distribution en taille de pores obtenue par intrusion de mercure sur la pâte de ciment phospho-magnésien

2.3.1.3 Analyse des groupements hydroxyles

Afin d'identifier les bandes caractéristiques, le spectre de l'échantillon de ciment phospho-magnésien a été superposé à celui de la K-struvite (Figure 48). Au vu de la bonne adéquation obtenue, l'attribution des bandes caractéristiques de l'échantillon de ciment sera celle correspondant à la K-struvite (décrite au § 2.3.2.3). L'ajout de cendres volantes et d'acide borique lors de la formulation du matériau ne semble pas avoir d'impact quant aux groupements hydroxyles mis en jeu et leurs interactions.

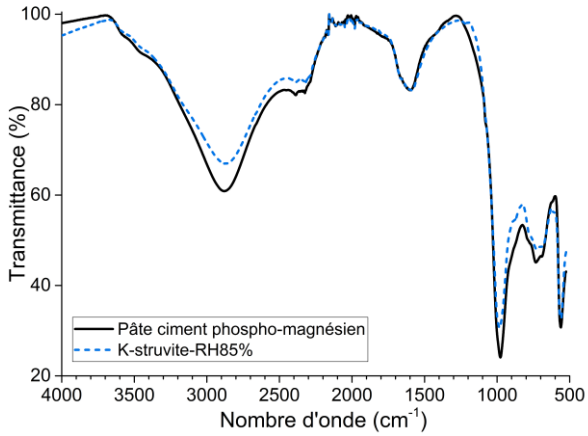


Figure 48 : Spectres infrarouge de la pâte de ciment phospho-magnésien et de son hydrate constitutif : la K-struvite

2.3.1.4 Détermination de la teneur en eau

La décomposition thermique de la pâte de ciment phospho-magnésien étudiée s'effectue en une perte de masse continue jusqu'à 200 °C. L'allure de la courbe dépend du flux de température choisi lors de l'analyse ; ici, il est de 10 $K.min^{-1}$. L'allure de la courbe correspond à celle de la K-struvite reportée dans la littérature [Zhang, 2013]. Ceci confirme la présence de ce seul hydrate au sein de la pâte. La perte de masse totale mesurée est de 23,3 %.

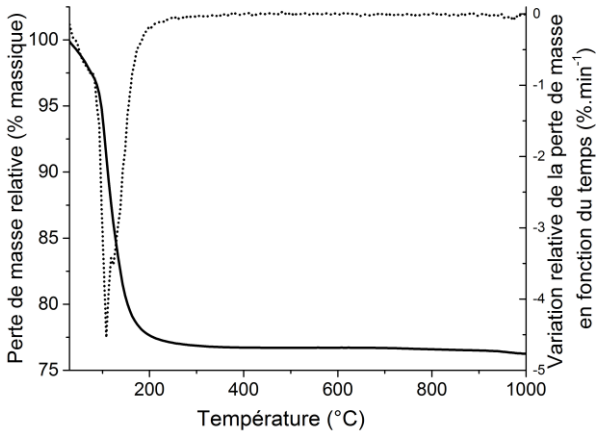


Figure 49 : Courbes ATG (en gras) et DTG (Differential Thermogravimetry) (en pointillé) obtenues pour l'échantillon de pâte de ciment phospho-magnésien

2.3.2 L' hydrate : la K-struvite

2.3.2.1 Contrôle de la pureté – Validation du protocole expérimental

La pureté de l'échantillon de K-struvite a été vérifiée par diffraction de rayons X et analyse Rietveld selon le protocole d'ajustement donné en annexe C.1. La quantification de phase a été réalisée à l'aide des modèles structuraux de [Mathew, 1979] pour la K-struvite et de [Sasaki, 1979] pour le MgO. L'échantillon est constitué de 97,5 % de K-struvite et de 2,5 % de MgO.

2.3.2.2 Caractérisation de la texture poreuse

Avant de réaliser la mesure d'adsorption/désorption d'azote, l'échantillon de K-struvite subit un dégazage à 40 °C pendant 83 heures.

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de la K-struvite est plus complexe que celle des autres hydrates (Figure 50) ; elle résulte probablement d'une combinaison de plusieurs types d'isothermes, son identification est donc plus délicate. Nous avons alors préféré raisonner sur la distribution en taille de pores, représentée en Figure 50.

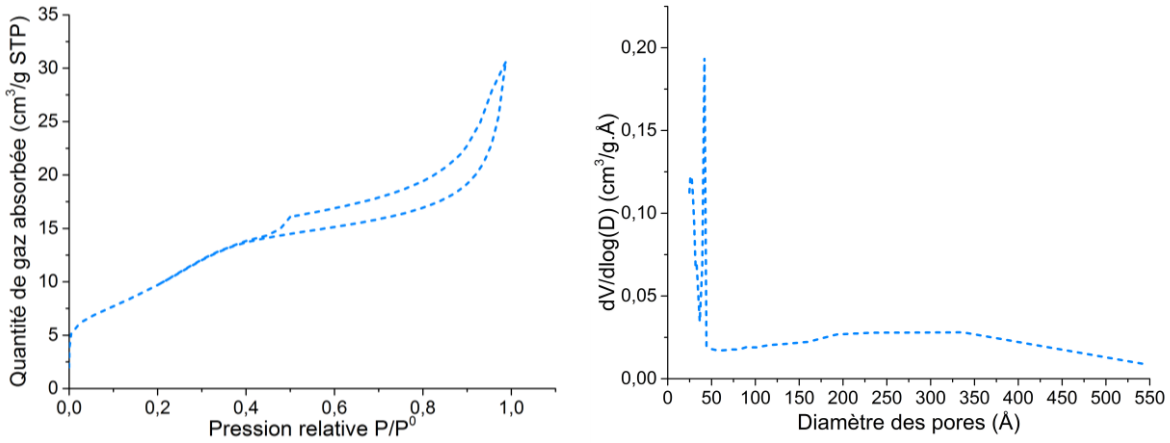


Figure 50 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (à gauche) et distribution en taille de pores (à droite) de la K-struvite, hydrate constitutif du ciment phospho-magnésien

Il apparaît que la K-struvite possède une distribution en taille de pores dans le domaine des mésopores, c'est-à-dire dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm ; plus précisément, la distribution est centrée sur 4,2 nm. Nous apercevons également une seconde distribution en-dessous de 3 nm, limite en-dessous de laquelle l'adsorption/désorption d'azote ne permet pas de descendre. Cet hydrate est donc probablement aussi constitué de micropores (c-à-d < à 2 nm). La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 38 m^2/g.

2.3.2.3 Analyse des groupements hydroxyles

Pour rappel, la K-struvite ($MgKPO_4.6H_2O$) est constituée de tétraèdres PO_4^{3-}, d'octaèdres $Mg(H_2O)_6^{2+}$ et d'ions K+ connectés par des liaisons hydrogènes [Mathew, 1979]. Son spectre infrarouge met en évidence trois familles de bandes de vibrations [Chauhan, 2011] :

(i) celles dues à l'eau de cristallisation ;
(ii) celles dues aux groupements PO_4 ($\nu(PO_4)$ autour de 980 et 558 cm^{-1}) ;
(iii) celles dues à la liaison Mg-O (690 cm^{-1}).

L'attribution des bandes d'absorption dues à l'eau de cristallisation est donnée dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Fréquences des bandes d'absorption de l'eau de cristallisation contenue dans la K-struvite

	Fréquences des bandes d'absorptions observées par Chauhan [Chauhan, 2011]	**Fréquences des bandes d'absorptions observées au cours de ce travail**
Vibration d'élongation	3277, 3390, 3522	2872
Vibration d'élongation de clusters d'H_2O	2375, 2480	2320, 2387
Vibrations de déformation	1656, 1704	1584, 1668
Vibration de balancement d'H_2O coordonné	894	872

Les spectres IR de la K-struvite sont reportés en Figure 51 pour l'ensemble des conditions de stockage étudiées.

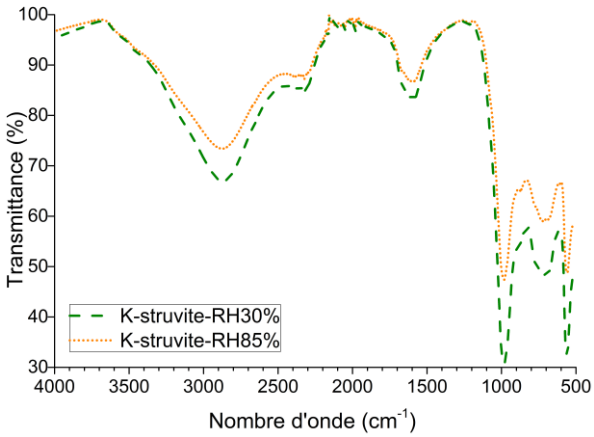


Figure 51 : Spectres infrarouge de la K-struvite stockée à 30 et 85 % d'humidité relative. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles

L'intensité du signal correspondant à la vibration d'élongation des molécules d'eau de cristallisation ne varie pas dans le sens attendu : elle diminue lorsque la teneur en humidité de l'environnement de stockage augmente. Une analyse de la teneur en eau par ATG montre qu'il y a un écart de + 2,5 % entre l'échantillon stocké à 85 % d'humidité et celui stocké à 30 % d'humidité (§ 2.3.2.4, Figure 52). Un problème lors de la mise en ampoule de ces échantillons est probablement à l'origine de cette explication. Nous y reviendrons lors de l'analyse de la production de gaz de radiolyse, chapitre 3, § 4.3.

2.3.2.4 Détermination de la teneur en eau

D'après la littérature, la déshydratation de la K-struvite dépend de la température et de la rampe de température utilisée lors de l'analyse, et elle se déshydrate en une étape [Zhang, 2013].

La décomposition thermique des échantillons analysés ici débute dès 100 °C, en une étape (Figure 52). Comme mentionné lors de l'analyse infrarouge, l'échantillon stocké sous 30 % d'humidité relative possède une perte de masse plus importante, égal à 43 %, que l'échantillon stocké sous 85 % d'humidité, égale à 41,5 %. A noter que la perte de masse théorique correspondant à la perte de 6 molécules d'eau est égale à 40,2 %. La perte de masse de nos échantillons est donc en accord avec cette valeur théorique, une couche d'eau s'étant probablement adsorbée à la surface de la K-struvite.

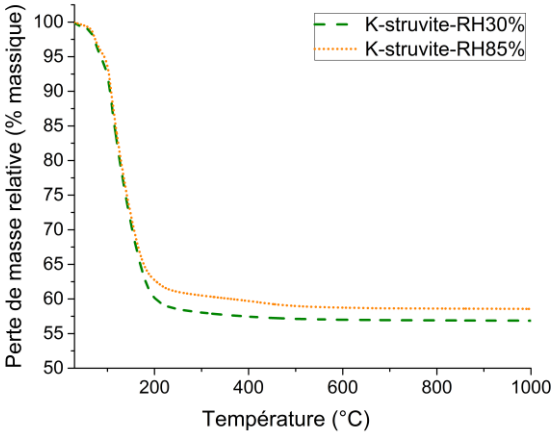


Figure 52 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température de la K-struvite. Impact des conditions de stockage sur la teneur en eau

2.4 Caractérisation de la brucite ($Mg(OH_2)$)

La brucite est étudiée au cours de cette thèse à titre comparatif avec la portlandite car ces deux hydrates possèdent la même structure cristallographique. Tout au long de ce paragraphe ces deux composés seront donc comparés afin d'identifier leurs différences et leurs similitudes.

L'échantillon de brucite est un échantillon commercial. La quantification par diffraction de rayons X (Rietveld) montre que l'échantillon contient 99,3 % de brucite et 0,7 % de MgO. Les modèles utilisés sont ceux proposés par [Catti, 1995] pour la brucite et [Sasaki, 1979] pour le MgO.

2.4.1 Caractérisation de la texture poreuse

Avant de réaliser la mesure de porosité par adsorption/désorption d'azote, la brucite a subi un dégazage à 300 °C pendant 4 heures.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la brucite et de la portlandite sont reportées en Figure 53. D'après la classification donnée par l'IUPAC (annexe C.3), il apparaît que la brucite est un adsorbant microporeux caractérisé par une adsorption multimoléculaire (combinaison des isothermes de type I et II). La distribution en taille de pores confirme cette observation : elle met en évidence une mésoporosité, comprise entre 5 et 17 nm, et semble majoritairement se situer en-dessous de 3 nm (limite observable par cette technique).

La surface spécifique de la brucite déterminée par la méthode BET est égale à 215 m^2/g. Pour rappel, la portlandite est un adsorbant non poreux avec une surface spécifique inférieure à 10 m^2/g.

La texture de ces deux hydrates est donc très différente.

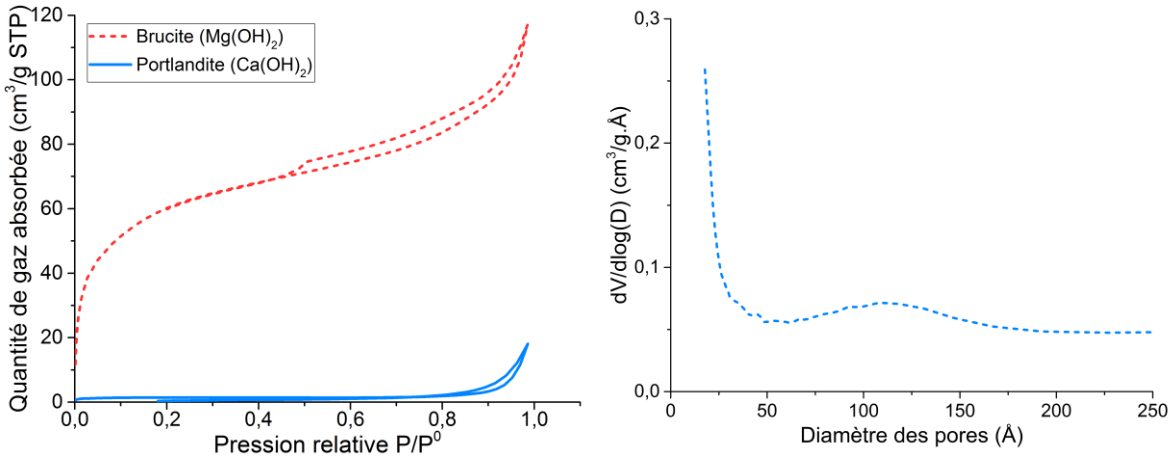


Figure 53 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la brucite et de la portlandite (gauche) et distribution en taille de pores de la brucite (à droite)

2.4.2 Analyse des groupements hydroxyles

Le spectre infrarouge de la brucite présente une bande de vibration d'élongation ν(OH) des groupements hydroxyles fine et intense, observée à 3687 cm^{-1} (Figure 54) [Kruger, 1989]. Il semble que l'hygrométrie n'impacte pas les interactions des groupements hydroxyles car les spectres sont superposables quelle que soit l'humidité de stockage. De plus, aucune bande d'eau libre autour de 1640 cm^{-1} n'est observée.

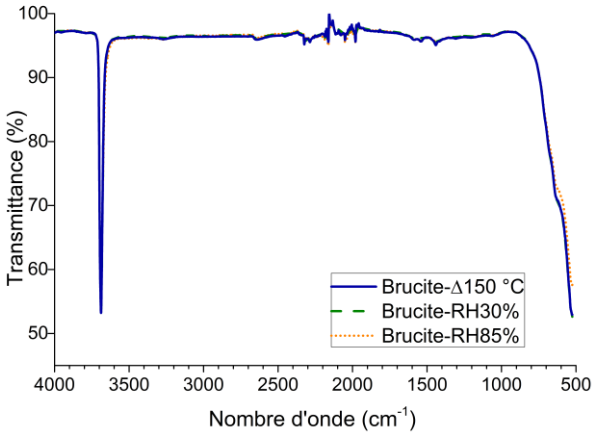


Figure 54 : Spectres infrarouge de la brucite chauffée à 150 °C, stockée à 30 et 85 % d'humidité relative. Mise en évidence de l'influence des conditions de stockage sur les groupements hydroxyles

Il est intéressant de comparer le domaine de vibration d'élongation des groupements hydroxyles (au-dessus de 3200 cm^{-1}) de la brucite et de la portlandite (Figure 55). Un décalage du pic vers les bas nombres d'onde est observé pour la portlandite. Ceci est en accord avec les observations de Brindley et Kao qui couplent la diminution de ν(O-H) à l'augmentation de la masse du cation présent dans la structure [Brindley, 1984]. De plus, ils concluent que ν(O-H) diminue lorsque la distance interfeuillet diminue, ce qui est bien le cas pour la brucite et la portlandite (distance interfeuillet = 2,689 Å et 2,616 Å respectivement [Desgranges, 1996]).

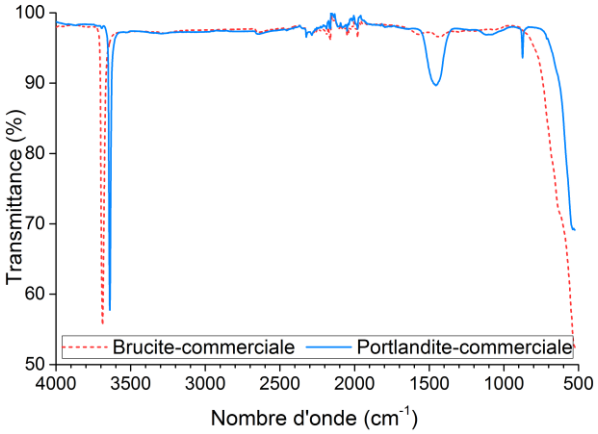


Figure 55 : Comparaison des spectres infrarouge des échantillons commerciaux de brucite et de portlandite

2.4.3 Détermination de la teneur en eau

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la brucite est reportée en Figure 56. Elle se décompose en une seule étape à partir de 250 °C. L'hygrométrie ne semble avoir que peut d'influence sur la teneur en eau des échantillons. Une perte de masse de l'ordre de 0,5 % est observée en-dessous de 250 °C pour l'échantillon stocké sous 85 % d'humidité relative.

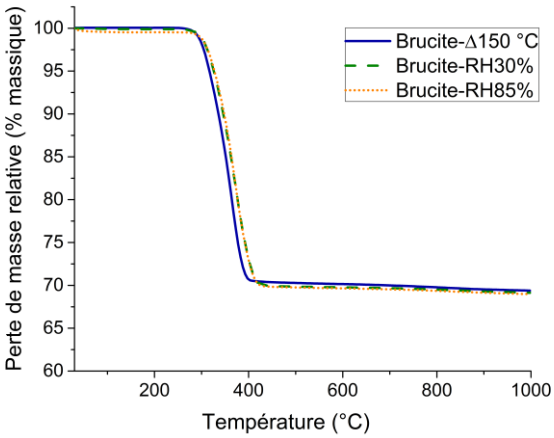


Figure 56 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour la brucite : impact des conditions de stockage sur la teneur en eau

Les courbes ATG de la portlandite et de la brucite sont similaires : les composés se décomposent en une perte de masse unique. Leur stockage sous atmosphère humide permet aux molécules d'eau de s'adsorber à leur surface. On s'attend donc à un comportement similaire de ces deux composés sous irradiation.

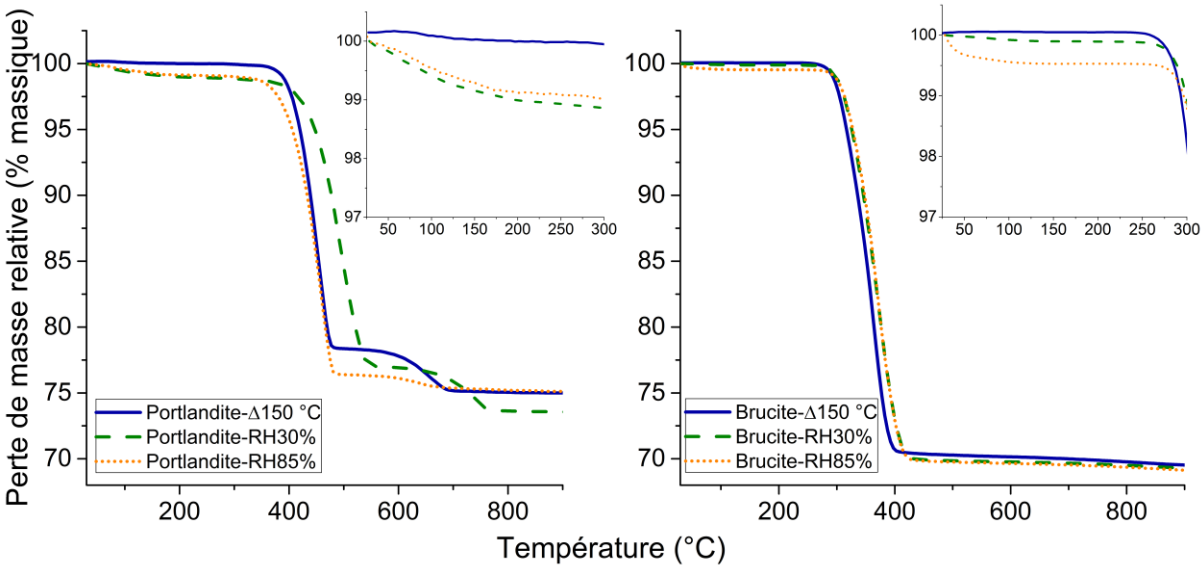


Figure 57: Comparaison de la décomposition thermique de la portlandite et de la brucite en fonction de l'humidité relative de stockage

3 Conclusions du chapitre 2

A la vue de la complexité des matrices cimentaires silicocalcique, alumineuse et phospho-magnésienne, il a été choisi d'utiliser une double approche en travaillant à la fois sur pâte de ciment et sur phases modèles, c'est-à-dire sur les hydrates constitutifs des matériaux cimentaires synthétisés indépendamment.

Un ensemble varié de techniques de caractérisation a été utilisé sur l'ensemble des matériaux étudiés : diffraction de rayons X, porosimétrie par intrusion de mercure, adsorption/désorption d'azote, analyse thermogravimétrique et spectroscopie infrarouge.

La caractérisation des pâtes de ciment montre que chaque type de ciment est constitué d'hydrates différents. Aussi, si les phases en présence sont différentes, la porosité, l'interaction des groupements hydroxyles et la teneur en eau vont être différentes en fonction de la matrice considérée. Néanmoins, quelques similitudes peuvent être observées. Nous nous proposons ci-dessous de reporter ces similitudes et différences. Pour faciliter les comparaisons, l'ensemble des résultats de caractérisations sont reportés dans les Tableau 15 et Tableau 16.

La porosité des pâtes de ciment Portland et de ciment Ciment Fondu® semble dépendre du rapport E/C. Pour le ciment phospho-magnésien, la littérature montre qu'elle dépend aussi d'un grand nombre d'autres facteurs comme le rapport MgO/acide, le type d'acide, la nature du MgO, la présence de cendres volantes [Le Rouzic, 2014]. De façon générale, nous pouvons dire que la porosité de ces trois types de ciment est multimodale.

Concernant les interactions des groupements hydroxyles, toutes les pâtes de ciment présentent une large bande dans la région 2000 - 3700 cm^{-1}. Ceci est caractéristique de la présence de molécules d'eau, sous forme d'eau libre, d'eau de cristallisation ou de groupements hydroxyles. Cette bande débute dès 2100 cm^{-1} dans la pâte de ciment phospho-magnésien contre 2500 et 2600 cm^{-1} dans les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu® respectivement. Or, plus la fréquence de vibration d'un groupement hydroxyle est élevée, plus les liaisons hydrogènes avec les oxygènes voisins, si elles existent, sont faibles [Nakamoto, 1955]. Il sera intéressant de rediscuter de ce point en présence des résultats de radiolyse. Par ailleurs, nous noterons que l'intensité des bandes de vibrations est fortement dépendante du rapport E/C pour les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu®. Ceci peut s'expliquer par la présence d'eau libre résiduelle au sein des pores capillaires à E/C supérieur au E/C critique.

Enfin, la teneur en eau des pâtes est directement liée à la composition en hydrates. Aucune similitude ne peut être constatée.

Ces observations sont corroborées par les caractérisations réalisées sur phases modèles. Ainsi nous pouvons voir que la texture poreuse dépend du type d'hydrate, tout comme la nature de l'eau mise en jeu dans la structure. Aussi, si la nature de l'eau engagée dans les hydrates est différente, *in fine*, les interactions entre les groupements hydroxyles seront différentes.

Finalement l'ensemble de ces techniques de caractérisations nous a permis de mettre en évidence les ressemblances et les différences entre les matériaux dans le but de les relier par la suite aux effets d'irradiation observés. Si des rendements de radiolyse différents sont observés on peut alors

supposer que la nature de la matrice influe sur la production d'hydrogène sous irradiation et qu'ainsi, cette production d'H_2 n'est pas uniquement due à l'eau libre.

Tableau 15 : Récapitulatif des résultats de caractérisation des pâtes de ciment Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien

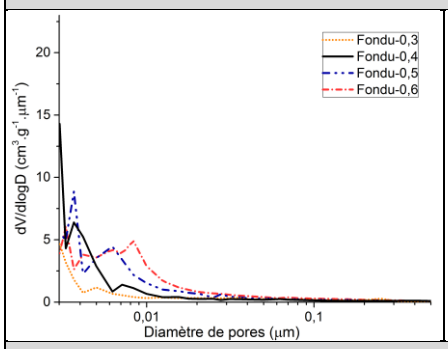
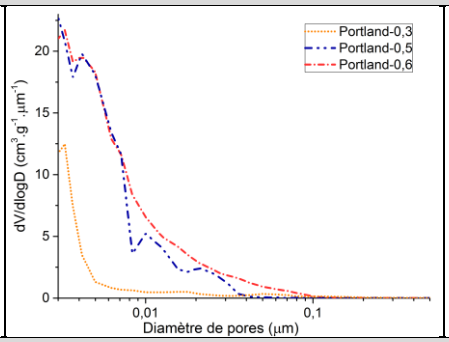
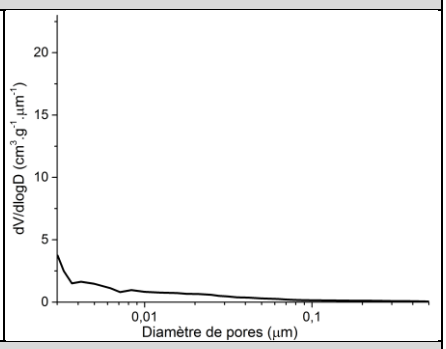
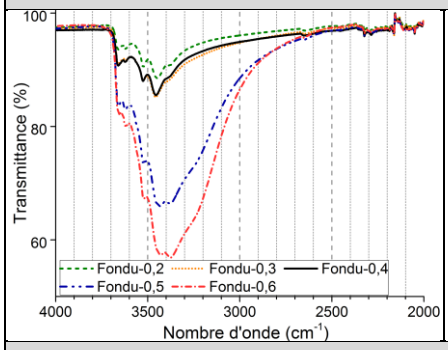
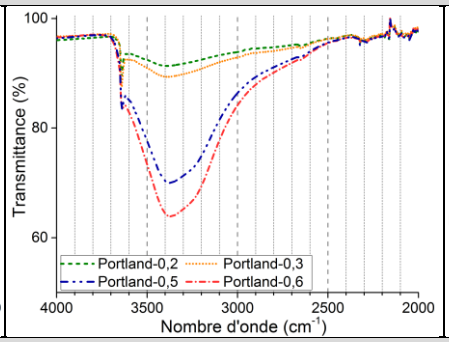
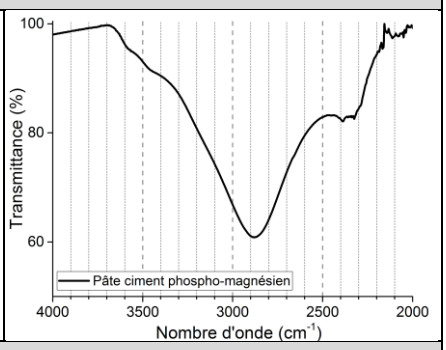
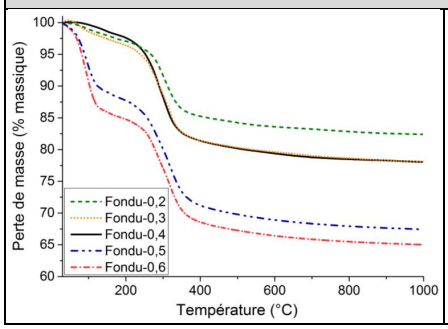
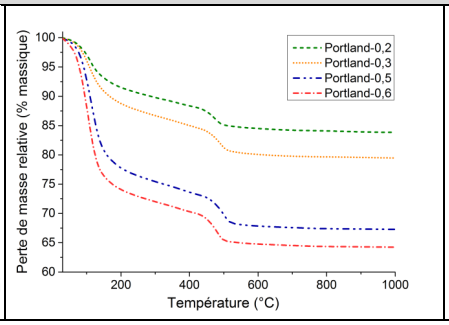
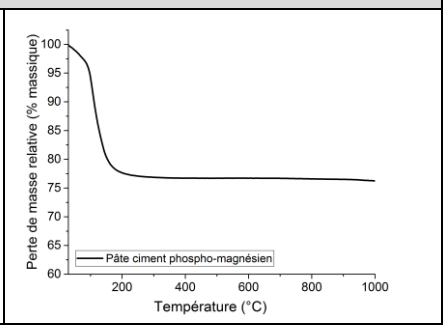
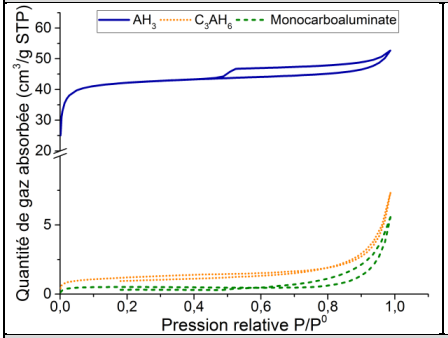
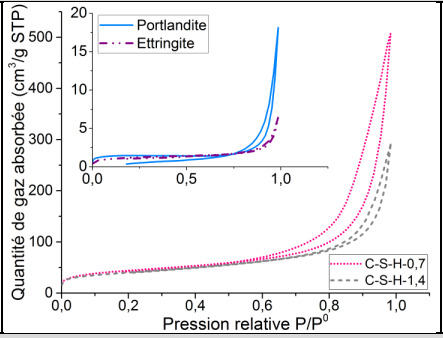
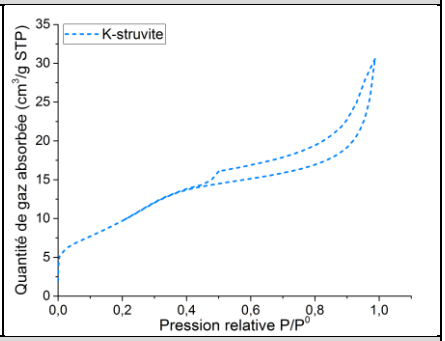
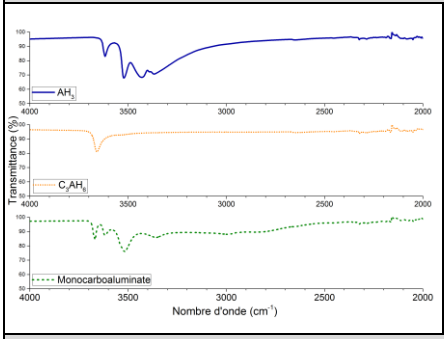
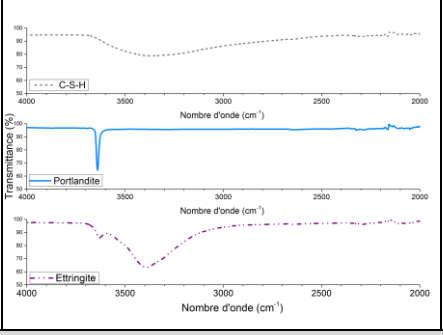
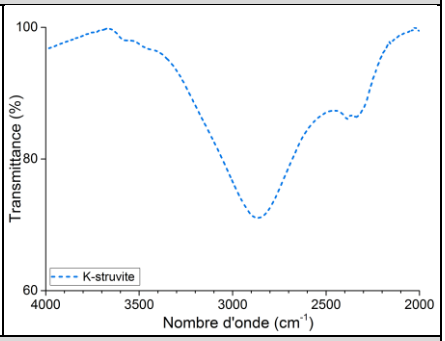
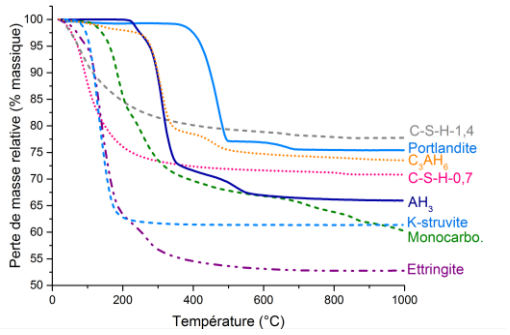
Pâte de ciment Ciment Fondu®	**Pâte de ciment Portland**	**Pâte de ciment phospho-magnésien**
Composition		
Gibbsite (AH_3) Katoite (C_3AH_6) Monocarboaluminate	C-S-H Portlandite (CH) Ettringite	K-struvite
Porosité		
		
Interaction des groupements hydroxyles		
		
Teneur en eau		
		

Tableau 16 : Récapitulatif des résultats de caractérisation des phases modèles

Hydrates du ciment Ciment Fondu®	**Hydrates du ciment Portland**	**Hydrates du ciment phospho-magnésien**
Gibbsite (AH3) Katoite (C3AH6) Monocarboaluminate	C-S-H Portlandite (CH) Ettringite	K-struvite
Porosité		
		
Interaction des groupements hydroxyles		
		
Teneur en eau (RH = 85 %)		
		

4 Références bibliographiques

Angel, R. J. and Prewitt, C. T., (1986), "Crvstal structure of mullite: a re-examination of the average structure", *American Mineralogist*, 71, p. 1476-1482.

Antao, S. M., Hassan, I., Wang, J., Lee, P. L., and Toby, B. H., (2008), "State-of-the-art high resolution powder X-Ray diffraction (HRPXRD) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite", *The Canadian Mineralogist*, 46, p. 1501-1509.

Bensted, J. and Varma, S. P., (1974), "Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 3-hydration of Portland cement and its constituents", *Cement Technology*, 5 (5), p. 440-450.

Brindley, G. and Kao, C.-C., (1984), "Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides", *Physics and Chemistry of Minerals*, 10 (4), p. 187-191.

Brown, J. F., Clark, D., and Elliott, W. W., (1953), "13. The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (0), p. 84-88.

Carlson, E. T. and Berman, H. A., (1960), "Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 64A (4), p. 333-341.

Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., and Pavese, A., (1995), "Static Compression and H Disorder in Brucite, $Mg(OH)_2$, to 11 GPa: a Powder Neutron Diffraction Study", *Physics and Chemistry of Minerals*, 22 (3), p. 200-206.

Chaix-Pluchery, O., Pannetier, J., Bouillot, J., and Niepce, J. C., (1987), "Structural prereactional transformations in $Ca(OH)_2$", *Journal of Solid State Chemistry*, 67 (2), p. 225-234.

Chauhan, C. K., Vyas, P. M., and Joshi, M. J., (2011), "Growth and characterization of Struvite-K crystals", *Crystal Research and Technology*, 46 (2), p. 187-194.

Cohen-Addad, C., Ducros, P., and Bertaut, E. F., (1967), "Étude de la substitution du groupement SiO_4 par $(OH)_4$ dans les composés $Al_2Ca_3(OH)_{12}$ et $Al_2Ca_3(SiO_4)_{2,16}(OH)_{3,36}$ de type grenat", *Acta Crystallographica*, 23 (2), p. 220-230.

Colville, A. A. and Geller, S., (1971), "The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5", *Acta Crystallographica B*, 27, p. 2311-2315.

Cottin, B. and Reif, P., (1970), "Paramètres physiques régissant les propriétés mécaniques des pâtes pures de liants alumineux", *Revue des Matériaux de Construction*, 661, p. 293-305.

Courtial, M., de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Gasecki, G., and Signes-Frehel, M., (2003), "Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure", *Powder Diffraction*, 18 (1), p. 7-16.

de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Courtial, M., Gasecki, G., and Signes-Frehel, M., (2006), "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge", *Cement and Concrete Research*, 36 (1), p. 54-64.

Desgranges, L., Calvarin, G., and Chevrier, G., (1996), "Interlayer Interactions in $M(OH)_2$: A Neutron Diffraction Study of $Mg(OH)_2$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 52 (1), p. 82-86.

Diamond, S., (1971), "A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 1 (5), p. 531-545.

Diamond, S., (2000), "Review. Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, 30 (10), p. 1517-1525.

Dollase, W., (1986), "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model", *Journal of Applied Crystallography*, 19 (4), p. 267-272.

Frost, R. L., Kloprogge, J. T., Russell, S. C., and Szetu, J. L., (1999), "Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite", *Applied Spectroscopy*, 53 (4), p. 423-434.

Gabrovšek, R., Vuk, T., and Kaučič, V., (2008), "The preparation and thermal behavior of calcium monocarboaluminate", *Acta Chimica Slovenica*, 55 (4), p. 942-950.

Gastaldi, D., Canonico, F., and Boccaleri, E., (2009), "Ettringite and calcium sulfoaluminate cement: investigation of water content by near-infrared spectroscopy", *Journal of materials science*, 44 (21), p. 5788-5794.

Goetz-Neunhoeffer, F. and Neubauer, J., (2006), "Refined ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis", *Powder diffraction*, 21 (01), p. 4-11.

Jansen, D., Goetz-Neuhoeffer, F., Stabler, C., and Neubauer, J., (2011), "A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration", *Cement and Concrete Research*, 41, p. 602-608.

Kloprogge, J. T., Ruan, H. D., and Frost, R. L., (2002), "Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore", *Journal of Materials Science*, 37 (6), p. 1121-1129.

Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., and Nonat, A., (1998), "C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR" dans *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Pierre Colombet, Hélène Zanni, Arnd-Rüdiger Grimmer and Piero Sozzani, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p. 119-141.

Kolesov, B. A. and Geiger, C. A., (2005), "The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$: a low-temperature IR and Raman spectroscopic study", *American Mineralogist*, 90 (8-9), p. 1335-1341.

Kruger, M., Williams, Q., and Jeanloz, R., (1989), "Vibrational spectra of $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$ under pressure", *The Journal of Chemical Physics*, 91 (10), p. 5910-5915.

Lahalle, H., (2016), "Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens", PhD thesis, Bourgogne Franche-Comté.

Le Rouzic, M., (2014), "Étude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde de magnésium", PhD thesis, Paris Est.

Lodding, E., (1969), "The gibbsite dehydroxylation fork", *Thermal Analysis*, 2, p. 1239-1250.

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., and Scrivener, K., (2008), "Influence of limestone on the hydration of Portland cements", *Cement and Concrete Research*, 38 (6), p. 848-860.

Majumdar, A. J. and Roy, R., (1956), "The system $CaO-Al_2O_3-H_2O$", *Journal of the American Ceramic Society*, 39 (12), p. 434-442.

Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R., and Ishizawa, N., (1995), "Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III synchrotron X-ray studies of $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $MnCO_3$", *Acta Crystallographica B*, 51, p. 929-939.

Mathew, M. and Schroeder, L. W., (1979), "Crystal structure of a struvite analogue, $MgKPO_4$. $6H_2O$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35 (1), p. 11-13.

Mindess, S., Young, J. F., and Darwin, D., (2002), "Concrete", 2nd, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Mumme, W. G., Hill, R. J., Bushnell-Wye, G., and Segnit, E. R., (1995), "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 169 (1), p. 35-68.

Nakamoto, K., Margoshes, M., and Rundle, R., (1955), "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *Journal of the American Chemical Society*, 77 (24), p. 6480-6486.

O'Connor, B. H. and Raven, M. D., (1988), "Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures", *Powder Diffraction*, 3 (1), p. 2-6.

Passaglia, E. and Rinaldi, R., (1984), "Katoite, a new member of the $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$-$Ca_3Al_2(OH)_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals", *Bulletin de Minéralogie*, 107, p. 605-618.

Powers, T. C. and Brownyard, T. L., (1946), "Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste", Journal Proceedings, 9, 43, p. 101-132.

Ramachandran, V. S. and Zhang, C.-M., (1986), "Thermal analysis of the $3CaO.Al_2O_3$-$CaSO_4.2H_2O$-$CaCO_3$-H_2O system", *Thermochimica Acta*, 106, p. 273-282.

Rietveld, H., (1969), "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of applied Crystallography*, 2 (2), p. 65-71.

Russell, J. D., Parfitt, R. L., Fraser, A. R., and Farmer, V. C., (1974), "Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite", *Nature*, 248, p. 220-221.

Sasaki, S., Fujino, K., and Takeuchi, Y., (1979), "X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms", *Proceedings of the Japan Academy*, 55 (2), p. 43-48.

Shimada, Y. and Young, J. F., (2001), "Structural changes during thermal dehydration of ettringite", *Advances in cement research*, 13 (2), p. 77-81.

Skoblinskaya, N. N. and Krasilnikov, K. G., (1975), "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1", *Cement and Concrete Research*, 5 (4), p. 381-393.

Trezza, M. A. and Lavat, A. E., (2001), "Analysis of the system $3CaO.Al_2O_3$-$CaSO_4.2H_2O$-$CaCO_3$-H_2O by FT-IR spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, 31 (6), p. 869-872.

Verbeck, G. J. and Helmuth, R. H., (1968), "Structures and physical properties of cement paste", Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1, 3, p. 1-44.

Yu, P., Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F., and Cong, X., (1999), "Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3), p. 742-748.

Zhang, S., Shi, H.-S., Huang, S.-W., and Zhang, P., (2013), "Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111 (1), p. 35-40.

Préambule aux expériences d’irradiation

Nous nous intéressons ici à l'interaction rayonnement-matière de façon générale, sans considérer spécifiquement la nature de la particule.

➢ Préambule à l'interaction rayonnement-matière

Lorsque que le projectile (c.-à-d. le rayonnement incident) entre en interaction avec le matériau cible, il y a soit (i) conservation de l'énergie cinétique E_c du système projectile / cible, et la collision est alors dite élastique, (ii) soit non conservation de l'énergie cinétique, et la collision est alors dite inélastique. Le projectile perd de l'énergie tout au long de son parcours au sein de la matière ; sachant que le mécanisme de perte d'énergie varie le long du parcours dans la cible jusqu'à l'arrêt du projectile. Afin de quantifier cette perte d'énergie, la notion de Transfert d'Energie Linéique, TEL, est introduite. Le TEL est défini comme la perte d'énergie, dE, par unité de longueur, dx, parcourue dans le milieu traversé[7] [Balanzat, 1992]. On l'exprime sous forme de la somme de deux termes, la perte d'énergie cédée par collisions élastiques et celle cédée par collisions inélastiques (équation 4) :

$$\mathrm{TEL} = -\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right] = \left(-\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right]_{\text{élast.}}\right) + \left(-\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right]_{\text{inélast.}}\right) \qquad 4$$

Il s'exprime en $J.m^{-1}$, et plus couramment en $keV.\mu m^{-1}$. Dans le cas de particules non chargées (cas des γ), le TEL est associé aux particules secondaires éjectées : les électrons Compton.

La probabilité pour qu'un projectile d'énergie E transfère une énergie T à un des centres diffuseurs du matériau cible est appelée section efficace différentielle en énergie, notée $d\sigma(E_{projectile},T)$. En considérant une interaction à N centres diffuseurs indépendants, le TEL est alors obtenu en intégrant $N \cdot T \cdot d\sigma(E_{projectile},T)$ sur l'ensemble des énergies transférées possibles selon l'équation 5 :

$$\mathrm{TEL} = -\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right] = \mathrm{N}\int_0^{\mathrm{T_m}} \mathrm{T}.\,\mathrm{d}\sigma(\mathrm{E_{projectile}},\mathrm{T}) \qquad 5$$

Avec :

T_m : énergie maximale transférée

Le TEL permet de déterminer le parcours R du projectile dans le matériau cible, c'est-à-dire son pouvoir de pénétration (équation 6) :

$$R(E_{projectile}) = -\int_0^{E_{projectile}} \left[\frac{dE}{dx}\right]^{-1} .dE \qquad 6$$

Avec :

$E_{projectile}$: énergie du projectile

➢ Choix de la source

Les expériences d'irradiation à réaliser doivent être dimensionnées tout en étant représentatives des colis de déchets réels. La première étape consiste à déterminer la source d'irradiation que nous allons devoir utiliser. Pour cela, nous avons à notre disposition les spectres radiologiques des colis de déchets en fonction de leur date de production. Ces données sont intégrées au code de calcul RABBI

[7] le TEL varie considérablement d'un rayonnement à l'autre. Par exemple, il est de 92 keV/µm pour un α (émis par ^{238}Pu) de 5,3 MeV, et de 0,25 keV/µm pour un γ (^{60}Co, 1,33 MeV), soit un rapport de l'ordre de 370 entre les deux.

(RAdiolyse de Boues BItuminées[8] [Moncada, 2006]) qui permet d'estimer la puissance émise d'une famille de déchets au cours du temps (Figure 58). Ce code de calcul tient compte de la décroissance radioactive des radioéléments présents dans les colis et de leur filiation sur deux générations. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 58 pour une famille de déchets produits entre 1989 et 1994, ce sont les rayonnements β et γ qui émettent le plus de puissance jusqu'à 150 ans. Ces résultats sont similaires pour l'ensemble des déchets produits avant 1989 et après 1994. Par conséquent, seuls ces deux types de rayonnement seront considérés dans nos expériences d'irradiations. Pour cela, nous utiliserons l'irradiateur expérimental Gammatec (Steris, site de Marcoule) possédant une source ^{60}Co émettrice γ et un accélérateur d'électrons (plateforme SIRIUS du Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique).

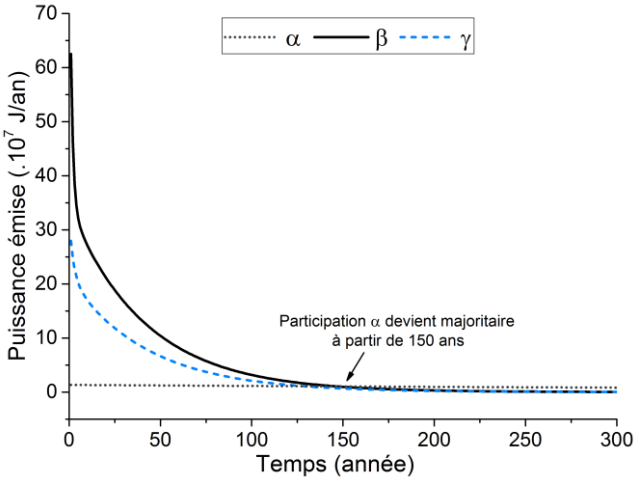


Figure 58 : Evolution de la puissance émise par l'ensemble des colis de déchets produits entre 1989 et 1994 en fonction du temps, calculée à partir des données radiologiques d'entrée et le code de calcul RABBI (10^7 J/an = 0,3 W)

Le code de calcul RABBI nous ayant permis de déterminer le choix de la source pour nos irradiations, la grandeur à considérer est la dose, définie comme la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de matière irradiée. Elle s'exprime en gray (Gy) : 1 Gy = 1 J/kg (voir chapitre 3, § 2.3 et § 7).

➢ Références bibliographiques

Balanzat, E. and Bouffard, S., (1992), "Basic phenomena of the particle-matter interaction" dans *Materials under Irradiation*, F. Rullier-Albenque A. Dunlop, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publ, p. 7-74.

Moncada, V., (2006), "Rapport interne", *CEA Marcoule, Direction de l'Energie Nucléaire, Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des Déchets*.

[8] Le code de calcul RABBI a été développé par le CEA pour estimer la quantité de dihydrogène produite par radiolyse dans les colis bitumineux.

Chapitre 3 : Etude de la production de gaz de matériaux cimentaires sous irradiation γ

Chapitre 3 : Etude de la production de gaz de matériaux cimentaires sous irradiation γ 91

1 Interaction photons γ/matière 95

- L'effet photoélectrique 95
- L'effet Compton 95
- L'effet de production de paires (e-, e+) 96

2 Etat de l'art : Transformations chimiques liées aux rayonnements - la radiolyse de l'eau ... 97

2.1 La radiolyse de l'eau 97
2.2 Quantification de la production de gaz – Notion de rendement radiolytique 98
2.3 Influence des paramètres d'irradiation sur la production de gaz de radiolyse 98
2.3.1 Influence de la nature et de l'énergie du rayonnement : influence du TEL 99
2.3.2 Influence de la dose et du débit de dose 99
2.4 Quelques données radiolytiques disponibles dans la littérature 100
2.4.1 Production de gaz induite par irradiation de matériaux cimentaires 100
2.4.2 Rendement radiolytiques en hydrogène de différents hydroxydes 100
2.5 Production de gaz de radiolyse : influence des paramètres du matériau 101
2.5.1 Influence du pH 101
2.5.2 Influence de l'interface solide / liquide 102
2.5.3 Influence de la porosité – effet de confinement 103
2.5.4 Influence du degré de saturation en eau et de l'hygrométrie, influence du rapport E/C 103
2.5.5 Cas des ciments : influence du type de matrice 104
2.6 Conclusions et problématique 105

3 Irradiations γ réalisées 106

3.1 Irradiation des pâtes cimentaires 106
3.2 Irradiation des hydrates 107

4 Production de gaz de matériaux cimentaires 109

4.1 Production de gaz du ciment Ciment Fondu® 109
4.1.1 $G(H_2)$ mesurés sur pâtes 109
4.1.2 $G(H_2)$ mesurés sur phases modèles : Gibbsite, Katoite et Monocarboaluminate de calcium .. 110
4.1.2.1 $G(H_2)$ mesurés sur échantillons « secs » 110
4.1.2.2 $G(H_2)$ mesurés sur échantillons stockés sous 30 et 85 % d'humidité relative 111

- Monocarboaluminate 112
- AH_3 112
- C_3AH_6 112

4.1.3 Comparaison des résultats obtenus sur pâtes et sur phases modèles 113
4.2 Production de gaz du ciment Portland 115
4.2.1 $G(H_2)$ mesurés sur pâtes 116
4.2.2 $G(H_2)$ mesurés sur phases modèles : C-S-H, Portlandite et Ettringite 116
4.2.2.1 Ettringite 117
4.2.2.2 Portlandite 118
4.2.2.3 C-S-H 118
4.2.3 Comparaison des résultats obtenus sur pâtes et sur phases modèles 119
4.3 Production de gaz du ciment phospho-magnésien 119
4.3.1 Rendements radiolytiques de la pâte et de l'hydrate 119
4.3.2 Comparaison des résultats obtenus sur pâte et hydrate 120

5 Comparaison de la production de gaz des différentes matrices cimentaires 121

5.1 Comparaison de la production de gaz mesurée sur pâtes de ciment 121
5.1.1 Comparaison directe des $G(H_2)$..... 121
5.1.2 Comparaison des $G(H_2)$ normalisés 122
5.1.2.1 Ciment Fondu® 123
5.1.2.2 Ciment Portland 123
5.1.3 Porosité : influence de la taille des pores 124
5.2 Discussion sur la production de gaz mesurée sur hydrates de synthèse 124
5.2.1 Comparaison directe des $G(H_2)$: influence de la nature de l'eau engagée 124
5.2.2 Comparaison des rendements lorsque le type d'eau est identique 125

6 Comparaison de deux hydrates isostructuraux : la portlandite et la brucite 126
6.1 Résultats expérimentaux..... 126
➢ Comparaison de nos résultats avec la littérature 127
➢ Comparaison des $G(H_2)$ normalisés 127
6.2 Discussion..... 128
6.2.1 Influence du cation 128
6.2.2 Influence de la surface spécifique 129
6.2.3 Influence des impuretés contenues dans l'échantillon 129

7 Application industrielle 131

8 Conclusions du chapitre 3 132

9 Références bibliographiques.....133

1 Interaction photons γ/matière

L'interaction des rayons γ avec la matière dépend de l'énergie des photons incidents, du type d'interaction (photons/électrons ou photons/noyaux) et du numéro atomique du milieu traversé (Figure 59). Trois processus peuvent avoir lieu : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et l'effet de production de paires.

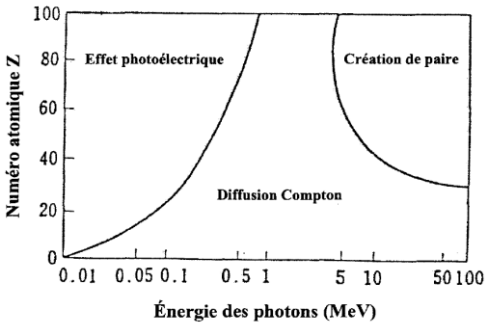


Figure 59 : Importance des différents effets en fonction du numéro atomique du milieu traversé et de l'énergie des photons

➢ L'effet photoélectrique

Lors de l'interaction rayonnement-matière, une partie de l'énergie du photon est cédée aux électrons liés de l'atome. Ceci provoque l'éjection d'un électron, dit photoélectron (Figure 60). Un électron d'une couche plus externe peut alors venir combler la lacune laissée par l'électron éjecté avec émission d'un photon dit de fluorescence ou d'un électron Auger.

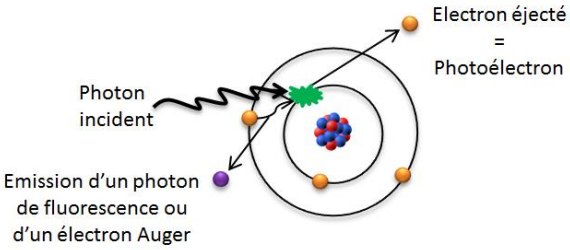


Figure 60 : Effet photoélectrique

➢ L'effet Compton

C'est la diffusion inélastique d'un photon par un électron libre ou faiblement lié (Figure 61). Le photon incident cède une partie de son énergie à un électron qui est éjecté dans une direction formant un angle ϕ par rapport au rayon incident. Le photon est quant à lui diffusé dans une direction θ par rapport au rayon incident.

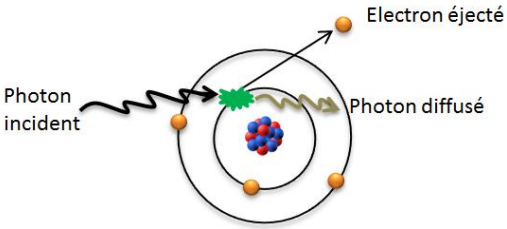


Figure 61 : Effet Compton

➢ L'effet de production de paires (e-, e+)

L'absorption complète d'un photon par un noyau atomique crée une paire électron-positron (Figure 62).

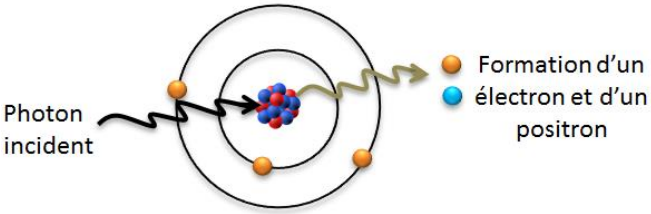


Figure 62 : Effet de production de paires électron-positron

Par conséquent, l'affaiblissement du faisceau de photons suite aux interactions avec les atomes du milieu traversé dépend de :

- l'épaisseur de l'écran percuté par les photons ;
- la nature et l'état physique (solide, liquide ou gaz) du milieu considéré ;
- l'énergie et le nombre de photons incidents.

La couche de demi-atténuation est alors définie comme l'épaisseur de matière dans laquelle la moitié des photons incidents a disparu. A titre d'exemple, les valeurs mesurées pour le plomb, le fer, l'eau et un béton ordinaire sont données dans le Tableau 17 :

Tableau 17 : Valeurs de couche de demi-atténuation pour différents matériaux pour des photons d'énergie de 1 MeV [Foos, 1994]

Couche de demi-atténuation (cm)			
Pb	***Fe***	***Eau***	***Béton ordinaire***
0,88	1,47	9,90	4,62

Maintenant que nous avons vu comment les photons γ interagissent avec la matière, intéressons-nous aux conséquences chimiques de cette interaction et notamment dans l'eau.

Peu après la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel en 1896, le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1902 par Giesel. Il constate que sous l'influence d'un sel de radium, la décomposition de l'eau conduit à un dégagement d'hydrogène et d'oxygène : c'est le phénomène de radiolyse. Ce phénomène se produit aussi lorsqu'un matériau cimentaire est soumis à un rayonnement ionisant.

Ce chapitre introduit le phénomène de radiolyse de l'eau. Il dresse ensuite un aperçu des paramètres influençant la production de gaz sous irradiation et des données de radiolyse disponible dans la littérature en rapport avec notre étude.
Finalement, les résultats de production de gaz de ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien sous irradiation γ sont présentés.

2 Etat de l'art : Transformations chimiques liées aux rayonnements - la radiolyse de l'eau

Par définition, la radiolyse traduit le phénomène de décomposition de substances chimiques obtenu par action de rayonnements ionisants.

2.1 La radiolyse de l'eau

Le mécanisme de la radiolyse de l'eau en milieu homogène est classiquement décrit en utilisant le modèle de diffusion[9]. Deux étapes sont distinguées [Allen, 1961] :

(i) une première étape, dite hétérogène ;
(ii) une seconde étape, dite homogène.

Cette première étape hétérogène est elle-même divisée en trois étapes :

(i) l'étape physique : elle a lieu à des temps inférieurs à 10^{-15} s après l'interaction. C'est l'étape primaire pendant laquelle il y a excitations et ionisations de molécules d'eau avec éjection d'électrons ayant une énergie suffisante pour générer d'autres excitations et ionisations de molécules d'eau voisines ;
(ii) l'étape physico-chimique : elle a lieu entre 10^{-15} et 10^{-12} s. C'est l'étape de thermalisation et de solvatation des électrons secondaires. H_2 et H_2O^* subissent des modifications chimiques générant les espèces radicalaires suivantes : $HO^\bullet$, H_3O^+ , HO^- , $H^\bullet$ et H_2 ;
(iii) l'étape de chimie hétérogène : elle a lieu entre 10^{-12} et 10^{-6} s. les fortes concentrations radicalaires dans les lobes d'ionisation génèrent des recombinaisons qui conduisent aussi à la formation de produits moléculaires comme H_2O_2.

Dans son ensemble, l'étape hétérogène du mécanisme de la radiolyse de l'eau peut être représentée de façon schématique selon la Figure 63.

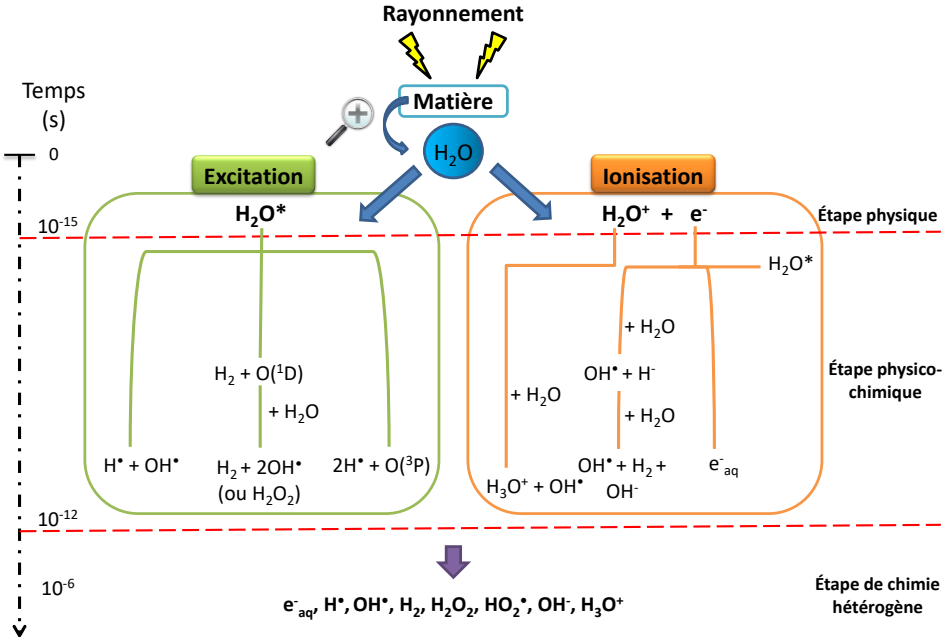


Figure 63 : Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau pendant phase hétérogène

[9] Il s'agit ici de la diffusion des espèces formées après interaction entre le rayonnement et la matière.

Les espèces produites lors de l'étape de chimie hétérogène vont pouvoir à leur tour réagir entre elles ou avec d'autres espèces présentes en solution : c'est l'étape de chimie homogène.

Finalement, les produits primaires de la radiolyse de l'eau sont les suivants :

$$H_2O \xrightarrow{rayonnement} e_{aq}^{-}, H^{\bullet}, OH^{\bullet}, H_2, H_2O_2, HO_2^{\bullet}, HO^{-}, H_3O^{+}$$

Le mécanisme de la radiolyse de l'eau qui vient d'être présenté est valable dans le cas de solutions homogènes. Or, le ciment ainsi que ses hydrates constituent un milieu hétérogène et confiné. Dans ces conditions particulières, le mécanisme de la radiolyse de l'eau peut être modifié et trois nouveaux phénomènes doivent être pris en compte :

(i) le transfert d'énergie de la matrice solide vers la phase liquide [Schatz, 1998] ;
(ii) l'interaction éventuelle des produits radicalaires et moléculaires aux interfaces solide / liquide [Nakashima, 1993] [Schatz, 1998] ;
(iii) l'effet de confinement dû à la porosité du matériau [Matar Briman, 2012].

Ces différents points seront abordés dans la partie 2.5 de ce chapitre.

2.2 Quantification de la production de gaz – Notion de rendement radiolytique

La notion de rendement radiolytique, G, apparaît en 1952 afin de relier les transformations chimiques induites à l'énergie cédée au milieu par le rayonnement. Par définition, le rendement radiolytique est la quantité d'espèces formées ou détruites par unité d'énergie déposée. Il s'exprime en mol/J, ou en molécules/100 eV, 1 molécule/100 eV = 1,036 10^{-7} mol/J.
G_x représente le rendement radiolytique primaire, c'est-à-dire la quantité de radicaux ou molécules primaires produits ou consommés par unité d'énergie déposée dans la solution avant l'étape de chimie homogène. On parle de « rendements radicalaires et moléculaires ». Ils dépendent notamment du transfert d'énergie linéique, du pH et du débit de dose.

Le rendement radiolytique en hydrogène moléculaire dépend de la réactivité des espèces radicalaires qui conduisent à sa formation. Dans le cas d'un rayonnement γ du ^{60}Co, le rendement primaire G_{H_2} , mesuré dans l'eau, est égal à 0,45 molécules/100 eV [Schwarz, 1954].

Par ailleurs, on note G(x) le rendement de l'espèce x mesuré expérimentalement à la fin du processus de radiolyse, c'est-à-dire après l'ensemble des réactions et recombinaisons de l'étape homogène. Ce rendement est appelé rendement radiolytique apparent. Au cours de ce travail, seuls des rendements apparents ont été mesurés.

2.3 Influence des paramètres d'irradiation sur la production de gaz de radiolyse

En préambule de ce chapitre nous avons vu les mécanismes d'interaction photon/matière. Nous verrons dans le chapitre 4 que les mécanismes d'interaction électron/matière sont différents. L'interaction rayonnement-matière dépend donc de la nature des éléments en interaction et de

l'énergie du rayonnement. Au cours d'une expérience d'irradiation, il est ainsi nécessaire de connaître le transfert d'énergie linéique, la dose et le débit de dose.

On définit également la dose absorbée comme la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de matière irradiée. Elle s'exprime en gray (Gy) : 1 Gy = 1 $J.kg^{-1}$. Le débit de dose, c'est-à-dire la dose délivrée par unité de temps, s'exprime en $Gy.s^{-1}$.

La littérature montre que le TEL, la dose et le débit de dose influencent la production de gaz sous irradiation [Allen, 1961] [Burns, 1981] [Farahani, 2014] [Kernbaum, 1909] [Rotureau, 2004] [Thomas, 1962].

2.3.1 Influence de la nature et de l'énergie du rayonnement : influence du TEL

Dès les premières études portant sur la radioactivité, Kernbaum met en évidence l'influence de la nature et de l'énergie du rayonnement au cours du processus de radiolyse [Kernbaum, 1909]. Il apparaît qu'en remplaçant une solution de sels de radium (émetteur α) par une source de rayons X, le dégagement gazeux n'est plus quantifiable [Kernbaum, 1909]. Ainsi, il met en évidence l'influence du transfert d'énergie linéique (TEL) sur la production de gaz. Le transfert d'énergie linéique traduit la densité des zones d'ionisations le long de la trajectoire du rayonnement. Lorsque le transfert d'énergie linéique du rayonnement est élevé (cas des α), la densité d'ionisation est importante. La probabilité de recombinaison des radicaux entre eux devient plus grande que celle de la diffusion de ces radicaux dans la masse de la solution. Par conséquent, le rendement en produits moléculaires (H_2, H_2O_2) augmente et les rendements radicalaires (e_{aq}^-, $H^\bullet$, $OH^\bullet$) diminuent [Burns, 1981], alors qu'ils augmentent pour les γ (TEL faible).

2.3.2 Influence de la dose et du débit de dose

L'influence du débit de dose sur le processus de radiolyse est comparable à celui du transfert d'énergie linéique. A fort débit de dose, les rendements radicalaires diminuent tandis que les rendements moléculaires augmentent [Allen, 1961] [LaVerne, 1987] [Thomas, 1962].

L'évolution de la production d'hydrogène en fonction de la dose montre que celle-ci augmente lorsque la dose augmente, et ce jusqu'à atteindre un palier de saturation dans certains matériaux (Figure 64) [Le Caer, 2005]. Nous voyons donc que le rendement radiolytique peut évoluer en fonction de la dose. A de fortes doses, le rendement a tendance à diminuer.

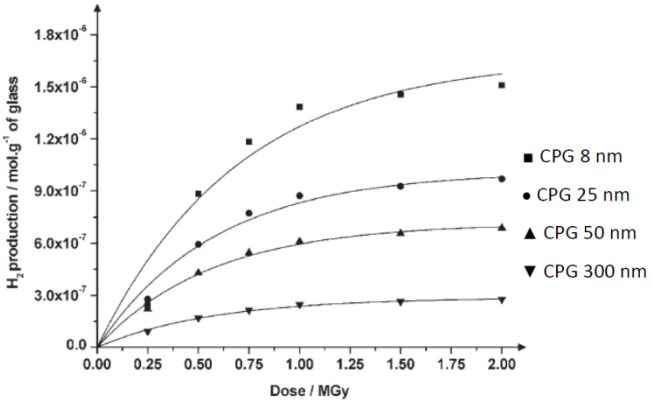


Figure 64 : Evolution de la production d'hydrogène (mol/g de verre) en fonction de la dose : mise en évidence de l'influence de la dose sur le rendement radiolytique de verres Vycor® à porosité contrôlée (Controlled Pored Glass) [Le Caer, 2005]. Le diamètre des pores varie de 8 à 300 nm.

2.4 Quelques données radiolytiques disponibles dans la littérature

La littérature reporte un grand nombre de données expérimentales qui sont parfois difficilement comparables du fait de la variabilité des conditions d'irradiations utilisées. En effet, la production de gaz d'un matériau hydraté dépend fortement des conditions d'irradiation, de par les phénomènes de radiolyse de l'eau. Ainsi, dans cette partie, nous nous attacherons à spécifier ces conditions afin de pouvoir comparer nos résultats par la suite.

2.4.1 Production de gaz induite par irradiation de matériaux cimentaires

La littérature reporte notamment les rendements radiolytiques en hydrogène de pâtes de ciments Portland (pures et additionnées) et de ciments alumineux riches en alumine avec ajouts de cendres [Bibler, 1980] [Möckel, 1982]. Les données sont récapitulées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Rendements radiolytiques en hydrogène de différentes pâtes de ciments

Matrice	Rapport E/C	Conditions d'irradiation	$G(H_2)$ mesuré (molécule/100 eV)	Référence
- 70 % ciment Portland - 30 % cendres	0,8	Interne, par ajout de $^{238}PuO_2$	0,32	[Bibler, 1980]
- 70 % ciment alumineux riche en alumine - 30 % cendres	0,8	Interne, par ajout de $^{238}PuO_2$	0,25	[Bibler, 1980]
100 % ciment Portland	0,2 à 0,6	Externe, source ^{60}Co, débit de dose entre 0,77 et 1,6 Gy/s, dose adsorbée : 10^6 Gy	0,13 à 0,33	[Möckel, 1982]

Il apparaît, qu'à conditions identiques (lignes 1 et 2 du Tableau 18, avec E/C = 0,8), un ciment alumineux riche en alumine produit moins d'hydrogène qu'un ciment Portland [Bibler, 1980]. De plus, une augmentation du rapport E/C de 0,2 à 0,6 conduit à une augmentation du rendement radiolytique de 0,13 à 0,33 molécule/100 eV (ligne 3 du Tableau 18) [Möckel, 1982]. Nous y reviendrons ultérieurement (§ 2.5.4).

2.4.2 Rendement radiolytiques en hydrogène de différents hydroxydes

Les rendements radiolytiques en hydrogène de différents hydroxydes que l'on retrouve dans la composition de pâtes de ciments sont donnés dans le Tableau 19.

La comparaison des résultats obtenus pour la brucite et la portlandite, de structure cristallographique identique, semble montrer que le cation mis en jeu influe lors du processus d'irradiation. Ce phénomène a par ailleurs été observé lors de l'irradiation de solutions de nitrates : le rendement radiolytique en NO_2^- mesuré semble être impacté par la valence et le rayon ionique du contre ion mis en jeu (Figure 65) [Parwate, 1984].

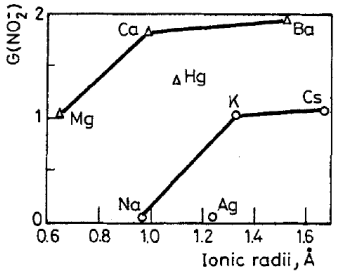


Figure 65 : Variation du $G(NO_2^-)$ en fonction du rayon ionique du contre ion [Parwate, 1984]

D'autre part, la production de gaz mesurée sous irradiation γ de la gibbsite $Al(OH)_3$ est inférieure à celle de la boehmite AlO(OH), pourtant moins hydratée. A partir de calculs d'énergie des liaisons hydrogènes, les auteurs montrent que la production d'hydrogène est énergétiquement favorisée dans le cas de la bohemite [Westbrook, 2015]. En effet, la barrière énergétique à franchir pour qu'un atome d'hydrogène puisse être arraché de la surface de la boehmite est égal à 7,3 eV contre 7,9 eV dans le cas de la gibbsite.

Tableau 19 : Rendements radiolytiques en hydrogène de différents hydroxydes

[1]Obtenus sous irradiation γ (^{60}Co)

[2]Obtenus sous irradiation électronique : électrons accélérés de 10 MeV avec un pulse de 10 ns, d'une fréquence égale à 5 Hz

** Echantillons chauffés à 100 °C pendant 24 heures, surface spécifique non donnée*

*** Echantillons chauffés à 60 °C pendant 24 heures, taille des particules : 45 – 63 µm*

**** Echantillons chauffés à 130 °C pendant 4 heures, taille des particules : 20 nm*

***** Echantillons chauffés à 170 °C pendant 5 heures, la taille des particules donnée entre parenthèses*

Hydroxyde	Composé cimentaire associé	$G(H_2)$ (10^{-7} mol/J)
$Ca(OH)_2$[1]*	Portlandite	0,21 [LaVerne, 2005]
$Mg(OH)_2$[1]*	Brucite[10]	0,053 [LaVerne, 2005]
$Al(OH)_3$[1]**	Gibbsite	0,003 [Westbrook, 2015]
AlO(OH) [1]**	Boehmite[11]	0,057 - 0,13 [Westbrook, 2015]
$Al(OH)_3$[2]***	Bayérite	0,021 ±0,005 [Kaddissy, 2017]
AlO(OH) (18 nm)[2]****	Boehmite	0,05 ±0,02 [Kaddissy, 2017]
AlO(OH) (5 nm) [2]****	Boehmite	0 - 0,004 [Kaddissy, 2017]

2.5 Production de gaz de radiolyse : influence des paramètres du matériau

Comme les conditions d'irradiation utilisées, la nature du matériau influence la production de gaz de radiolyse.

2.5.1 Influence du pH

L'étude de la radiolyse de l'eau montre que les produits moléculaires et radicalaires formés sous irradiation possèdent des propriétés acido-basiques (Tableau 20).

Tableau 20 : Valeurs de pKa associées aux couples acido / basiques d'espèces radiolytiques

Couple acido / basique	pKa
$H^{\bullet}$ / e^-_{aq}	9,6 [Gordon, 1963] [Shiraishi, 1994]
$^{\bullet}OH$ / $O^{\bullet -}$	11,9 [Hickel, 1996] [Rabani, 1966]
H_2O_2 / HO_2^-	11,65 [Evans, 1949]
$HO_2^{\bullet}$ / $O_2^{\bullet -}$	4,8 [Bielski, 1985]

[10] Brucite : hydrate pouvant se former dans les ciments phospho-magnésiens en cas d'excès de MgO dans la formulation ou dans les ciments Portland utilisés en milieu marin.

[11] Boehmite : produit de déshydratation de la gibbsite.

Ainsi, les rendements primaires dépendent du pH de la solution (Tableau 21). Pour notre étude, ceci aura certainement son importance car les différents ciments choisis possèdent des pH différents : le pH d'un ciment Portland se situe autour de 13, celui d'un ciment alumineux autour de 10-12 et celui d'un ciment phospho-magnésien varie de 4 à 9.

Tableau 21 : Rendements primaires en solutions aqueuses (en molécules/100 eV) [Bjergbakke, 1984]

	$^{\bullet}OH$	e^-_{aq}	$H^{\bullet}$	H_2	H_2O_2	HO_2^-	H^+	OH^-
β, γ pH = 7	2,67	2,66	0,55	0,45	0,72		2,76	0,1
β, γ pH = 13	3,0	2,8	0,55	0,425		0,6	3,9	0,5

2.5.2 Influence de l'interface solide / liquide

La production de gaz de radiolyse est supérieure dans le cas d'eau adsorbée à la surface d'un solide que dans le cas de l'eau libre [Rabe, 1966]. Il est généralement admis que ceci est dû à l'existence d'un transfert d'énergie du matériau vers l'eau [Alam, 2009] [LaVerne, 2002] [Noshita, 1994] [Petrik, 2001]. L'eau adsorbée réagit avec les électrons créés sous irradiation pour produire du dihydrogène. Le schéma réactionnel suivant est proposé (M représente la matrice solide) [Noshita, 1994] :

$$M \rightarrow M^+ + e^-$$

$$e^- + H_2O_{ads} \rightarrow H^{\bullet} + OH^-$$

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2$$

De plus, il apparaît que la nature de la surface joue également un rôle lors de la production d'hydrogène. En effet, des travaux montrent que le greffage d'oxyde de zirconium ZrO_2 sur de la silice tend à augmenter la production de H_2 alors que le greffage de dioxyde de titane TiO_2 tend à la diminuer [Alam, 2009].

D'autre part, une étude réalisée sur des particules d'oxyde de cérium et de zirconium (CeO_2 et ZrO_2) met en évidence une diminution de la production d'hydrogène lorsque le nombre de couches d'eau adsorbée augmente (Figure 66) [LaVerne, 2002].

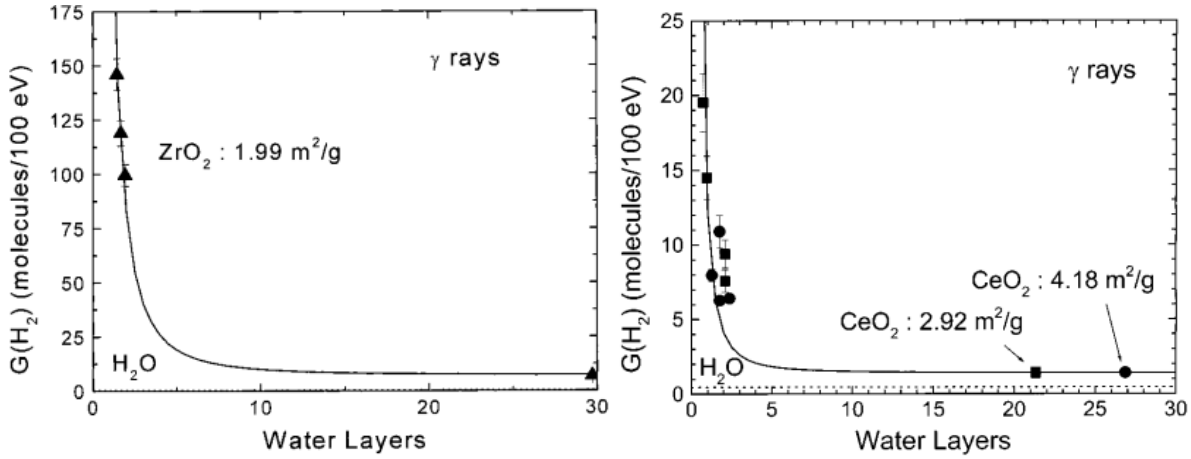


Figure 66 : Production d'H_2 relative à la quantité d'énergie directement déposée par les rayons γ dans l'eau adsorbée en fonction du nombre de couches d'eau adsorbée sur ZrO_2 (1,99 m^2/g) (gauche) et sur (●) CeO_2 (4,18 m^2/g) et (■) CeO_2 (2,92 m^2/g) (droite). La ligne en pointillée représente le rendement dans l'eau liquide [LaVerne, 2002].

Les différents auteurs suggèrent que cette diminution serait due à une baisse de l'efficacité du transfert d'énergie. Il semble qu'un « effet de dilution » se produise lorsque le nombre de couches d'eau adsorbée augmente. En effet, des études menées par radiolyse pulsée sur des suspensions d'oxydes montrent un excès d'électrons et de trous dans le cœur de la solution, attribué à la migration des espèces depuis la surface de l'oxyde [Dimitrijevic, 1999] [Schatz, 1998].

2.5.3 Influence de la porosité – effet de confinement

Des irradiations menées sur des verres à porosité contrôlée montrent que plus la porosité du matériau est faible, plus la production d'hydrogène est importante (Figure 67) [Rotureau, 2004]. Ceci peut s'expliquer par un effet de confinement : la recombinaison des espèces radicalaires est favorisée ce qui provoque une augmentation de la production des espèces moléculaires [Rotureau, 2004]. Néanmoins, Bouniol relativise « *l'impact potentiel du caractère poreux des matrices cimentaires* » sur la production de H_2 [Bouniol, 2014]. Effectivement, les résultats ci-dessus ont été obtenus sur des matériaux à porosité monomodale. Or, les ciments possèdent une porosité très étendue. La diffusion de l'hydrogène étant plus difficile dans les pores de plus petite taille, la surproduction des produits moléculaires observée dans les plus petits pores aurait donc un faible impact lorsque le matériau est considéré dans sa globalité.

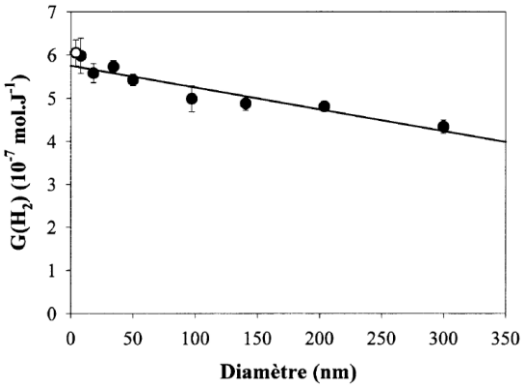


Figure 67 : Influence du diamètre des pores sur le rendement radiolytique en H_2 calculé avec l'énergie déposée par le rayonnement γ dans l'eau. (●) verres CPG hydratés, (○) MCM-41 hydratée [Rotureau, 2004]

2.5.4 Influence du degré de saturation en eau et de l'hygrométrie, influence du rapport E/C

Le suivi de la production en hydrogène en fonction de la saturation en eau des pores de verres à porosité contrôlée (diamètre des pores = 50 nm) a été réalisé au cours des travaux de Rotureau (Figure 68) [Rotureau, 2004]. Il semble que la production d'hydrogène augmente avec la quantité d'eau contenue à l'intérieur des pores.

Dans le cas de matériaux cimentaires, une analogie est possible entre le degré de saturation en eau des pores et le rapport E/C utilisé lors de la formulation. A de faibles E/C, le matériau aura tendance à consommer rapidement la totalité de l'eau dans les hydrates alors qu'à de hauts E/C le matériau prendra davantage de temps à s'hydrater. De l'eau résiduelle sera donc présente dans les pores pendant un temps plus long. A une même échéance, un matériau cimentaire à faible E/C sera alors moins saturé en eau qu'un même matériau à haut E/C. Une étude sur l'irradiation γ de matériaux cimentaires montre ainsi une hausse de la production d'hydrogène lorsque le rapport E/C augmente

(Figure 68) [Möckel, 1982]. L'auteur attribue ce constat à la présence d'une plus grande quantité d'eau dans les pores pour un matériau avec un E/C élevé. Néanmoins, l'auteur relativise ce constat et l'impact du rapport E/C. En effet, après une période de stockage du matériau pendant 10 mois avant irradiation, une augmentation de seulement 5 % est observée entre un rapport E/C égal à 0,2 et un rapport E/C égal à 0,6 (contre environ 30 % sans période de stockage). Ainsi, dans le cas du conditionnement de déchets nucléaires, le rapport E/C pourra impacter la production de gaz, tout du moins jusqu'à ce que le matériau arrive à maturation. En effet, le matériau sera soumis à l'irradiation dès la période de gâchage.

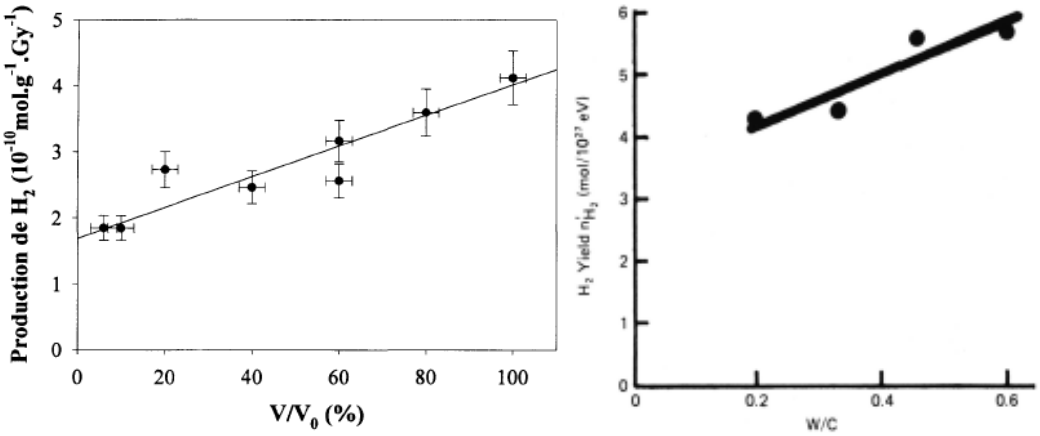


Figure 68 : A gauche : Influence du degré de saturation en eau des pores sur la production de H_2 de verres Vycor® [Rotureau, 2004], à droite : Evolution du rendement en hydrogène en fonction du rapport Eau / Ciment [Möckel, 1982]

2.5.5 Cas des ciments : influence du type de matrice

Aucune étude systématique sur l'impact du type de matrice cimentaire sur la production de gaz de radiolyse n'est portée à notre connaissance à ce jour. Néanmoins, bien que ce ne soit pas l'objectif de la publication, Bibler reporte la production d'hydrogène, à conditions identiques, d'un ciment Portland et d'un ciment alumineux (Figure 69) [Bibler, 1980]. Il apparaît alors que le ciment alumineux produit moins d'hydrogène sous irradiation que le ciment Portland. Ceci démontre l'importance du choix du type de matrice de conditionnement au regard de la production de gaz.

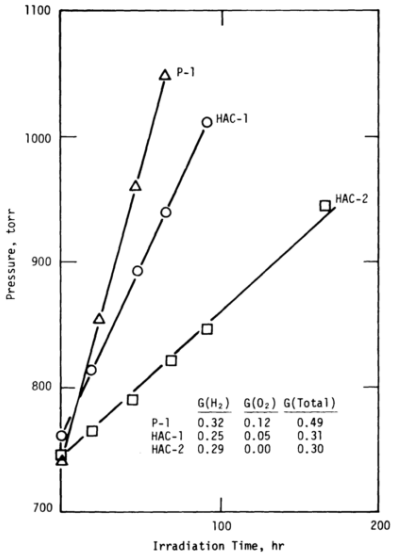


Figure 69 : Evolution de la production de gaz sous irradiation en fonction du type de ciment [Bibler, 1980]

2.6 Conclusions et problématique

Cet état de l'art montre que lorsqu'un matériau cimentaire est soumis à des rayonnements ionisants, le phénomène de radiolyse est observé : du gaz, principalement H_2, est produit. Ce gaz est le résultat de la décomposition radiolytique de l'eau. Des paramètres tels que la nature du rayonnement, le débit de dose, la dose et les caractéristiques du matériau (type de matériau, porosité, teneur en eau, conditions de stockage) influencent la production de H_2.

D'un point de vue opérationnel, la quantité de gaz de radiolyse produite doit être contrôlée et minimisée pour des raisons de sécurité. En cas de surproduction, l'hydrogène produit pourrait (i) conduire à la fissuration du matériau, si la porosité ne permet pas au gaz de diffuser suffisamment (ii) augmenter considérablement le risque d'explosion, particulièrement dans des conditions de stockage confinées (cas du stockage profond).
Ainsi, les premières études ont été axées sur la détermination du rendement radiolytique en H_2, $G(H_2)$ [Allen, 1947] [Bibler, 1980] [Bouniol, 2008] [Möckel, 1982] [Offermann, 1988]. Les données expérimentales rapportées sont représentatives de cas industriels et, par conséquent, portent principalement sur l'irradiation de matrices à base de ciment Portland. Le rendement radiolytique en H_2 mesuré pour un ciment Portland sans ajouts varie entre $2{,}2.10^{-27}$ et $5{,}6.10^{-27}$ $mol.eV^{-1}$ (c.-à-d. entre $0{,}13.10^{-7}$ et $0{,}34.10^{-7}$ $mol.J^{-1}$), selon la teneur en eau de l'échantillon.
Des études ont également été menées dans le but de réduire la production de H_2 [Bibler, 1980] [Lewis, 1989] [Möckel, 1982]. Une des solutions consiste à éliminer l'eau présente dans le matériau [Bibler, 1980]. Les expériences montrent une diminution de la production de H_2 en réduisant le rapport E/C [Möckel, 1982] ou en chauffant la pâte de ciment jusqu'à 200 °C après cure [Bibler, 1980]. Ces résultats suggèrent que la radiolyse concerne principalement l'eau la moins liée, c'est-à-dire l'eau située dans les pores capillaires (eau libre) et non l'eau engagée dans les hydrates (eau de cristallisation et eau de structure). Cependant, aucune étude n'est portée à notre connaissance sur l'impact des hydrates de ciment sur la production d'hydrogène. Néanmoins, une étude réalisée par Bibler comparant deux ciments de nature différente dans les mêmes conditions d'irradiation nous donne des premiers éléments de réponse [Bibler, 1980]. Il apparaît que la production de gaz d'un mélange contenant 30 % massique de cendres et 70% massique de ciment à haute teneur en alumine est inférieure de 22 % à ce même mélange fait à base de ciment Portland. Pour expliquer cette différence, dans un premier temps, nous pouvons penser à l'influence du pH. En nous basant sur les valeurs de rendements primaires de l'eau à pH 7 et à pH 13, soit un écart de pH bien plus grand que celui observé entre les deux matrices cimentaires, la différence entre les $G(H_2)$ est de l'ordre de 5 % ; ce qui est largement inférieur à la différence de production observée. Ainsi, le type de ciment lui-même semble influencer la quantité d'hydrogène produite. Par conséquent, la nature des hydrates pourrait être à l'origine de la différence observée.

Partant de ce constat, nous nous proposons d'étudier le rôle des hydrates dans le processus de production d'hydrogène sous irradiation d'une matrice cimentaire par une double approche. Tout d'abord, des pâtes de ciment à différents rapports E/C ont été irradiées et la quantité d'hydrogène libérée mesurée. Parallèlement, leurs hydrates constitutifs ont été irradiés séparément. Les deux séries de résultats sont finalement comparées. Les essais sont réalisés sur trois familles de ciment : les ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien.

3 Irradiations γ réalisées

La majorité des campagnes d'irradiation sous rayonnement gamma reportées dans ce manuscrit ont été réalisées sur l'installation Gammatec (Steris, site de Marcoule, France) en utilisant une source ^{60}Co, mention en sera faite dans le cas contraire.

La source de rayonnement est placée au centre de la chambre d'irradiation. Elle est entourée de rails sur lesquels sont montés des plateaux tournants permettant d'accueillir les échantillons. La rotation des portes échantillons assure l'homogénéité de la dose absorbée. La température au sein de la chambre est maintenue entre 20 et 25 °C.

Le débit de dose est mesuré à l'aide de dosimètres Perspex® (Harwell Laboratory). Sous l'effet du rayonnement ionisant, le film du dosimètre (constitué d'un polymère de type polyméthacrylate de méthyle) change de couleur. L'absorbance optique du film est ensuite déterminée par spectroscopie UV-visible. Enfin, grâce aux courbes de calibration de l'appareil obtenue au préalable avec des dosimètres à l'alanine, le débit de dose peut être déterminé avec une précision de 10 %. La mesure du débit de dose est réalisée en lieu et place des échantillons afin de tenir compte des effets d'écrantage entre la source et l'échantillon. Dans notre cas, les expériences sont réalisées avec un débit de dose supérieur au débit de dose réel des colis de déchets. Cependant, comme la littérature montre que les rendements moléculaires augmentent à fort débit de dose, les valeurs des rendements radiolytiques reportées ici sont des valeurs enveloppes des valeurs réelles.

Connaissant le temps d'exposition et le débit de dose, la dose reçue par l'échantillon peut être déterminée avec une précision de 10 %.

Les échantillons sont placés sous atmosphère d'argon jusqu'à 900 mbar dans une ampoule en verre qui est ensuite scellée. L'argon étant un gaz inerte, nous nous affranchissons d'éventuelles réactions entre le rayonnement et le gaz de scellement qui pourraient fausser la production de gaz de radiolyse que nous souhaitons déterminer.
Chaque échantillon est séparé en deux lots irradiés dans deux ampoules distinctes afin de vérifier la répétabilité et la validité de la mesure. Les résultats montrent un bon accord entre chaque lot.

La quantification des gaz de radiolyse est réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou micro-chromatographie (µ-GC), quand les teneurs en hydrogène sont particulièrement basses (annexe D). La précision sur les valeurs de $G(H_2)$ est estimée à 10 % lorsque que le résultat est supérieur ou égal à 10^{-9} mol.J^{-1}, et à 50 % lorsque que le résultat est inférieur à 10^{-9} mol.J^{-1}.

3.1 Irradiation des pâtes cimentaires

Les résultats d'irradiation des pâtes cimentaires reportés dans ce manuscrit ont été obtenus hors du cadre de cette thèse. Cependant, il nous a semblé opportun de coupler ces résultats mis à notre disposition à ceux obtenus sur les hydrates pour mieux comprendre le comportement sous irradiation des différents matériaux. N'étant pas destinés directement à notre étude, les conditions d'irradiation des pâtes cimentaires peuvent varier par rapport à celles de nos hydrates.

20 à 30 g de pâte de ciment non broyé sont irradiés dans une ampoule en verre de 100 mL.

Les pâtes de ciments Portland et de ciment Ciment Fondu® ont été irradiées avec un débit de dose de 0,25 $Gy.s^{-1}$ (900 $Gy.h^{-1}$) jusqu'à 500 kGy, excepté les échantillons Fondu-0,5 et Fondu-0,6 qui ont été irradiés avec le même débit de dose mais jusqu'à 150 et 300 kGy. Pour le ciment Portland, un délai minimum de deux mois est fixé entre la fabrication des éprouvettes et le début des irradiations afin d'assurer une maturation avancée du matériau. Pour le ciment Ciment Fondu®, la conversion des hydrates est totale après une semaine de maturation suivie d'une semaine à 50 °C ; passé ce délai, il n'y a pas de contrainte sur le temps entre la fabrication des éprouvettes et le début des irradiations.

Les pâtes de ciments phospho-magnésiens ont été irradiées avec un débit de dose de 0,17 $Gy.s^{-1}$ (600 $Gy.h^{-1}$) à 500 et 1000 kGy sur l'irradiateur industriel Ionisos[12] (Dagneux, France).

3.2 Irradiation des hydrates

Concernant l'irradiation des hydrates, très peu d'information était disponible pour le dimensionnement de l'expérience. Les résultats obtenus sur les hydroxydes discutés précédemment (§ 2.4.2) montrent que les valeurs de $G(H_2)$ sont faibles. Ainsi, nos premières expériences ont été réalisées en tenant compte de (i) la quantité de matériaux à synthétiser et (ii) la limite de détection des moyens de mesure à notre disposition.

Les premières expériences exploratoires ont été réalisées avec un débit de dose de 0,17 $Gy.s^{-1}$ (600 $Gy.h^{-1}$) et une dose de 1000 kGy sur l'irradiateur industriel Ionisos (Dagneux, France). A noter que ce débit de dose a été conservé pour l'ensemble des irradiations γ postérieures. Les résultats obtenus suite à cette première campagne sont reportés dans le Tableau 22. Ils permettent d'obtenir un ordre de grandeur des rendements radiolytiques mais ne doivent pas être pris comme valeurs de référence. En effet, s'agissant d'une campagne exploratoire, la quantité de matière irradiée peut avoir été insuffisante ou trop importante et donc fausser la mesure de gaz (signal faiblement détectable ou au contraire saturé). De plus, la valeur élevée de la dose utilisée peut conduire à sous-estimer la valeur de G(H2), comme discuté au § 2.3.2.

Tableau 22 : Rendements radiolytiques en hydrogène déterminés suite à la 1ère campagne d'irradiation exploratoire

Hydrate	Caractéristique	Masse irradiée (g, dans 100 mL)	Débit de dose ($Gy.h^{-1}$)	Dose intégrée (kGy)	$G(H_2)$ (10^{-7} mol/J)
Monocarbo.	Echantillon lyophilisé	10	590 - 630	1030	0,04
Katoite	Echantillon lyophilisé	7		1004	0,03
Ettringite	Stockage sous RH = 85 %	10		1022	0,2
K-struvite	Séchage sous flux d'azote	10		993	0,04
Portlandite	Echantillon commercial, sans traitement particulier	10		1022	0,1
C-S-H	Problème d'échantillon : résultat non exploitable				
AH_3	Problème d'échantillon : résultat non exploitable				
Brucite	Non réalisé				

[12] L'incertitude sur la dose est estimée entre 5 et 6 %.

Suite à cette campagne, une seconde campagne d'irradiation a été réalisée à 100, 200 et 500 kGy, en conservant un débit de dose de 0,17 $Gy.s^{-1}$ (600 $Gy.h^{-1}$). Les conditions de remplissage des ampoules de verre sont récapitulées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Conditions de remplissage des ampoules contenant les échantillons d'hydrates cimentaires

Hydrate	Masse d'échantillon à irradier (g)	Volume ampoule (mL)
Monocarboaluminate	10 à 15	100
Katoite	10	
Ettringite	2 à 4	
K-struvite	10 à 20	
Portlandite	5 à 10	
C-S-H	5	
AH_3	10	
Brucite	10	

Cette campagne a permis de déterminer le rendement radiolytique en hydrogène des différents hydrates. Le rendement radiolytique en H_2, $G(H_2)$, est donné par la pente de la régression linéaire de la droite représentant la quantité d'hydrogène (en moles par kilogramme d'hydrate) en fonction de la dose adsorbée (Figure 70). Nous constatons qu'on s'écarte de la linéarité au-delà de 200 kGy pour tous les hydrates. A cet effet, seuls les résultats jusqu'à 200 kGy ont été retenus pour la détermination du $G(H_2)$ au cours de ces travaux.

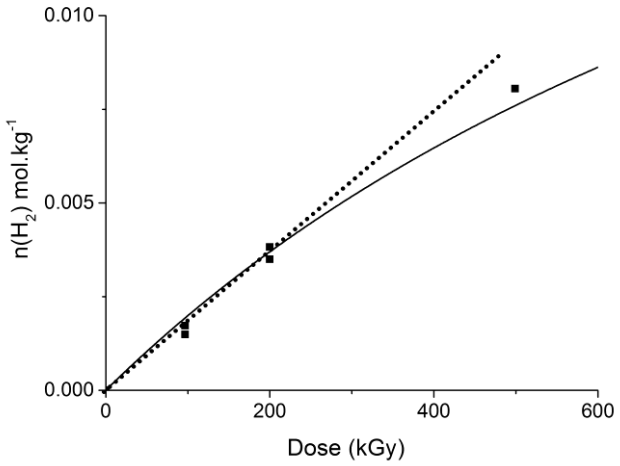


Figure 70 : Irradiation γ d'un échantillon de Portlandite commerciale jusqu'à 500 kGy (débit de dose 0,17 $Gy.s^{-1}$). La courbe en pointillée est la droite de régression linéaire en ne considérant que les valeurs jusqu'à 200 kGy. La courbe en trait plein illustre l'écart à la linéarité du nombre de mol d'H_2 en fonction de la dose.

L'impact des conditions de stockage sur la production de gaz a aussi été évalué. Ainsi, en plus des échantillons stockés sous atmosphère sèche, les échantillons ont été stockés sous 30 et 85 % d'humidité relative avant d'être irradiés. De plus, un chauffage jusqu'à 150 °C pendant 48 heures a été réalisé sur les hydrates dont la décomposition thermique intervient à des températures supérieures.

4 Production de gaz de matériaux cimentaires

L'ensemble des résultats de production de gaz de radiolyse obtenus au cours de cette étude sont présentés ici. Les résultats sont regroupés par famille de ciment avec à chaque fois les données obtenues sur pâtes puis sur hydrates. Enfin, une comparaison entre les différentes matrices est proposée.

La comparaison des rendements radiolytiques en hydrogène $G(H_2)$ peut s'effectuer selon deux approches :

(i) chaque composé dont on détermine le $G(H_2)$ est considéré comme un matériau en tant que tel ; la comparaison des $G(H_2)$ est alors immédiate ;

(ii) pour chaque composé, on peut considérer la teneur en eau (c'est-à-dire le pourcentage massique d'eau) de l'échantillon et normaliser le $G(H_2)$ par rapport à celle-ci. La comparaison des $G(H_2)$ tient alors compte de la proportion d'eau engagée dans chaque composé.

Ces deux approches ont été mises en œuvre au cours de cette étude. Le lecteur trouvera en annexe E l'ensemble des valeurs de $G(H_2)$ et de $G(H_2)$ normalisées obtenues sur les hydrates ainsi que les différents pourcentages massiques mesurés par ATG.

4.1 Production de gaz du ciment Ciment Fondu®

4.1.1 $G(H_2)$ mesurés sur pâtes

La production d'hydrogène des échantillons de pâtes de ciment Ciment Fondu® sous rayonnement gamma a été mesurée. Le paramètre expérimental étudié est l'influence de la teneur en eau sur la production d'hydrogène, c'est-à-dire l'influence du rapport massique eau/ciment (noté E/C).

Le rendement de radiolyse en hydrogène, $G(H_2)$, obtenu en fonction du rapport E/C est représenté sur la Figure 71.

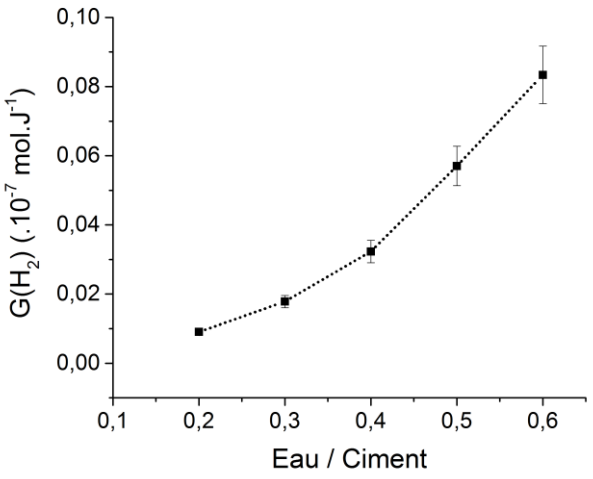


Figure 71 : Rendements radiolytiques en hydrogène d'échantillons de pâtes de ciment Ciment Fondu® à différents rapports E/C

Ces résultats confirment que le rendement radiolytique augmente avec la fraction d'eau dans la pâte de ciment (E/C) [Möckel, 1982] : la valeur de rendement radiolytique augmente de (0,009 ± 0,005) 10^{-7} mol.J^{-1} pour un E/C égal à 0,2, à (0,083 ± 0,008) 10^{-7} mol.J^{-1} pour un E/C égal à 0,6.

4.1.2 G(H_2) mesurés sur phases modèles : Gibbsite, Katoite et Monocarboaluminate de calcium

Le rendement radiolytique en hydrogène a été mesuré pour la gibbsite (AH_3), la katoite (C_3AH_6) et le monocarboaluminate de calcium. Ceux-ci sont donnés en fonction des conditions de stockage des échantillons.

4.1.2.1 G(H_2) mesurés sur échantillons « secs »

La production d'hydrogène de AH_3, C_3AH_6 et du monocarboaluminate a été mesurée jusqu'à 200 kGy. Les échantillons d'AH_3 et de C_3AH_6 ont été chauffés à 150 °C pendant 48 heures avant scellement en ampoule. Le monocarboaluminate a été lyophilisé pendant 2 jours avant scellement en ampoule.

La quantité d'hydrogène (en moles par kilogramme d'hydrate), tracée en fonction de la dose adsorbée est représentée en Figure 72. Le rendement radiolytique en H_2, G(H_2), est donné par la pente de la régression linéaire. Les rendements radiolytiques mesurés sont les suivants :

- G(H_2)(AH_3) = (0,009 ± 0,005) 10^{-7} mol.J^{-1} ;
- G(H_2)(C_3AH_6) = (0,003 ± 0,002) 10^{-7} mol.J^{-1} ;
- G(H_2)(monocarboaluminate) = (0,12 ± 0,01) 10^{-7} mol.J^{-1}.

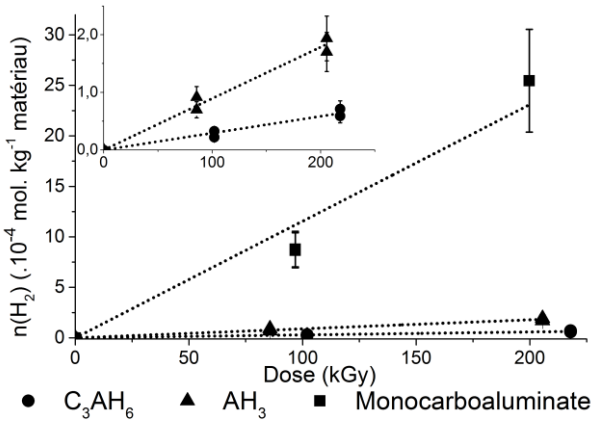


Figure 72 : Quantité d'H_2 produite (moles par kg de matériau) en fonction de la dose absorbée. Détermination du rendement radiolytique en hydrogène de AH_3, C_3AH_6 et du monocarboaluminate de calcium

Westbrook *et al.* ont mesuré la production d'hydrogène sous air de AH_3 (gibbsite), chauffé à 60 °C pendant 24 heures, et obtiennent un rendement radiolytique de l'ordre de 0,003 10^{-7} mol.J^{-1} [Westbrook, 2015]. Kaddissy *et al.* reportent un rendement radiolytique pour un échantillon sec de bayérite, un polymorphe de la gibbsite (AH_3), mesuré sous faisceau d'électrons [Kaddissy, 2017]. Il est égal à (0,021 ± 0,005) 10^{-7} mol.J^{-1}. L'ensemble de ces résultats montrent que AH_3 produit effectivement de l'hydrogène sous irradiation.

En normalisant par la quantité d'eau totale contenue dans les échantillons d'AH_3 et de C_3AH_6, 32,9 % et 25,4 % respectivement, les rendements radiolytiques sont égaux à (0,027 ± 0,003) 10^{-7} et

(0,011 ± 0,001) 10^{-7} mol.J^{-1}, ce qui est un ordre de grandeur en-dessous du rendement radiolytique primaire de l'eau libre 0,425 10^{-7} mol.J^{-1} mesuré pour un pH égal à 13, [Schwarz, 1954].
Pour le monocarboaluminate de calcium, en considérant les 5 molécules d'eau et les 12 groupements hydroxyles (c'est-à-dire la perte de masse jusqu'à 600 °C, soit 31,4 %), le rendement radiolytique normalisé est égal à (0,38 ± 0,04) 10^{-7} mol.J^{-1}, ce qui est similaire au rendement de l'eau libre.

De prime abord, les résultats obtenus sur ces trois hydrates semblent montrer une forte dépendance entre la nature de l'hydrate et la production d'hydrogène. Voyons maintenant ce qu'il en est de l'influence de l'humidité relative de stockage et de la teneur en eau sur la production de gaz.

4.1.2.2 G(H_2) mesurés sur échantillons stockés sous 30 et 85 % d'humidité relative

Ici, nous souhaitons évaluer l'influence de l'humidité relative de stockage, et par conséquent la teneur en eau des échantillons sur la production de gaz. En d'autres termes, quel est l'impact d'une quantité d'eau adsorbée à la surface des hydrates sur la production d'H_2 sous irradiation ?
Pour cela, nous avons réalisé des irradiations sur des échantillons de phases modèles stockées sous 30 et 85 % d'humidité relative (HR) avant irradiation. Les rendements radiolytiques en hydrogène « bruts », G(H_2), et ceux normalisés, $G(H_2)_{norm}$, par rapport à la quantité d'eau totale contenue dans les échantillons d'AH_3, de C_3AH_6 et de monocarboaluminate, stockés sous atmosphère contrôlée, sont donnés dans le Tableau 24. A titre comparatif, les valeurs de G(H_2) obtenues sur les échantillons « secs » sont également reportées. De plus, pour faciliter l'interprétation, les données obtenues par analyse thermogravimétrique jusqu'à 600 °C sont reportées en Figure 73.

Tableau 24 : Rendements radiolytiques en hydrogène « bruts » et normalisés déterminés pour les échantillons d'AH_3, de C_3AH_6 et de monocarboaluminate – Impact de l'environnement de stockage (chauffé à 150 °C : Δ 150 °C ou stocké sous 30 % ou 85 % d'humidité relative : HR = 30 %, HR = 85 % ; voir chapitre 2, 1.4)

	Δ 150 °C	**HR = 30 %**	**HR = 85 %**
Echantillon	*G(H_2) (× 10^{-7} mol.J^{-1}) expérimental*		
Gibbsite (AH_3) ($Al(OH)_3$)	0,009 ± 0,005	0,004 ± 0,002	0,003 ± 0,002
Katoite (C_3AH_6) ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	0,003 ± 0,002	0,044 ± 0,004	0,057 ± 0,006
Monocarbo.	0,12 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01
	Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)		
Gibbsite (AH_3) ($Al(OH)_3$)	32,9	33,1	33,3
Katoite (C_3AH_6) ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	25,4	23,4	25,4
Monocarbo.	31,4	33,2	33,2
	G(H_2) (× 10^{-7} mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C		
Gibbsite (AH_3) ($Al(OH)_3$)	0,027 ± 0,003	0,012 ± 0,001	0,009 ± 0,0005
Katoite (C_3AH_6) ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	0,011 ± 0,001	0,19 ± 0,02	0,22 ± 0,02
Monocarbo.	0,38 ± 0,04	0,30 ± 0,03	0,39 ± 0,04

➢ Monocarboaluminate

Le rendement radiolytique normalisé $G(H_2)_{norm}$ par rapport à la teneur en eau de l'échantillon de monocarboaluminate de calcium est proche de celui de l'eau libre, 0,425 10^{-7} mol.J^{-1}, ce quelle que soit la teneur en eau (Figure 73[13]).. De plus, la comparaison des $G(H_2)_{norm}$ montre que l'humidité relative de stockage n'a pas d'impact sur la production d'hydrogène du monocarboaluminate de calcium, malgré une augmentation de la teneur en eau. La structure du monocarboaluminate de calcium est composée de molécules d'eau de cristallisation et de groupements hydroxyles ; l'ajout de molécules d'eau à sa surface ne semble donc pas influencer sa production de gaz de radiolyse.

➢ AH_3

Pour AH_3, les valeurs de $G(H_2)_{norm}$ à 30 % et 85 % d'humidité relative sont similaires. Ce résultat était celui attendu au vu des données obtenues par analyse thermogravimétrique : les courbes ATG des échantillons stockés sous 30 % et 85 % d'humidité relative sont superposables jusqu'à 400 °C, c'est-à-dire dans le domaine associé à la décomposition de l'eau.
De plus, les valeurs de $G(H_2)_{norm}$ à 30 % et 85 % d'humidité relative sont environ 3 fois plus faibles que celle obtenue sur échantillon sec. Ceci est en accord avec de précédentes observations sur des matériaux de types oxydes : la production d'hydrogène de certains oxydes diminuerait lorsque le nombre de couches d'eau adsorbée augmente à cause d'une baisse de l'efficacité du transfert d'énergie (§ 2.5.2, [LaVerne, 2002]).
Enfin, les valeurs de $G(H_2)_{norm}$ obtenues sur échantillon sec et à 30 % et 85 % d'humidité relative sont, respectivement, environ 16 et 40 fois inférieures au $G(H_2)$ de l'eau libre.

➢ C_3AH_6

Pour l'échantillon de C_3AH_6, nous constatons que la production d'hydrogène normalisée augmente significativement dès lors qu'il est placé sous atmosphère humide. A noter qu'au regard des courbes obtenues par ATG, la relation entre la valeur du $G(H_2)$ et la masse d'eau associée à cet hydrate met en jeu des mécanismes qui restent à éclaircir.

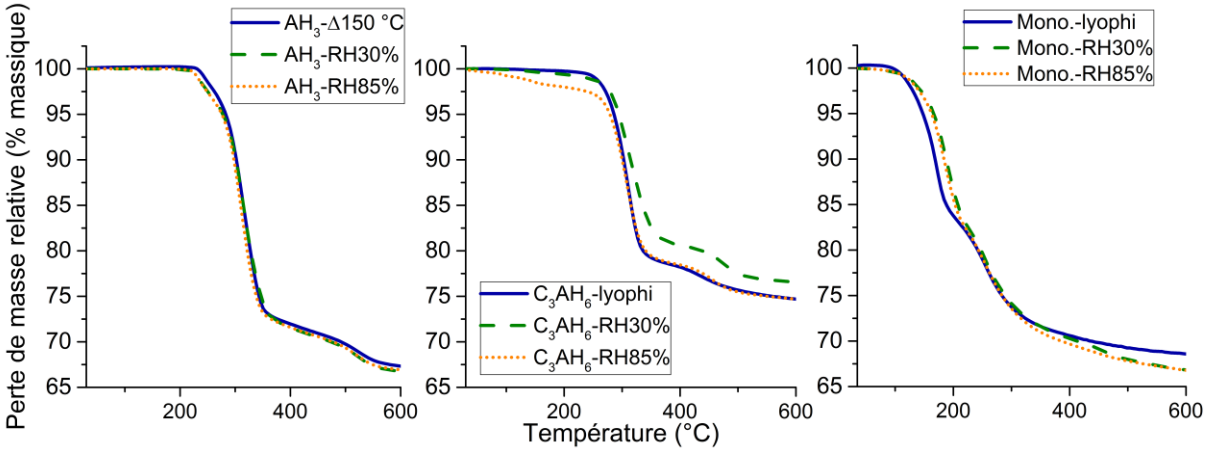


Figure 73 : Evolution de la teneur en eau des échantillons AH_3, C_3AH_6 et monocarboaluminate en fonction de l'humidité relative de stockage

[13] Les détails de cette analyse sont donnés au chapitre 2, § 2.1.2.4, Figure 37.

4.1.3 Comparaison des résultats obtenus sur pâtes et sur phases modèles

Après avoir déterminé séparément les rendements radiolytiques en hydrogène des pâtes de ciment et des hydrates constitutifs, nous souhaitons maintenant les comparer. Pour cela, la quantification de phase réalisée sur les pâtes de ciment Ciment Fondu® nous permet de calculer un rendement radiolytique, noté $G(H_2)_{calc}$, sur la base du modèle linéaire $G(H_2)_{calc} = \sum_i w_i \cdot G(H_2)_i$ décrit précédemment (chapitre 2, § 2.1, équation 2).

Si on considère que l'hydrogène provient de l'eau porale et des hydrates, sans interactions entre les constituants, d'après les résultats de quantification obtenus, on peut écrire (équation 7) :

$$G(H_2)_{calc} = w_{AH_3}.G(H_2)_{AH_3} + w_{C_3AH_6}.G(H_2)_{C_3AH_6} + w_{mono}.G(H_2)_{mono} + w_{H_2O}.G(H_2)_{H_2O} \qquad 7$$

Pour réaliser le calcul, la question se pose sur le choix des valeurs de $G(H_2)$. Nous avons vu que pour les échantillons d'AH_3 et de monocarboaluminate, le $G(H_2)$ est similaire quelle que soit l'humidité de stockage considérée. Nous prendrons donc la valeur de l'échantillon sec. A l'inverse, pour le C_3AH_6, le $G(H_2)$ dépend des conditions de stockage. Par conséquent, nous avons réalisé trois calculs :

- hypothèse 1 : nous considérons la valeur de $G(H_2)$ déterminée sur les échantillons secs pour tous les hydrates. La teneur en eau mesurée par ATG est affectée du $G(H_2)$ de l'eau libre, ce quel que soit le rapport E/C ;
- hypothèse 2 : nous considérons la valeur de $G(H_2)$ déterminée sur les échantillons secs pour AH_3 et le monocarboaluminate, et la valeur de $G(H_2)$ déterminée sur l'échantillon à 30 % d'humidité relative pour le C_3AH_6. En-dessous du rapport E/C critique (égal à 0,45), l'eau est principalement engagée dans les hydrates, l'eau adsorbée à leur surface est prise en compte dans la valeur du $G(H_2)$ du C_3AH_6 obtenue à 30 % d'humidité. La répartition massique des hydrates est donc directement celle issue de la quantification réalisée par DRX à l'aide de la méthode de Rietveld. Au-dessus du rapport E/C critique, la répartition massique des hydrates obtenue par DRX est pondérée par rapport à la teneur en eau déterminée par ATG. Toute l'eau mesurée par ATG jusqu'à 200 °C est attribuée à de l'eau libre ;
- hypothèse 3 : identique à l'hypothèse 2 en considérant la valeur de $G(H_2)$ déterminée sur l'échantillon à 85 % d'humidité relative pour le C_3AH_6.

Le $G(H_2)$ de l'eau libre est considéré égal au rendement radiolytique primaire de l'eau libre à pH 13, c'est-à-dire $0{,}425.10^{-7}$ mol.J^{-1}.

L'ensemble des données utilisées pour réaliser ces calculs sont reportés dans le Tableau 25 et le Tableau 26.

Tableau 25 : Données et hypothèses utilisées pour déterminé $G(H_2)_{calc}$ dans le cas de l'hypothèse 1

	Rapport E/C de la pâte de ciment considérée					***Rendement radiolytique en H_2*** *(× 10^{-7} mol.J^{-1})*
	0,2	***0,3***	***0,4***	***0,5***	***0,6***	
Constituant	***Pourcentage massique (%)***					***Hypothèse 1***
AH_3	18,9	22,0	26,2	24,8	24,7	0,009
C_3AH_6	31,0	45,8	53,5	50,9	47,3	0,003
Monocarboaluminate	3,0	0,9	2,9	2,5	2,2	0,1
H_2O	2,6	3,2	3,9	11,9	14,9	0,425
Total hydrates *(% massique issus du calcul Rietveld)*	54,3	72,4	85,9	88,6	87,2	

Tableau 26 : Données et hypothèses utilisées pour déterminé $G(H_2)_{calc}$ dans le cas des hypothèses 2 et 3

	Rapport E/C de la pâte de ciment considérée					***Rendement radiolytique en H_2*** *($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1})*	
	0,2	***0,3***	***0,4***	***0,5***	***0,6***		
Constituant	***Pourcentage massique (%)***					***Hypothèse 2***	***Hypothèse 3***
AH_3	19,4	23,2	27,3	24,8	24,7	0,009	0,009
C_3AH_6	31,8	48,2	55,6	50,9	47,3	0,044	0,057
Monocarboaluminate	3,1	1,0	3,0	2,5	2,2	0,1	0,1
H_2O	0	0	0	11,9	14,9	0,425	0,425
Total hydrates *(% massique issus du calcul Rietveld)*	54,3	72,4	85,9	88,6	87,2		

Le résultat de $G(H_2)_{calc}$ est comparé pour chaque rapport E/C au rendement radiolytique déterminé expérimentalement sur pâte de ciment (Figure 74). Le calcul de l'incertitude mesurée sur $G(H_2)_{calc}$ est présenté en annexe F.

De façon générale, nous constatons que, quelle que soit l'hypothèse de calcul, les valeurs de $G(H_2)$ calculées et expérimentales sont du même ordre de grandeur. En regardant plus en détail, il apparaît que l'hypothèse choisie impacte fortement le résultat du calcul. Nous pouvions nous y attendre car la valeur de $G(H_2)$ du C_3AH_6 augmente d'un ordre de grandeur dès lors qu'on considère de l'eau adsorbé à sa surface, cas des hypothèses 2 et 3. Le C_3AH_6 étant présent à hauteur de 30 à 50 % dans la pâte, il est cohérent que sa contribution influence fortement le résultat du calcul selon l'hypothèse considérée.

Dans le cas de l'hypothèse 1, la contribution des hydrates est quasiment identique quel que soit le rapport E/C. Cette contribution est d'autant plus importante que le rapport E/C est petit. Pour les rapports E/C de 0,5 et 0,6, la contribution des hydrates est totalement négligeable par rapport à celle de l'eau.

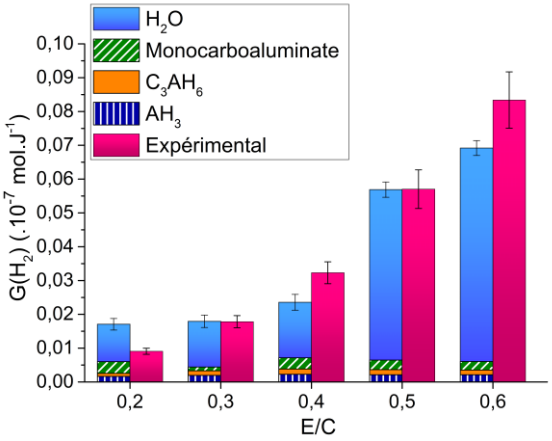
Dans le cas des hypothèses 2 et 3, la contribution des hydrates est aussi quasiment identique quel que soit le rapport E/C. Néanmoins, elle est désormais loin d'être négligeable par rapport à la contribution de l'eau. Aussi, les valeurs de $G(H_2)$ obtenues sur pâtes dont le rapport E/C se situe en-dessous du rapport E/C critique (égal à 0,45) semblent dépendre fortement de la nature des hydrates. Au-dessus de ce rapport, la contribution de l'eau devient importante ; la nature des hydrates ne semble plus piloter la production de gaz de la pâte.

Ces calculs nous permettent de savoir dans un premier temps :

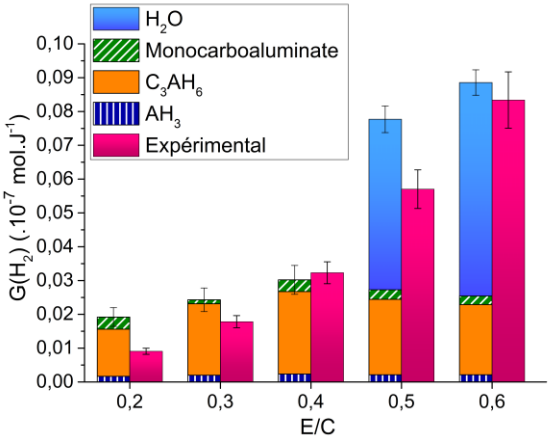
(i) si la production de gaz de radiolyse d'un ciment provient uniquement de l'eau porale : en considérant les hypothèses 2 et 3 nous pouvons dire que cela dépend du rapport E/C. En-dessous du rapport E/C critique, la production de la pâte provient de ses hydrates constitutifs alors qu'au-dessus du rapport E/C critique, la production de gaz semble provenir principalement de l'eau porale ;

(ii) s'il existe des interactions énergétiques entre l'eau et les hydrates constitutifs au sein de la pâte de ciment : il paraît difficile de conclure ici de par les incertitudes sur les valeurs de $G(H_2)$ et les hypothèses de calcul. De plus, l'écart observé entre les résultats

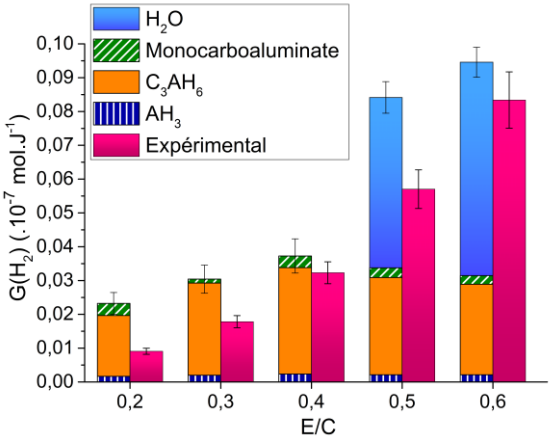
expérimentaux et les calculs peuvent avoir diverses origines. En effet, les calculs réalisés ici sont représentatifs d'un assemblage minéralogique « parfait » et ne tiennent pas compte d'éventuels transferts d'énergie dus à la présence d'impuretés, qui devraient être prises en compte dans un modèle exacte. En effet, Lainé *et al.* ont récemment comparé le comportement sous irradiation d'argiles naturelles et d'argiles synthétiques [Lainé, 2017]. Il apparaît que la présence d'impuretés dans l'argile naturelle impacte fortement son comportement sous irradiation, notamment au niveau des transferts d'énergie.



Hypothèse 1



Hypothèse 2



Hypothèse 3

Figure 74 : Comparaison des rendements radiolytiques en H_2 expérimentaux et calculés pour un ciment Ciment Fondu®. En haut, l'hypothèse 1 prend en compte la valeur du $G(H_2)$ déterminé sur échantillons secs pour tous les hydrates, en bas les hypothèses 2 et 3 prennent en compte la valeur du $G(H_2)$ déterminé sur les échantillons secs pour AH_3 et le monocarboaluminate et la valeur du $G(H_2)$ obtenu à 30 % et 85 % d'humidité relative pour C_3AH_6 respectivement. Pour ces deux hypothèses, en-dessous du rapport E/C critique, l'eau adsorbée est prise en compte uniquement dans la valeur du $G(H_2)$ mesuré sur le C_3AH_6 ; les pourcentages massiques des hydrates sont donc ceux directement issus de la quantification par DRX. Au-dessus du rapport E/C critique, la répartition massique des hydrates tient compte de la teneur en eau déterminée par ATG.

4.2 Production de gaz du ciment Portland

La démarche que nous venons d'employer dans le cas du ciment Ciment Fondu® ne peut pas être appliquée dans le cas du ciment Portland. En effet, comme énoncé précédemment (chapitre 2, § 2.2),

nous n'avons pas pu réaliser d'analyse quantitative des pâtes de ciment Portland. Par conséquent, nous ne pourrons pas calculer le $G(H_2)$ du ciment à partir des $G(H_2)$ de l'eau et des hydrates constitutifs, comme décrit au chapitre 2, § 2.1, équation 2, pour comparer les rendements radiolytiques en hydrogène des pâtes de ciment et des hydrates constitutifs. Néanmoins, nous nous attacherons à les comparer qualitativement. De plus, nous comparerons les résultats obtenus sur les pâtes de ciment Portland aux autres types de pâtes étudiées au cours de cette thèse, idem pour les hydrates.

4.2.1 $G(H_2)$ mesurés sur pâtes

La production d'hydrogène des échantillons de pâtes de ciment Portland sous rayonnement γ a été mesurée et l'influence du rapport E/C a été étudié.

Le rendement radiolytique en H_2 obtenu en fonction du rapport E/C est donné en Figure 75. Comme pour la pâte de ciment Ciment Fondu®, le rendement radiolytique augmente avec le rapport E/C. Il passe de (0,052 ± 0,005) 10^{-7} mol.J^{-1} pour un rapport E/C égal à 0,2, à (0,11 ± 0,01) 10^{-7} mol.J^{-1} pour un rapport E/C égal à 0,6).
A titre comparatif, Möckel obtient un rendement variant de 0,13 à 0,33 10^{-7} mol .J^{-1} pour une pâte de ciment Portland pure [Möckel, 1982]. Nos valeurs de rendement sont inférieures, mais restent du même ordre de grandeur.

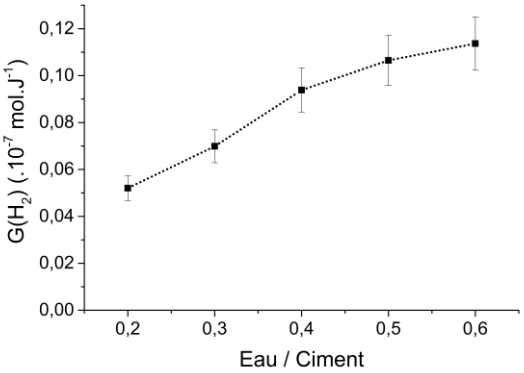


Figure 75 : Rendement radiolytique en hydrogène mesuré sur des échantillons de pâtes de ciment Portland à différents rapports E/C

4.2.2 $G(H_2)$ mesurés sur phases modèles : C-S-H, Portlandite et Ettringite

La production d'hydrogène et le rendement radiolytique en hydrogène ont été déterminés pour les hydrates constitutifs du ciment Portland : C-S-H, portlandite ($Ca(OH)_2$) et ettringite. Les rendements radiolytiques en hydrogène « bruts », $G(H_2)$, et ceux normalisés, $G(H_2)_{norm}$, par rapport à la quantité d'eau totale contenue dans les échantillons sont donnés en fonction des conditions de stockage des échantillons : 30 % et 85 % d'humidité relative (Tableau 27). Pour faciliter l'interprétation, les données obtenues par analyse thermogravimétrique jusqu'à 600 °C sont reportées en Figure 76[14]. Pour la portlandite séchée à 150 °C, les résultats sont présentés au paragraphe 6, avec ceux de la brucite afin de faciliter la comparaison.

[14] Les détails de cette analyse sont donnés au chapitre 2, § 2.2.2.4, Figure 45.

Tableau 27 : Rendements radiolytiques en hydrogène « bruts » et normalisés déterminés pour les échantillons de C-S-H-0,7, C-S-H-1,4, ettringite et portlandite – Impact de l'environnement de stockage

	HR = 30 %	**HR = 85 %**
Echantillon	*$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) expérimental*	
C-S-H-0,7	0,85 ± 0,09	1,14 ± 0,1
C-S-H-1,4	0,41 ± 0,04	0,44 ± 0,04
Ettringite	0,32 ± 0,03	0,31 ± 0,03
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,02
	Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)	
C-S-H-0,7	19,3	28,4
C-S-H-1,4	17,4	21,2
Ettringite	44,2	45,1
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	23,1	23,6
	$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C	
C-S-H-0,7	4,4 ± 0,4	4,0 ± 0,4
C-S-H-1,4	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,2
Ettringite	0,72 ± 0,07	0,69 ± 0,07
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	0,78 ± 0,08	1,02 ± 0,13

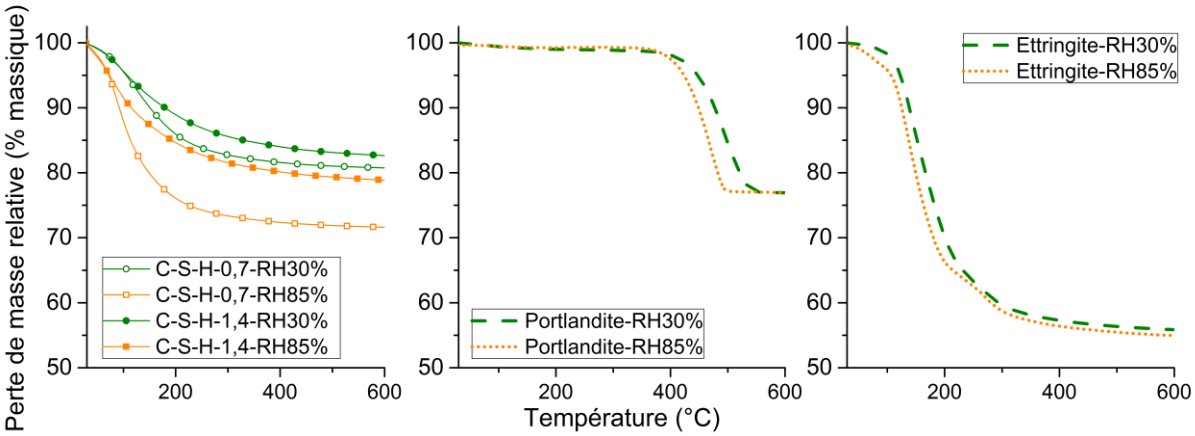


Figure 76 : Evolution de la teneur en eau des échantillons C-S-H, portlandite et ettringite en fonction de l'humidité relative de stockage

4.2.2.1 Ettringite

Pour l'ettringite, les valeurs de $G(H_2)_{norm}$ à 30 % et 85 % d'humidité relative montre l'absence d'effet de la teneur en humidité sur l'évolution du rendement radiolytique $G(H_2)$, malgré une légère perte de masse supplémentaire en-dessous de 100 °C observable par ATG sur l'échantillon stocké à 85 % d'humidité relative (Figure 76). Tout comme le monocarboaluminate, l'ettringite possède dès le départ des molécules d'eau dans sa structure en plus des groupements hydroxyles et ne semble pas impactée par l'ajout de molécules d'eau à sa surface.

D'autre part, les valeurs de $G(H_2)_{norm}$ de l'ettringite sont supérieurs au rendement de l'eau libre (0,45 10^{-7} mol.J^{-1}).

4.2.2.2 Portlandite

Pour la portlandite, la valeur du $G(H_2)$ normalisée semble augmenter lorsque la teneur en humidité augmente. Les mesures de teneur en eau ne justifient pas ces observations. Nous reviendrons à la description de son comportement sous irradiation au § 6.

4.2.2.3 C-S-H

La comparaison des $G(H_2)$ « bruts » sur les deux types de C-S-H confirme, comme supposé précédemment (chapitre 2, § 2.2.2.4), qu'une augmentation de la teneur en eau, a priori dans l'espace interfeuillet, conduit à des rendements plus élevés. Par exemple, sous 85 % d'humidité relative, les teneurs en eau des C-S-H-1,4 et C-S-H-0,7 sont respectivement égales à 21,2 % et 28,4 %, pour des rendements radiolytiques respectivement de (0,44 ± 0,04) 10^{-7} et (1,14 ± 0,1) 10^{-7} $mol.J^{-1}$.

D'autre part, la valeur de $G(H_2)$ normalisée obtenue sur les C-S-H-0,7 et C-S-H-1,4 varie d'un facteur 2 environ. Leurs surfaces spécifiques, proches (150 et 140 m^2/g), et leur teneur en eau, différente que de 2 % dans le cas des échantillons stockés à 30 % d'humidité relative, ne permettent pas d'expliquer un tel écart.

D'après la littérature nous savons que lorsque le rapport CaO/SiO_2 augmente (i) l'espace interfeuillet diminue et (ii) le pH de la solution d'équilibre augmente (chapitre 1, § 2.1.1, Figure 9).

La diminution de l'espace interfeuillet, d'environ 1,37 nm à 1,21 nm, induit probablement un confinement plus important des molécules d'eau de l'interfeuillet dans le C-S-H-1,4 que dans le C-S-H-0,7. Cette modification de l'espace interfeuillet pourrait être à l'origine de l'évolution du rendement radiolytique pour ces deux types de C-S-H. Contrairement à ce qui est observé dans la littérature où une diminution de la taille des pores dans des verres à porosité contrôlée, c'est-à-dire une augmentation du confinement des molécules d'eau, induit une augmentation du rendement radiolytique en hydrogène [Rotureau, 2005], nous observons dans le cas des C-S-H une augmentation de la production d'H_2 avec l'augmentation de l'espace interfeuillet.

Concernant le pH, celui-ci augmente de 10,0 pour le C-S-H-0,7 à 12,7 pour le C-S-H-1,4. Or, le rendement radiolytique en H_2 diminue légèrement lorsque le pH augmente d'après les résultats de la littérature reportés au § 2.5.1, Tableau 21. Les résultats obtenus sur les C-S-H sont donc en accord avec ces observations.

Au stade de cette étude, nous ne sommes pas en mesure de conclure quant à l'importance de l'une ou l'autre de ces hypothèses, ou à une combinaison de ces effets.

D'autre part, pour chaque type de C-S-H, malgré une variation de la teneur en eau liée à l'hygrométrie, les valeurs de rendements normalisés ne varient pas. Ainsi, en supposant que ce soit l'eau située dans l'espace interfeuillet qui se radiolyse préférentiellement, la quantité d'eau piégée dans cet espace ne semble pas impacter le rendement de radiolyse normalisé.

Enfin, nous constatons que les valeurs de $G(H_2)$ normalisées sont 5 à 10 fois supérieures au rendement radiolytique primaire de l'eau libre 0,425 10^{-7} $mol.J^{-1}$ mesuré pour un pH égal à 13. En supposant que la production d'hydrogène provienne majoritairement de l'eau située dans l'espace interfeuillet, espace inférieur à 1,4 nm, les recombinaisons dues à un effet de confinement pourraient expliquer ce fort rendement.

4.2.3 Comparaison des résultats obtenus sur pâtes et sur phases modèles

Le rendement radiolytique mesuré sur la pâte de ciment Portland est compris entre (0,052 ± 0,005) 10^{-7} mol.J^{-1} (E/C = 0,2) et (0,11 ± 0,01) 10^{-7} mol.J^{-1} (E/C = 0,6). Dans un ciment Portland, la phase C-S-H se rapproche davantage du C-S-H-1,4 étudié ici. En considérant que la pâte de ciment contient uniquement 30 % de C-S-H[15], et en prenant un $G(H_2)_{C\text{-}S\text{-}H}$ égal à (0,41 ± 0,04) 10^{-7} mol.J^{-1}, il apparaît que la valeur de $G(H_2)$ calculée est égale à la valeur maximale expérimentale de $G(H_2)$ obtenue sur pâte, et ce sans prendre en compte la contribution des autres hydrates (équation 8). Le modèle précédemment appliqué dans le cas du ciment Ciment Fondu® n'est donc pas transposable ici. La différence entre les valeurs expérimentales et calculées pourrait s'expliquer par l'existence de transferts d'énergie entre les différents constituants du ciment Portland.

$$G(H_2)_{calc\ C-S-H} = 0{,}30\ G(H_2)_{C-S-H} = 0{,}12\ 10^{-7} mol.J^{-1} \qquad 8$$

4.3 Production de gaz du ciment phospho-magnésien

La production de gaz du ciment phospho-magnésien a été déterminée pour une formulation ciblée.

4.3.1 Rendements radiolytiques de la pâte et de l'hydrate

Le rendement radiolytique $G(H_2)$ de la pâte de ciment est égal à (0,02 ± 0,01) 10^{-7} mol.J^{-1}.

Pour la K-struvite, le rendement radiolytique $G(H_2)$ de l'échantillon séché puis stocké sous flux d'azote a été mesuré. Le résultat obtenu, (0,21 ± 0,02) 10^{-7} mol.J^{-1}, est quatre fois supérieur aux résultats obtenus pour les échantillons stockés sous humidité relative (Tableau 28). Par conséquent, il apparaît que la valeur mesurée ne correspond pas à la production d'hydrogène issue de la K-struvite mais à celle issue d'une fine couche d'eau à sa surface, adsorbée lors de la mise en ampoule de l'échantillon. Nous comparons donc la valeur obtenue sur la pâte de ciment à celle mesurée pour les échantillons stockés sous humidité relative.

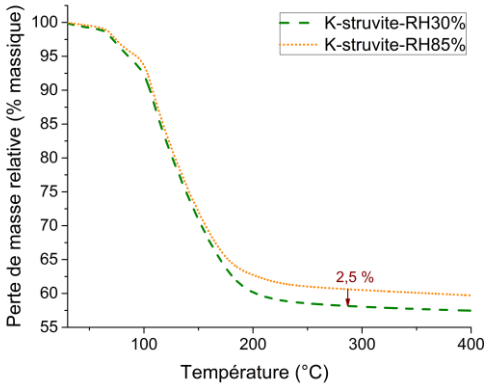
Les valeurs de $G(H_2)$ « brutes » et celles normalisées par rapport à la quantité d'eau totale contenue dans la K-struvite sont données en fonction des conditions de stockage des échantillons : 30 et 85 % (Tableau 28). Pour faciliter l'interprétation, les données obtenues par analyse thermogravimétrique jusqu'à 400 °C sont aussi reportées en Figure 77. Nous constatons un écart de 2,5 % sur la teneur en eau des échantillons qui ne varie pas dans le sens attendu. Les données mesurées par ATG ont été obtenues après scellement en ampoule des échantillons. Il semble donc que la K-struvite soit un hydrate très sensible aux conditions de scellement. En effet, lors du scellement sous ampoule, la partie haute de l'ampoule contenant l'échantillon est chauffée. De plus, le remplissage sous argon nécessite des cycles de pression/dépression pendant lesquels une partie de l'eau adsorbée peut être éliminée. Néanmoins, ces variations de masse d'eau demeurent faibles et conduisent donc à un rendement radiolytique normalisé par la teneur en eau identique pour les différentes humidités relatives considérées, égal à (0,13 ± 0,01) 10^{-7} mol.J^{-1}. Il faut noter que ce rendement est inférieur à celui de l'eau libre.

[15] Une pâte de ciment Portland contient typiquement 30 % à 50 % de C-S-H.

Tableau 28 : Rendements radiolytiques en hydrogène déterminés pour la K-struvite - Impact de l'humidité relative de stockage et de la teneur en eau

HR = 30 %	**HR = 85 %**
$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) expérimental	
0,052 ± 0,005	0,048 ± 0, 005
Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)	
40,3	37,8
$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C	
0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01

Figure 77 : Evolution de la teneur en eau de la K-struvite en fonction de l'humidité relative de stockage



4.3.2 Comparaison des résultats obtenus sur pâte et hydrate

La quantification par DRX de la pâte de ciment phospho-magnésien montre que celle-ci est constituée à 78,5 % de K-struvite. Sachant que la totalité de l'eau de formulation est consommée dans la K-struvite, nous pouvons calculer un $G(H_2)_{calc\ phospho}$ de la pâte à partir du $G(H_2)_{K\text{-struvite}}$ de la K-struvite d'après la relation suivante :

$$G(H_2)_{calc\ phospho} = 0{,}785\ G(H_2)_{K-struvite}$$

En considérant les deux valeurs de $G(H_2)_{K\text{-struvite}}$ déterminées, nous obtenons les valeurs suivantes :

- $G(H_2)_{calc\ phospho}$ = (0,041 ± 0,004) 10^{-7} mol.J^{-1} à 30 % d'humidité relative ;
- $G(H_2)_{calc\ phospho}$ = (0,038 ± 0,004) 10^{-7} mol.J^{-1} à 85 % d'humidité relative.

La valeur calculée de $G(H_2)$ à partir de la K-struvite est donc environ deux fois supérieure à la valeur expérimentale obtenue sur pâte (0,02 ± 0,01) 10^{-7} mol.J^{-1}). Néanmoins, les valeurs sont du même ordre de grandeur et permettent d'avoir une estimation de la production de gaz de ce type de liant. Comme discuté précédemment au § 4.1.3, l'écart observé peut être associé à la présence d'impuretés au sein de la pâte de ciment réelle.

5 Comparaison de la production de gaz des différentes matrices cimentaires

Cette partie se propose de comparer les résultats des différentes familles de ciment entre elles dans le but de déterminer quel ciment serait potentiellement le plus intéressant du point de vue de la radiolyse.

Les rendements radiolytiques en hydrogène obtenus sur l'ensemble des pâtes de ciment et des hydrates (stockés sous 30 % d'humidité relative) sont reportés en Figure 78. Nous nous proposons de comparer d'une part, les rendements radiolytiques obtenus sur pâtes de ciment, et d'autre part, les rendements radiolytiques obtenus pour les hydrates.

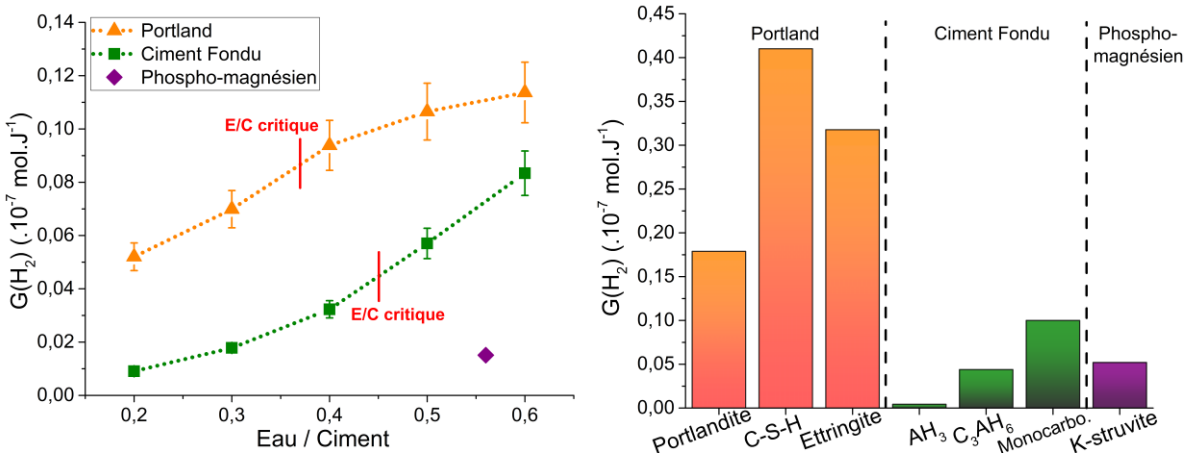


Figure 78 : Ensemble des rendements radiolytiques $G(H_2)$ déterminés pour les pâtes de ciments Portland, Ciment Fondu et phospho-magnésien et leurs hydrates constitutifs, C-S-H, portlandite, ettringite, gibbsite, katoite et K-struvite

5.1 Comparaison de la production de gaz mesurée sur pâtes de ciment

5.1.1 Comparaison directe des $G(H_2)$

Comparons dans un premier temps directement les valeurs de $G(H_2)$ entre elles. La Figure 78 montre que la production de gaz de radiolyse d'une matrice cimentaire semble dépendre du type de ciment.

Plus précisément, la comparaison des résultats obtenus sur les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu® montre, qu'en dessous du rapport E/C critique, le ciment Ciment Fondu® produit trois fois moins d'hydrogène qu'un ciment Portland. Bibler reporte aussi un $G(H_2)$ inférieur pour un ciment riche en alumine par rapport à un ciment Portland (§2.5.5, Figure 69) [Bibler, 1980].

Lorsque la quantité d'eau libre devient très importante au sein de la pâte, ce qui est typiquement le cas lorsque le rapport E/C est égal à 0,6, l'écart entre les valeurs de $G(H_2)$ obtenues pour les deux types de pâtes tend à diminuer. A un tel rapport E/C, nous pouvons supposer qu'en plus de la radiolyse des hydrates, la radiolyse de l'eau libre devient importante. Le poids de la contribution des hydrates à la production de gaz semble donc moindre.
Si nous reprenons les résultats issus de la comparaison $G(H_2)_{exp}$ et $G(H_2)_{calc}$ du ciment Ciment Fondu® (§ 4.1.3), nous avions constaté qu'au-dessus du rapport E/C critique, la nature des hydrates ne

semblait plus piloter la production de gaz de radiolyse de la pâte ; ceci vient conforter l'hypothèse établie ici.

La formulation du ciment phospho-magnésien choisie semble conduire à une faible production d'hydrogène par rapport au ciment Portland ; et à une production équivalente à un ciment Ciment Fondu® de faible rapport E/C.

5.1.2 Comparaison des $G(H_2)$ normalisés

Pour rappel, en première approximation, le $G(H_2)$ « brut » varie en fonction de la teneur en eau de la pâte, eau qui peut être soit :

(i) engagée dans les hydrates : c'est le cas lorsque le rapport E/C est inférieur au E/C critique ;

(ii) engagée dans les hydrates et dans la porosité capillaire : c'est le cas lorsque le rapport E/C est supérieur au E/C critique.

Ne pouvant pas distinguer la fraction d'eau engagée dans les hydrates de celle engagée dans la porosité capillaire pour le ciment Portland, il est préférable de considérer l'eau totale dans le matériau pour comparer les différents matériaux. Pour cela, nous exprimons un rendement radiolytique, $G(H_2)_{norm}$, normalisé par la quantité d'eau totale contenue dans les pâtes de ciment (Figure 79).

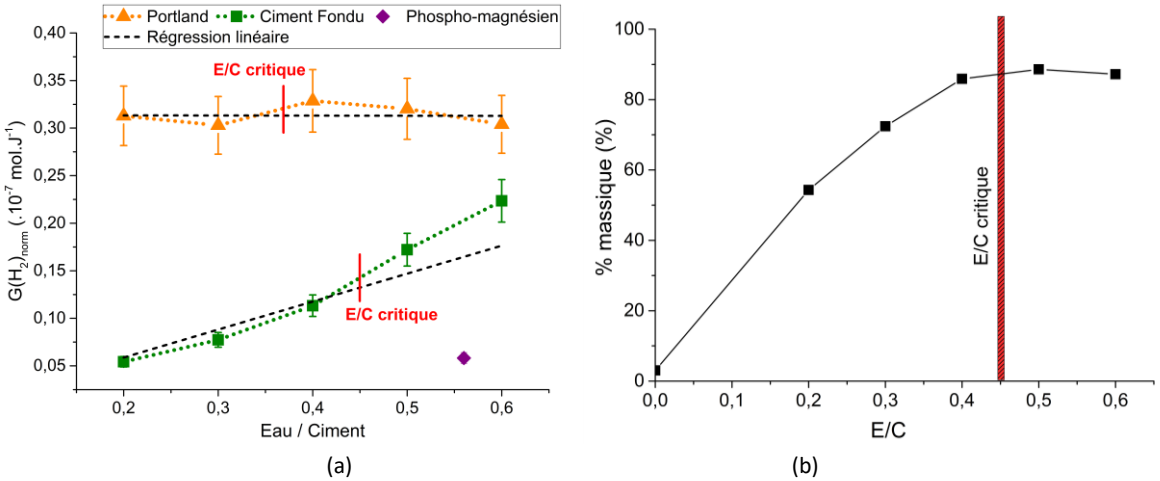


Figure 79 : (a) Rendements radiolytiques normalisés $G(H_2)_{norm}$ par rapport à la quantité d'eau totale déterminés pour les pâtes de ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien, (b) Répartition massique totale des hydrates constitutifs de la pâte de ciment Ciment Fondu® en fonction du rapport E/C

Tout d'abord, nous constatons qu'en dessous d'une fraction d'eau égale à 0,6 dans les pâtes de ciment, le rendement radiolytique normalisé par la quantité d'eau des trois ciments est inférieur au rendement radiolytique de l'eau libre, égal à 0,425 10^{-7} $mol.J^{-1}$, et ce quelle que soit la quantité d'eau engagée dans les pâtes.

Ensuite, nous constatons que les courbes obtenues pour les ciments Portland et Ciment Fondu® sont différentes.

5.1.2.1 Ciment Fondu®

Si nous revenons aux résultats obtenus par quantification Rietveld (Figure 79, voir chapitre 2, § 2.1.1.1, Figure 28 pour plus de détails), le pourcentage d'hydrate au sein de la pâte croît jusqu'à se stabiliser autour de la valeur du E/C critique. Ainsi, jusqu'au E/C critique, nous nous attendons à observer un plateau car les proportions de chaque hydrate restent identiques quel que soit le rapport E/C or, ce n'est pas ce qui est observé.

Un mécanisme supplémentaire tel que des transferts de charge à la surface du matériau pourrait impacter le rendement radiolytique. Pour appuyer cette hypothèse, nous avons évalué l'évolution de la surface cumulée des pores en fonction du rapport E/C. Les résultats obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure 80) montrent que la surface accessible des pores augmente lorsque le rapport E/C augmente. Ainsi, l'augmentation de la valeur de $G(H_2)_{norm}$ avec le rapport E/C pourrait effectivement être attribuée à une augmentation de la surface poreuse et donc à une augmentation des transferts de charge.

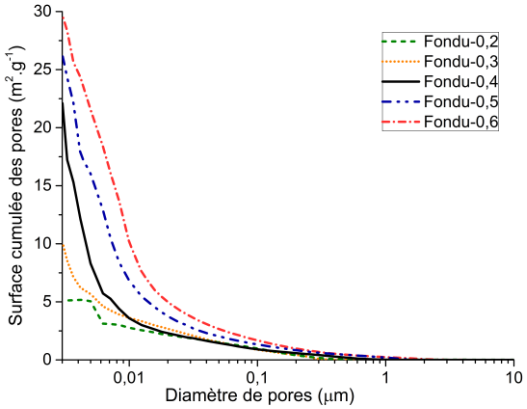


Figure 80 : Evolution de la surface cumulée des pores en fonction du diamètre des pores pour l'ensemble des pâtes de ciment Ciment Fondu®

Au-dessus du rapport E/C critique, les valeurs de $G(H_2)$ normalisées s'écartent de la régression linéaire. Cet écart pourrait s'expliquer par la présence d'eau libre à haut rapport E/C et à sa participation à la production de gaz de radiolyse. Ainsi, la teneur en eau libre est à considérer dès lors que de l'eau libre est présente dans la pâte de ciment.

5.1.2.2 Ciment Portland

Pour le ciment Portland, la valeur du $G(H_2)$ semble indépendante de la quantité d'eau engagée dans la pâte.
Les spectres infrarouge des pâtes de ciment Portland présentent une bande d'adsorption attribuée à la présence d'eau libre quel que soit le rapport E/C.
Par ailleurs, nous avons vu que les C-S-H, l'hydrate principal du ciment Portland :

- possèdent une structure en feuillet contenant des molécules d'eau ;
- sous humidité relative, de l'eau est potentiellement susceptible de s'insérer dans leur espace interfeuillet ;
- au sein de la pâte de ciment, ils forment un gel à l'origine d'une microporosité.

Ainsi, il semble que la structure et la porosité des C-S-H favorise la présence d'eau libre au sein de la pâte de ciment Portland. Par conséquent, ce serait l'eau contenue dans les C-S-H qui dirigerait la radiolyse du ciment Portland.

5.1.3 Porosité : influence de la taille des pores

La littérature montre que la production d'hydrogène sous irradiation de verres à porosité contrôlée augmente lorsque la taille des pores diminue [Rotureau, 2004], c'est l'effet de confinement. La taille des pores influe sur les rendements primaires, et *in fine* sur les rendements apparents : lorsque la taille des pores est inférieure au libre parcours moyen de diffusion de certaines espèces primaires, la probabilité de recombinaison des radicaux en produits moléculaires (dont H_2) est augmentée.

Typiquement, la longueur moyenne de diffusion de l'électron aqueux en solution est égale à environ 21 nm [Bouniol, 2014]. Les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure reportés au chapitre 2, § 2.1.1.2, 2.2.1.2 et 2.3.1.2, montrent que l'ensemble des pâtes de ciment étudiées ici possèdent des pores inférieurs à 21 nm. Par conséquent, la porosité pourrait impacter la production de gaz de radiolyse.

Pour les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu® il apparait que la taille des pores augmente lorsque le rapport E/C augmente (Figure 29 et Figure 39). Du fait de l'effet de confinement, si la taille des pores influait sur la production de gaz des pâtes de ciment, le rendement de radiolyse normalisé par rapport à la quantité d'eau devrait diminuer lorsque le rapport E/C augmente, ce qui n'est pas le cas (Figure 79). Ceci pourrait s'expliquer par la porosité multimodale des matériaux cimentaires ; la diffusion de l'hydrogène étant plus difficile dans les pores de plus petite taille, la surproduction des produits moléculaires observée dans les plus petits pores aurait un faible impact lorsque le matériau est considéré dans sa globalité [Bouniol, 2014].

5.2 Discussion sur la production de gaz mesurée sur hydrates de synthèse

Les résultats précédents montrent que l'ensemble des hydrates de synthèse étudiés produisent de l'hydrogène sous irradiation. De plus, la Figure 78 montre une production différente en fonction du type d'hydrate.

5.2.1 Comparaison directe des $G(H_2)$: influence de la nature de l'eau engagée

Pour expliquer la différence de production entre l'ensemble des hydrates étudiés nous pouvons penser à la nature de l'eau engagée dans ces hydrates. Ainsi, nous nous proposons de comparer ici les rendements radiolytiques de deux types d'hydrates : ceux comportant uniquement des groupements hydroxyles dans leur structure et ceux comportant à la fois de l'eau de cristallisation et des groupements hydroxyles (Tableau 29). A cet effet, les valeurs de rendements radiolytiques ont été pondérées par rapport à la teneur en eau mesurée jusqu'à 600 °C.

D'après le Tableau 29, nous pouvons voir que les hydrates comportant uniquement des groupements hydroxyles dans leur structure (gibbsite, katoite, portlandite et brucite) produisent moins d'hydrogène que ceux comportant aussi de l'eau de cristallisation (ettringite et monocarboaluminate), excepté la portlandite stockée sous humidité qui semble se comporter différemment.

Par conséquent, il semble que l'eau de cristallisation, c'est-à-dire l'eau intermoléculaire piégée dans la structure, se radiolyse plus facilement, bien que les groupements hydroxyles, c'est-à-dire l'eau de structure, se décomposent aussi sous irradiation.

Tableau 29 : Rendements radiolytiques de différents hydrates. La formule chimique met en évidence l'eau de structure (groupes –OH) en bleu, et l'eau de cristallisation en vert.

Echantillon	Formule chimique	*$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C*		
		« Sec »	HR = 30 %	HR = 85 %
Gibbsite (AH_3)	$Al(OH)_3$	0,027 ± 0,003	0,012 ± 0,001	0,009 ± 0,0005
Katoite (C_3AH_6)	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	0,011 ± 0,001	0,17 ± 0,02	0,24 ± 0,02
Portlandite	$Ca(OH)_2$	0,19 ± 0,03	0,78 ± 0,08	1,02 ± 0,13
Brucite	$Mg(OH)_2$	0,18 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,03
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$	-	0,72 ± 0,07	0,69 ± 0,07
Monocarbo	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}.5H_2O$	0,38 ± 0,04	0,30 ± 0,03	0,39 ± 0,04

5.2.2 Comparaison des rendements lorsque le type d'eau est identique

Nous venons de voir que la nature de l'eau engagée dans les hydrates impacte la production de gaz de radiolyse. Voyons maintenant s'il y a des différences y compris lorsque la nature de l'eau est identique. Pour cela, nous comparons ici les rendements radiolytiques d'hydrates comportant uniquement des groupements hydroxyles dans leur structure. Seules les valeurs sur échantillons secs sont considérées. De plus, l'ensemble des rendements radiolytiques ont été normalisés par rapport au pourcentage molaire de groupements hydroxyles mis en jeu dans la structure. Ils sont notés $G(H_2)_{hydroxy}$ (Tableau 30).

Il apparaît que le $G(H_2)_{hydroxy}$ ne varie pas linéairement en fonction du pourcentage molaire de groupements hydroxyles mis en jeu dans la structure. Aussi, la portlandite et la brucite possèdent un $G(H_2)_{hydroxy}$ similaire. La comparaison plus détaillée de ces deux hydrates est proposée au § 6.

La comparaison des rendements normalisés de la gibbsite et de la katoite montre que la katoite produit moins d'hydrogène (c'est aussi vrai lorsque nous comparons les rendements bruts). Or d'après les résultats de spectroscopie infrarouge reportés au chapitre 2, §2.1.2.3, alors que la gibbsite possède des liaisons hydrogènes inter et intra feuillet, les groupements hydroxyles de la katoite sont libres et n'ont que peu d'interaction entre eux. Par conséquent, la différence observée entre ces deux hydrates ne semble pas s'expliquer par la présence de liaisons hydrogène au sein de la structure.

Finalement, même lorsque la nature de l'eau engagée est la même, la production semble dépendre de la nature intrinsèque de l'hydrate.

Tableau 30 : Rendements radiolytiques normalisés par le pourcentage de groupements hydroxyles mis en jeu dans la structure des hydrates contenant uniquement des groupements hydroxyles

Echantillon	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	% molaire -OH	$G(H_2)_{hydroxy}$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1})	$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1})
Gibbsite (AH_3)	$Al(OH)_3$	78	65	0,014 ± 0,001	0,009 ± 0,005
Katoite (C_3AH_6)	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	378	54	0,0056 ± 0,0006	0,003 ± 0,002
Portlandite	$Ca(OH)_2$	74	46	0,091 ± 0,009	0,042 ± 0,004
Brucite	$Mg(OH)_2$	58	59	0,093 ± 0,009	0,055 ± 0,006

6 Comparaison de deux hydrates isostructuraux : la portlandite et la brucite

Pour s'affranchir de la structure cristallographique des différents hydrates étudiés au cours de cette thèse, nous nous proposons ici de comparer le comportement sous irradiation de la portlandite ($Ca(OH)_2$) et de la brucite ($Mg(OH)_2$) dont la structure cristallographique est identique. En première approximation, les différences observées pourront être attribuées à la nature du cation mis en jeu dans la structure.

6.1 Résultats expérimentaux

Les rendements radiolytiques mesurés au cours de cette thèse sur les échantillons de portlandite et de brucite ainsi que ceux accessibles dans la littérature sont reportés dans le Tableau 31. Pour faciliter l'interprétation, les données obtenues par analyse thermogravimétrique jusqu'à 600 °C sont reportées en Figure 81[16].

Tableau 31 : Rendements radiolytiques en hydrogène déterminés pour les échantillons de portlandite et brucite ; Impact de l'environnement de stockage ; Comparaison avec la littérature

	$G(H_2)$ ($.10^{-7}$ mol.J^{-1}) expérimental			
Echantillon	Δ 150 °C	HR = 30 %	HR = 85 %	Δ 100 °C
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	0,042 ± 0,004	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,21 [LaVerne, 2005]
Brucite ($Mg(OH)_2$)	0,055 ± 0,006	0,061 ± 0,006	0,084 ± 0,008	0,053 [LaVerne, 2005]

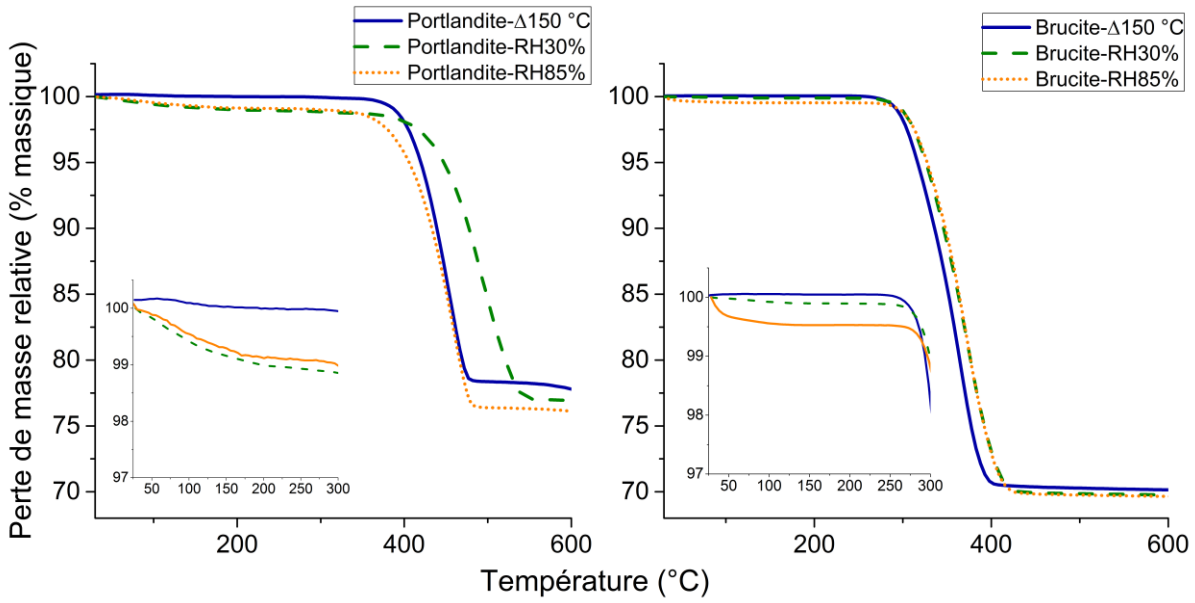


Figure 81 : Evolution de la teneur en eau des échantillons de portlandite et de brucite en fonction de l'humidité relative de stockage

[16] Les détails de cette analyse sont donnés au chapitre 2, § 2.2.2.4, Figure 45 et § 2.4.3, Figure 56.

➢ Comparaison de nos résultats avec la littérature

La comparaison de nos résultats obtenus sur échantillons chauffés à 150 °C avec ceux reportés par Laverne et Tandon [LaVerne, 2005] montrent un parfait accord pour la brucite et une différence d'un ordre de grandeur pour la portlandite. Pour la portlandite, la valeur fournie par Laverne et Tandon correspond à celle que nous trouvons lorsque les échantillons sont stockés sous humidité relative. D'après nos mesures, le rendement radiolytique de la portlandite semble très sensible à la teneur en eau adsorbée de l'échantillon. En effet, alors que les valeurs de $G(H_2)$ varient d'un ordre de grandeur entre l'échantillon chauffé à 150 °C et les échantillons stockés sous humidité, elles ne varient que peu entre 30 et 85 % d'humidité relative. Aussi, la radiolyse de l'eau liée à l'apparition d'une couche d'eau adsorbée, et ce quelle que soit son importance, semble être favorisée par rapport à la radiolyse de l'eau de structure pour cet hydrate. A l'inverse, dans le cas de la brucite, le rendement radiolytique en hydrogène n'augmente que légèrement lorsque l'échantillon est stocké sous humidité ; le $G(H_2)$ semble donc moins sensible à la présence d'une couche d'eau adsorbée.

➢ Comparaison des $G(H_2)$ normalisés

Les rendements normalisés par rapport à leur teneur en eau totale (déterminée par ATG, en considérant la perte de masse jusqu'à 600 °C) sont donnés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Rendements radiolytiques en hydrogène normalisés par leur teneur en eau (déterminée par ATG, jusqu'à 600 °C) pour les échantillons de portlandite et brucite

	Δ 150 °C	**HR = 30 %**	**HR = 85 %**
Echantillon	*Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)*		
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	21,8	23,1	23,6
Brucite ($Mg(OH)_2$)	29,9	30,2	30,3
	$G(H_2)$ ($.10^{-7}$ mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C		
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	0,19 ± 0,03	0,78 ± 0,08	1,02 ± 0,13
Brucite ($Mg(OH)_2$)	0,18 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,03

Pour les échantillons chauffés à 150 °C, les rendements radiolytiques de la brucite et de la portlandite sont similaires. Pour les échantillons stockés sous humidité, les valeurs de $G(H_2)$ mesurées pour la brucite sont inférieures à celles obtenues pour la portlandite, ce quelle que soit l'humidité relative.

Nous avons vu au § 4.2.2.2 que la valeur du $G(H_2)$ normalisé de la portlandite semble augmenter lorsque la teneur en humidité augmente, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée augmente. Cette observation est confirmée ici, la valeur du $G(H_2)$ normalisé obtenue à 30 % d'humidité est environ 4 fois supérieure à celle obtenue sur échantillon sec. Cette augmentation est corroborée par les mesures de teneur en eau réalisées par ATG : une perte de masse en-dessous de 300 °C est observée pour les échantillons stockés sous humidité uniquement.

Comparativement, la brucite semble moins impactée par la présence d'une couche d'eau adsorbée à sa surface : la valeur du $G(H_2)$ normalisé obtenue à 85 % d'humidité n'est qu'environ 1,5 fois supérieure à celle obtenue sur échantillon sec. Il semble alors que les transferts d'énergie soient différents entre ces deux composés.

6.2 Discussion

6.2.1 *Influence du cation*

En considérant les résultats obtenus sous humidité relative, il est intéressant de constater que la brucite produit moins d'hydrogène sous irradiation que la portlandite. Si nous revenons au cation mis en jeu, c'est effectivement ce qu'avaient constaté Parwate et Garg sur des solutions de nitrates : le rendement radiolytique en NO_2^- est plus faible lorsque le contre ion est l'ion magnésium [Parwate, 1984]. Chupin reporte aussi le rendement radiolytique en hydrogène de géopolymères synthétisés avec différents cations : sodium (Geo Na), potassium (Geo K) et césium (Géo Cs) (Figure 82) [Chupin, 2015]. Là encore, l'évolution du rendement radiolytique en hydrogène en fonction du type de cation suit la même évolution que celle constatée par Parwate et Garg : le rendement radiolytique augmente avec le rayon ionique (Figure 65).

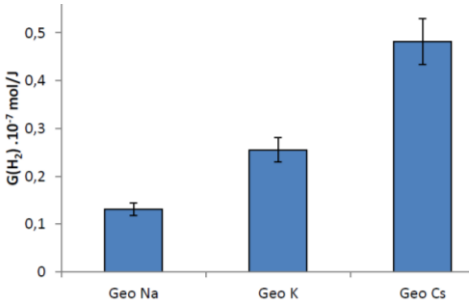
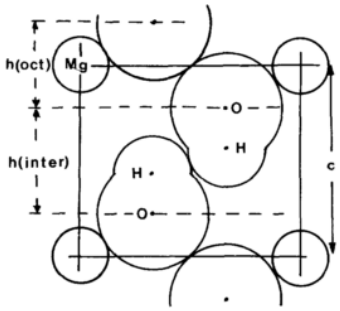


Figure 82 : Evolution des valeurs de $G(H_2)$ obtenues lors de l'irradiation γ de géopolymères au sodium (Geo Na), au potassium (Geo K) et au césium (Geo K) [Chupin, 2015]

La différence de cation impacte aussi la structure cristallographique. La représentation schématique de la structure de la brucite est rappelée ci-dessous (Figure 83) ; sont mis en évidence la distance interfeuillet, notée h(inter), et la direction cristallographique de l'axe c. Les différents paramètres structuraux comparés sont aussi récapitulés.



	Volume maille	Paramètre de maille c	Distance interfeuillet	Longueur liaison O-H
Portlandite	+	+	-	=
Brucite	-	-	+	=

Figure 83 : Structure cristallographique de la brucite (à gauche), mise en évidence de la distance interfeuillet h(inter) et de la direction cristallographique de l'axe c [Brindley, 1984] – Paramètres structuraux comparés (à droite) : le symbole + indique que le paramètre est plus grand dans l'hydrate considéré, le symbole - indique que le paramètre est plus petit et le symbole égal indique que le paramètre est identique dans les deux hydrates.

Premièrement, le type de cation influe sur les paramètres de maille, et donc sur le volume de la maille ; la portlandite présente un volume de maille plus grand que la brucite: 54,8834 $Å^3$ et 41,0034 $Å^3$ respectivement (chapitre 1, § 2.4). Le paramètre de maille c, dans la direction de l'espace interfeuillet, est plus grand pour la portlandite (4,911 Å) que pour la brucite (4,779 Å) [Desgranges, 1996].

Deuxièmement, la distance interfeuillet est également différente entre les deux hydrates : la distance interfeuillet est plus grande dans la brucite que dans la portlandite (2,689 Å et 2,616 Å respectivement) (chapitre 1, § 2.4).
Enfin, la longueur des liaisons O-H est quant à elle quasiment identique quel que soit l'hydrate : 0,947 Å pour la brucite et 0,942 Å pour la portlandite.

D'après Desgranges *et al.*, l'arrangement structural selon l'axe c dépend à la fois de la longueur de liaison cation-O et de la force des interactions dans l'espace interfeuillet [Desgranges, 1996]. Les auteurs montrent alors que la cohésion de l'interfeuillet de la portlandite est supérieure à celle de la brucite.

Par spectroscopie infrarouge, nous avons également accès aux fréquences de vibration des groupements hydroxyles. La fréquence de vibration d'élongation des groupements hydroxyles est supérieure pour la brucite, 3687 cm^{-1}, que pour la portlandite 3635 cm^{-1} (chapitre 2, § 2.4.2). D'après Nakamoto *et al.*, la longueur de la liaison hydrogène augmente lorsque la fréquence de vibration de la liaison hydroxyle augmente, c'est-à-dire que la longueur de la liaison hydrogène dans la brucite serait plus importante que dans la portlandite.

A la vue de l'ensemble de ces paramètres, si nous revenons aux rendements radiolytiques normalisées de la brucite et de la portlandite obtenus pour les échantillons secs (Tableau 32), c'est-à-dire en considérant la même teneur en eau, ces rendements sont similaires. Ainsi, nous pouvons supposer que les différences structurales observées n'impactent pas les mécanismes conduisant à la production de gaz de radiolyse intrinsèque de ces échantillons.

Quant aux valeurs de rendements radiolytiques normalisées obtenus pour les échantillons stockés sous humidité, nous constatons que la portlandite produit plus d'hydrogène lorsqu'une couche d'eau s'adsorbe à sa surface. Néanmoins, ceci pourrait davantage être attribué à des transferts énergétiques favorisés dans le cas de la portlandite qu'à des différences structurales.

6.2.2 Influence de la surface spécifique

D'autre part, nous nous sommes aussi intéressés au rôle de la surface spécifique. Pour cela, des mesures par adsorption/désorption d'azote ont été réalisées (chapitre 2, § 2.4.1). Si la surface spécifique a un rôle sur la production de gaz de radiolyse, on s'attend à ce que cette dernière soit plus importante lorsque la surface spécifique est plus grande. Or, ce n'est pas ce qui est observé dans le cas de la portlandite et de la brucite. Ici, la brucite, qui possède une surface spécifique plus importante (de l'ordre de 215 m^2/g) que la portlandite (dont la surface spécifique est inférieure à 10 m^2/g) produit moins d'hydrogène sous irradiation que la portlandite. Les effets de l'irradiation ne semblent donc pas dépendre d'un effet de surface ici. Ceci est en accord avec ce que nous avons observé sur les C-S-H (§ 4.2.2.3).

6.2.3 Influence des impuretés contenues dans l'échantillon

De récents résultats préliminaires montrent l'influence de la quantité et du type d'impureté sur le rendement radiolytique en hydrogène (Tableau 33) [Kaddissy, 2016]. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de brucite. Il apparait, en considérant le même type d'impureté, qu'une augmentation du taux d'impureté conduit à une augmentation de la production d'hydrogène sous

irradiation. De plus, le type d'impureté conduit à des rendements de radiolyse différents. Au vu de ces résultats, il semble intéressant de se pencher davantage sur cette question du rôle des impuretés dans de futurs travaux. Elle pourrait expliquer la disparité des résultats observés dans la littérature pour un même composé.

Tableau 33 : Influence des impuretés sur le $G(H_2)$. Les mesures portent sur des échantillons de brucites, irradiés sous faisceau d'électrons (10 MeV, pulse de 10 ns, fréquence égale à 5 Hz) [Kaddissy, 2016].

Impureté	**Taille de cristallite**	**$G(H_2)$ ($.10^{-7}$ mol.J^{-1})**
2 % (commercial)	19	0,007 – 0,013
1 % K_2SO_4	3	0,0003 – 0,0014
18 % K_2SO_4	3	0,0019 – 0,04
7 % KNO_3	3	0,00087 – 0,0082

7 Application industrielle

En vue du contexte industriel visé, pour le producteur de déchets, il est utile d'estimer le volume d'H_2 produit par un colis de déchet bloqué par une matrice de conditionnement. A partir des rendements radiolytiques obtenus pour l'ensemble des pâtes de ciment étudiées ici, nous pouvons estimer le volume d'hydrogène produit par an, en considérant les hypothèses de calcul suivantes :

- le volume du fût de déchet est de 150 l. En moyenne, la matrice cimentaire occupe 77 % de ce volume, soit 115 l ;
- la densité moyenne des pâtes de ciments considérée est prise égale à 2 ;
- le débit de dose est estimé à 91 Gy/h : il s'agit de la valeur maximale mesurée à l'aide du code de calcul RABBI et des spectres radiologiques à notre disposition en considérant les deux hypothèses précédentes. La dose maximale adsorbée, sur une période de 1 an, serait alors de 797 10^3 Gy;
- le rendement de radiolyse pour les pâtes de ciment Portland et Ciment Fondu® est considéré à un rapport eau/ciment de 0,4. Ainsi, les valeurs de $G(H_2)$ sont les suivantes :
    - Portland : $G(H_2) = 0{,}094\ 10^{-7}$ mol.J^{-1} ;
    - Ciment Fondu®: $G(H_2) = 0{,}032\ 10^{-7}$ mol.J^{-1} ;
    - Phospho-magnésien : $G(H_2) = 0{,}02\ 10^{-7}$ mol.J^{-1}.

A partir de ces données, la masse de matrice dans un colis de déchet serait égale à 230 kg. Sachant que la dose est égale à 797 10^3 J/kg, nous pouvons déterminer les quantités d'hydrogène, en litres, produites sur 1 an pour chaque famille de ciment :

- Portland : environ 39 litres ;
- Ciment Fondu®: environ 13 litres ;
- Phospho-magnésien : environ 8 litres.

Ces valeurs sont valables pour la première année de conditionnement et ne tiennent pas compte de la décroissance radioactive des déchets. De plus, le taux de remplissage final de la matrice peut varier par rapport à nos hypothèses. Ainsi, en considérant l'ensemble des hypothèses présentées ici, le ciment phospho-magnésien et le ciment Ciment Fondu® semblent être de bons candidats en terme de production de gaz de radiolyse.

Ces valeurs sont données pour des pâtes de ciments pures, or pour une application industrielle la matrice mise en œuvre est usuellement un mortier contenant une fraction importante de granulats, supposés inertes vis-à-vis de la production de gaz sous irradiation. Dans le cas d'un mortier de référence fondé sur un ciment Portland, la fraction effective de pâte de ciment n'est que de 36%, la production de gaz ne serait alors que de 14 litres. Les valeurs considérées pour les autres familles de liants sont donc à réévaluer en fonction de la formulation effectivement mise en œuvre.

8 Conclusions du chapitre 3

Cette étude sur pâte de ciment et sur leurs hydrates constitutifs met en évidence une forte dépendance entre la composition chimique du ciment et sa production de gaz de radiolyse.

En effet, premièrement, nous avons vu que la production de gaz d'une pâte de ciment est différente d'une famille de ciment à l'autre. Pour le ciment Portland, la présence d'eau libre piégée dans les C-S-H semble piloter la radiolyse de la pâte, quel que soit le rapport E/C. Pour le ciment Ciment Fondu®, les résultats obtenus nous conduisent à émettre les hypothèses suivantes. Le comportement sous irradiation dépend du rapport E/C ; en-dessous du rapport E/C critique, les hydrates participent majoritairement à la production de gaz de radiolyse et des effets de surface semblent devoir également être pris en compte ; au-dessus du rapport E/C critique, la proportion d'eau libre joue un rôle prépondérant. Pour le ciment phospho-magnésien l'étude ne permet pas de conclure quant au rôle de l'hydrate et de l'eau libre. Pour cela il faudrait étudier et comparer plusieurs formulations de pâte entre elles. Pour la formulation étudiée ici, il apparaît que le ciment phospho-magnésien conduit à une production équivalente à celle d'un ciment Ciment Fondu® à bas rapport E/C.

Deuxièmement, concernant les hydrates de synthèse, nous avons mis en évidence qu'aussi bien l'eau de structure que l'eau de cristallisation se radiolysent. L'eau de cristallisation, c'est-à-dire l'eau intermoléculaire piégée dans la structure, semble tout de même être plus facilement radiolysable que l'eau de structure, c'est-à-dire l'eau sous forme de groupements hydroxyles –OH. Ceci pourrait expliquer le facteur 3 entre les $G(H_2)$ obtenus en-dessous du rapport E/C critique pour une pâte de ciment Ciment Fondu® et une pâte de ciment Portland. Le ciment Ciment Fondu® étant constitué d'hydrates dont la structure met en jeu uniquement des groupes hydroxyles produit moins que le ciment Portland, constitué entre autres de C-S-H dont la structure en feuillet semble favoriser la production d'hydrogène.

De plus, la nature intrinsèque de l'hydrate semble influencer la production de gaz de radiolyse, comme le montrent les résultats obtenus sur deux types de C-S-H ou encore ceux obtenus sur deux composés isostructuraux, la portlandite et la brucite. Pour ces quatre hydrates, des effets de surface ne semblent pas pouvoir expliquer l'écart entre les différences de production observées. Alors, d'autres paramètres comme le cation mis en jeu dans la structure, la présence de transferts énergétiques ou la distance interfeuillet pourraient être à l'origine de cette différence de production.

Par conséquent, pour diminuer la production de gaz de radiolyse d'un mortier, il ne suffit pas seulement de diminuer la fraction d'eau mais également de choisir la matrice dont les hydrates constitutifs sont les moins sensibles à la radiolyse.

D'autre part, la comparaison des résultats obtenus sur pâtes et ceux par calculs en considérant un assemblage minéralogique « parfait » permettent de fournir un ordre de grandeur de la production de la pâte pour les pâtes de ciment Ciment Fondu® et phospho-magnésien. Néanmoins, l'étude de la pâte réelle reste primordiale car elle prend en compte la complexité globale de la matrice et notamment la présence des impuretés.

9 Références bibliographiques

Alam, M., Miserque, F., Taguchi, M., Boulanger, L., and Renault, J. P., (2009), "Tuning hydrogen production during oxide irradiation through surface grafting", *Journal of Materials Chemistry*, 19 (24), p. 4261-4267.

Allen, A. O., (1947), "Radiation chemistry of aqueous solutions", *Nucleonics*, 1 (2), p. 29.

Allen, A. O., (1961), "The radiation chemistry of water and aqueous solutions", van Nostrand New York.

Bibler, N. E., (1980), "Radiolytic gas generation in concrete made with incinerator ash containing transuranium nuclides", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 2, p. 585-592.

Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., and Ross, A. B., (1985), "Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution", *Journal of physical and chemical reference data*, 14 (4), p. 1041-1100.

Bjergbakke, E., Sehested, K., Rasmussen, O. L., and Christensen, H., (1984), "Input files for computer simulation of water radiolysis".

Bouniol, P., (2014), "Radiolysis in cement-based materials; application to radioactive waste-forms", HDR, Université d'Evry-Val d'Essonne.

Bouniol, P. and Bjergbakke, E., (2008), "A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium", *Journal of Nuclear Materials*, 372 (1), p. 1-15.

Brindley, G. and Kao, C.-C., (1984), "Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides", *Physics and Chemistry of Minerals*, 10 (4), p. 187-191.

Burns, W. G. and Sims, H. E., (1981), "Effect of Radiation Type in Water Radiolysis", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 77, p. 2803-2813.

Chupin, F. d. r., (2015), "Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères", PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Desgranges, L., Calvarin, G., and Chevrier, G., (1996), "Interlayer Interactions in $M(OH)_2$: A Neutron Diffraction Study of $Mg(OH)_2$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 52 (1), p. 82-86.

Dimitrijevic, N. M., Henglein, A., and Meisel, D., (1999), "Charge separation across the silica nanoparticle/water interface", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (34), p. 7073-7076.

Evans, M. G. and Uri, N., (1949), "The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO_2 radical", *Transactions of the Faraday Society*, 45, p. 224-230.

Farahani, M., Clochard, M.-C., Gifford, I., Barkatt, A., and Al-Sheikhly, M., (2014), "Differences in fundamental reaction mechanisms between high and low-LET in recent advancements and applications of ionizing radiation", *Radiation Physics and Chemistry*, 105, p. 39-47.

Foos, J., (1994), "Manuel de radioactivité à l'usage des utilisateurs, Tome 2 : Les désintégrations radioactives, les interactions rayonnement-matière, les applications de la radioactivité", Formascience.

Gordon, S., Hart, E. J., Matheson, M. S., Rabani, J., and Thomas, J. K., (1963), "Reactions of the hydrated electron", *Discussions of the Faraday Society*, 36, p. 193-205.

Hickel, B., Corfitzen, H., and Sehested, K., (1996), "Measurement of the rate constants of the reactions OH + $OH^- \rightleftarrows O^- + H_2O$ and OD +$OD^- \rightleftarrows O^- + D_2O$ in forward and reverse directions. Kinetic determination of the p*K*'s of OH and OD radicals", *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (43), p. 17186-17190.

Kaddissy, J., (2016), "Production d'hydrogène par radiolyse de l'eau de structure des hydroxides et oxohydroxides d'aluminium", PhD thesis, Université Paris-Saclay.

Kaddissy, J. A., Esnouf, S., Durand, D., Saffre, D., Foy, E., and Renault, J.-P., (2017), "Radiolytic Events in Nanostructured Aluminium Hydroxides", *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 6365-6373.

Kernbaum, M., (1909), "Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violets", *Radium (Paris)*, 6 (8), p. 225-228.

Lainé, M., Balan, E., Allard, T., Paineau, E., Jeunesse, P., Mostafavi, M., Robert, J.-L., and Le Caër, S., (2017), "Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: influence of the water amount and of the nature of the clay mineral", *RSC Advances*, 7 (1), p. 526-534.

LaVerne, J. A. and Schuler, R. H., (1987), "Track effects in radiation chemistry: production of hydroperoxy radical in the radiolysis of water by high-LET nickel-58 ions", *Journal of Physical Chemistry*, 91 (26), p. 6560-6563.

LaVerne, J. A. and Tandon, L., (2002), "H_2 production in the radiolysis of water on CeO_2 and ZrO_2", *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2), p. 380-386.

LaVerne, J. A. and Tandon, L., (2005), "H_2 and Cl_2 production in the radiolysis of calcium and magnesium chlorides and hydroxides", *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (12), p. 2861-2865.

Le Caer, S., Rotureau, P., Brunet, F., Charpentier, T., Blain, G., Renault, J. P., and Mialocq, J. C., (2005), "Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate", *Chemphyschem*, 6 (12), p. 2585-2596.

Lewis, M. A. and Warren, D. W., (1989), "The use of additives for reducing hydrogen yield in mortar containing slag and chloride salts", *MRS Proceedings*, 176, p. 53.

Matar Briman, I., (2012), "Etude des propriétés des solutions confinées : application aux gels des verres nucléaires", PhD thesis, Université Paris VI.

Möckel, H. J. and Köster, R. H., (1982), "Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low-and intermediate-level waste products", *Nuclear Technology*, 59 (3), p. 494-497.

Nakashima, M. and Aratono, Y., (1993), "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites", *Radiation Physics and Chemistry*, 41 (3), p. 461-465.

Noshita, K., Nishi, T., and Matsuda, M., (1994), "Generation mechanism of hydrogen gas from hardened cement paste by γ-irradiation", MRS Proceedings, 353, p. 921-928.

Offermann, P., (1988), "Calculation of the radiolytic gas production in cemented waste", MRS Proceedings, 127, p. 461.

Parwate, D. and Garg, A., (1984), "Effect of outer cations and water of crystallization on the radiolytic decomposition of nitrates", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 85 (4), p. 203-212.

Petrik, N. G., Alexandrov, A. B., and Vall, A. I., (2001), "Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO_2 and Some Other Oxides", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (25), p. 5935-5944.

Rabani, J. and Matheson, M. S., (1966), "The Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Potassium Ferrocyanide1", *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (3), p. 761-769.

Rabe, J. G., Rabe, B., and Allen, A. O., (1966), "Radiolysis and energy transfer in the adsorbed state", *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (4), p. 1098-1107.

Rotureau, P., (2004), "Etude de la radiolyse de l'eau en milieu poreux", PhD thesis, Université d'Evry-Val d'Essonne.

Rotureau, P., Renault, J. P., Lebeau, B., Patarin, J., and Mialocq, J.-C., (2005), "Radiolysis of confined water: molecular hydrogen formation", *Chemphyschem*, 6 (7), p. 1316-1323.

Schatz, T., Cook, A. R., and Meisel, D., (1998), "Charge Carrier Transfer across the Silica Nanoparticle/Water Interface", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (37), p. 7225-7230.

Schwarz, H. A., Losee, J. P., and Allen, A. O., (1954), "Hydrogen yields in the radiolysis of aqueous solutions", *Journal of the American Chemical Society*, 76 (18), p. 4693-4694.

Shiraishi, H., Sunaryo, G. R., and Ishigure, K., (1994), "Temperature dependence of equilibrium and rate constants of reactions inducing conversion between hydrated electron and atomic hydrogen", *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (19), p. 5164-5173.

Thomas, J. K. and Hart, E. J., (1962), "The radiolysis of aqueous solutions at high intensities", *Radiation Research*, 17 (3), p. 408-418.

Westbrook, M. L., Sindelar, R. L., and Fisher, D. L., (2015), "Radiolytic hydrogen generation from aluminum oxyhydroxide solids: theory and experiment", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303 (1), p. 81-86.

Chapitre 4 : Etude des modifications structurales d'hydrates cimentaires sous irradiation électronique

Chapitre 4 : Etude des modifications structurales d'hydrates cimentaires sous irradiation électronique 137

1 Interaction particule chargée/matière : cas des électrons 142
1.1 Perte d'énergie par collisions inélastiques entre électrons 142
1.2 Rayonnement Bremsstrahlung 144
1.3 Rayonnement Cerenkov 144
1.4 Perte d'énergie par collisions élastiques 145
1.5 Collisions balistiques : notion de dpa et calcul par simulation 146
1.5.1 Section efficace totale de déplacement σ_d 146
1.5.2 Energie seuil de déplacement E_d 146
1.5.3 Calcul du dpa 147
1.6 En résumé 149

2 Irradiations électroniques réalisées 150
2.1 Les échantillons 150
2.2 Paramètres d'irradiation 150

3 Etat de l'art sur l'observation des modifications structurales par diffraction de rayons X 152

4 Données accessibles par DRX sur poudre 154
4.1 Constitution d'un diffractogramme 154
4.1.1 La position des raies 154
4.1.2 L'intensité intégrée 155
4.1.3 La largeur des raies 155
4.1.4 La diffusion diffuse 156
4.2 Observation des modifications structurales par DRX 157
4.2.1 Evolution des distances interréticulaires et des paramètres de maille 157
4.2.2 Analyse microstructurale (taille des cristallites et distorsion de réseau) : méthode de la largeur intégrale et de la variance 157
4.2.2.1 Traitement de l'élargissement de raies 157
4.2.2.2 Mise en œuvre de l'analyse par le logiciel TOPAS 158

5 Modifications structurales d'hydrates cimentaires 159
5.1 Evolution des distances interréticulaires : variation dimensionnelle de la structure 161
5.1.1 Portlandite 161
5.1.2 Brucite 162
5.1.3 Gibbsite 163
5.1.4 Katoite 163
5.1.5 En résumé 164
5.2 Evolution de la largeur des raies : variation de la taille des cristallites et distorsion de réseau 165
5.2.1 Méthode de la largeur intégrale 165
5.2.1.1 Remarque préliminaire 167
5.2.1.2 Résultats 167
5.2.2 Utilisation du modèle d'Ectors 168

6 Conclusions du chapitre 4 172

7 Références bibliographiques 173

Ce chapitre présente dans un premier temps les mécanismes d'interaction électron/matière ainsi que le calcul de quelques grandeurs nécessaires aux interprétations. Les expériences d'irradiation sous faisceau d'électrons y sont ensuite exposées. Pour finir, les modifications structurales des hydrates cimentaires sous irradiation sont observées par diffraction de rayons X. A cet effet, un état de l'art sur l'observation des modifications structurales par diffraction de rayons X est proposé ainsi qu'un rappel sur les données accessibles par DRX sur poudre.

Afin d'étudier la résistance structurale des matrices cimentaires sous irradiation, des irradiations sous faisceau d'électrons ont été réalisées. L'utilisation d'électrons accélérés permet d'intégrer une dose élevée en très peu de temps.

Le ralentissement des électrons au sein de la matière est dû :

(i) aux ionisations et excitations électroniques des atomes de la cible (perte d'énergie par collisions inélastiques) ;
(ii) aux collisions balistiques (perte d'énergie par collision élastique[17]) avec les noyaux de l'atome cible ;
(iii) aux rayonnements de freinage et rayonnement Cerenkov (perte d'énergie radiative).

Le Transfert d'Energie Linéique, TEL, s'exprime alors sous la forme de trois termes, la perte d'énergie cédée par collisions inélastiques, celle cédée par collisions élastiques et celle cédée par énergie radiative (équation 9).

$$\mathrm{TEL} = -\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right] = \left(-\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right]_{\text{inélast.}}\right) + \left(-\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right]_{\text{élast.}}\right) + \left(-\left[\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right]_{\text{radiatif}}\right) \qquad 9$$

A noter que la nature de la particule chargée n'influe que sur la balance entre les trois mécanismes (équation 9).

Dans la littérature, deux affirmations contradictoires existent. D'une part, (i) il est couramment admis que le ralentissement des électrons incidents dans la cible se produit principalement par excitations électroniques et ionisations, et non par collisions balistiques. Il est aussi largement admis qu'au-dessus de 1 MeV, la contribution des déplacements atomiques par collisions balistiques est négligeable. Nous y reviendrons au § 1.5. D'autre part, (ii) comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, § 3, il apparaît que certains dégâts d'irradiation produits sous faisceau d'électrons ne peuvent s'interpréter sans considérer des effets de déplacements atomiques par collisions balistiques au sein de la structure [Aubin-Chevaldonnet, 2009] [Aubin-Chevaldonnet, 2012] [Aubin-Chevaldonnet, 2006] [Costantini, 2016] [Costantini, 2007].

[17] Les collisions balistiques sont des collisions élastiques dans le centre de masse ce qui signifie que les valeurs absolues des vitesses des particules sont inchangées dans le centre de masse [Balanzat, E. and Bouffard, S., (1992), "Basic phenomena of the particle-matter interaction" dans *Materials under Irradiation*, F. Rullier-Albenque A. Dunlop, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publ, p. 7-74.] ; les particules changent simplement de direction. C'est lorsque l'on revient au repère du laboratoire qu'on constate une perte d'énergie pour la particule la plus rapide.

1 Interaction particule chargée/matière : cas des électrons

En raison de la faible masse des électrons, leur interaction avec la matière devrait être décrite par des modèles dérivés de la mécanique quantique relativiste. Toutefois, elle peut être abordée approximativement par la mécanique classique avec un traitement relativiste.

1.1 Perte d'énergie par collisions inélastiques entre électrons

La perte d'énergie par collisions inélastiques d'un électron incident dans une cible de densité électronique NZ_{cible} (N atomes par unité de volume du matériau cible de numéro atomique Z_{cible}) est estimée à partir de la formule de Bethe[18] ((équation 10), [Balanzat, 1992]) et calculée à l'aide du logiciel ESTAR (Stopping-power and Range Tables for Electrons, [Berger, 1992]). On définit la partie inélastique $-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{inélast.}$ du transfert d'énergie linéique (TEL, équation 4) comme suit :

$$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{inélast.} = \frac{2\pi e^4}{m_e v_p^2} N Z_{cible} \left\{ \ln\left(\frac{m_e v_p^2 E_{projectile}}{2I^2(1-\beta^2)}\right) + F(\beta^2) \right\} \qquad 10$$

Où : $F(\beta^2) = 1 - \beta^2 - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right)\ln 2 + \frac{1}{8}\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)^2$

Avec :

e : charge élémentaire

m_e : masse de l'électron

v_p : vitesse du projectile

c : vitesse de la lumière = 3.10^8 m.s^{-1}

$\beta = v_p/c$

I : potentiel d'ionisation moyen, dépendant de la cible. Bethe en donne une expression fondée sur un calcul de l'énergie de polarisation du milieu induite par le passage de l'ion. Dans la littérature, il existe une formule semi-empirique I = 10 Z_{cible} [Bloch, 1933], raffinée depuis [Chu, 1972] de la façon suivante. I est donné par l'équation :

$$logI = \frac{1}{Z}\int 4\pi r^2 dr \rho(r) \log(\gamma h \omega_0)$$

Avec : ρ(r) : la densité électronique

$\omega_0 = (4\pi e^2 \rho/m)^{1/2}$ est la fréquence de résonnance classique

γ : une constante de l'ordre de √2

Ce calcul effectué pour une série de numéro atomique Z conduit à remplacer la constante 10 eV donnée par Bloch par la courbe suivante :

[18] Cette relation s'applique pour des électrons dont l'énergie est supérieure à 10 keV.

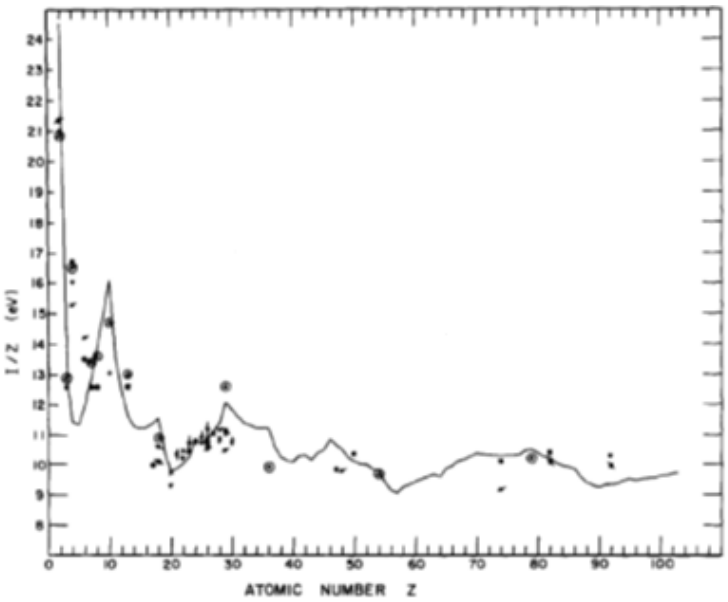


Figure 84 : I/Z = f(Z) ; la courbe en train plein est le calcul proposé par Chu et Powers [Chu, 1972] ; les points représentent des valeurs empiriques et les points entourés par des cercles représentent d'autres calculs théoriques

Le logiciel prend en compte les contributions inélastiques (équation 10) et radiatives (rayonnement de freinage). A 2,5 MeV, cette dernière contribution est négligeable par rapport à la perte d'énergie due aux collisions inélastiques, comme le montre la Figure 85.

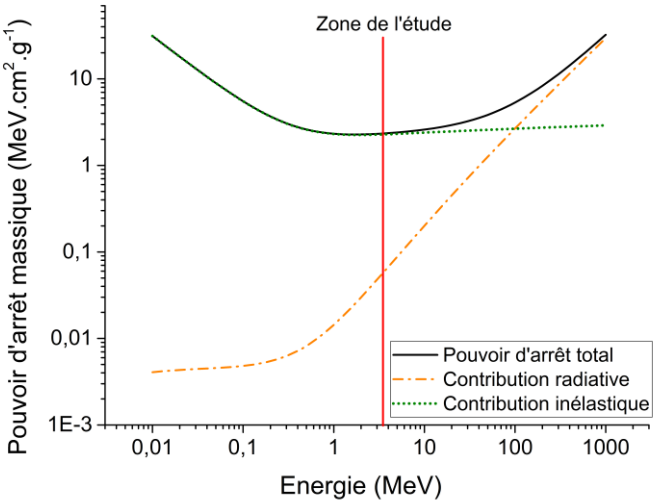


Figure 85 : Pouvoir d'arrêt massique calculé à l'aide du logiciel ESTAR [Berger, 1992] pour un échantillon de portlandite selon l'énergie de l'électron incident. Décomposition des contributions radiatives et inélastiques. Le pouvoir d'arrêt massique est égal au pouvoir d'arrêt, divisé par la densité du matériau cible.

Les valeurs de perte d'énergie inélastiques calculées pour des électrons de 2,5 MeV et le parcours R des électrons correspondant dans la cible sont reportées dans le Tableau 34 pour l'ensemble des hydrates étudiés.

Tableau 34 : Valeurs de la densité ρ, du potentiel d'ionisation I, de la perte d'énergie totale (contribution élastique et radiative) et du parcours R des électrons, estimés à l'aide du logiciel ESTAR [Berger, 1992] pour des électrons de 2,5 MeV. La contribution radiative est indiquée entre parenthèses en colonne 4.

	Densité ρ (g/cm^3) [Taylor, 1997]	**I** (eV) [Berger, 1992]	$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{inélast.}$ (MeV.cm^2/g) [Berger, 1992]	$-\left[\frac{dE}{dx}\right]_{inélast.}$ (MeV/cm) [Berger, 1992]	**R** (mm)
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	2,24	44,3	2,29 (3,9 x 10^{-2})	5,14	4,45
Brucite ($Mg(OH)_2$)	2,39	43	2,29 (3,2 x 10^{-2})	5,46	4,18
Gibbsite ($Al(OH)_3$)	2,42	40,2	2,33 (3,0 x 10^{-2})	5,63	4,05
Katoite (C_3AH_6)	2,53	42,3	2,30 (3,5 x 10^{-2})	5,83	3,92
Monocarboaluminate	2,17	38,8	2,38 (3,2 x 10^{-2})	5,16	4,43
K-struvite	1,86	36,8	2,44 (3,0 x 10^{-2})	4,54	5,02
Ettringite	1,77	34,7	2,50 (3,0 x 10^{-2})	4,43	5,14
C-S-H (1,4)	2,43*	61,3	2,04 (4,1 x 10^{-2})	4,95	4,66

*2,43, est la valeur standard de la littérature que nous avons utilisé pour réaliser le calcul.

Afin de quantifier l'interaction rayonnement/matière, on définit :

- le flux φ comme le nombre de particules incidentes bombardant la cible par unité de temps et par unité de surface. Il s'exprime en (nombre de particules).cm^{-2}.s^{-1} ;
- en intégrant sur la durée t de l'irradiation, on obtient la fluence Φ (en (nombre de particules).cm^{-2}) ;
- la dose absorbée comme la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de matière irradiée. Elle s'écrit : $\left[\frac{dE}{dx}\right]_{inélast.}$ Φ/ρ, avec Φ, la fluence, ρ, la densité atomique et $\left[\frac{dE}{dx}\right]_{inélast.}$ en MeV/cm. Elle s'exprime en gray (Gy) : 1 Gy = 1 J.kg^{-1} ;
- le débit de dose, c'est-à-dire la dose de radiation délivrée par unité de temps, s'exprime en Gy.s^{-1}.

1.2 Rayonnement Bremsstrahlung

Les forces coulombiennes exercées par le noyau provoquent la déviation et le ralentissement de l'électron incident. Ce ralentissement induit à son tour l'émission d'un rayonnement de freinage, appelé Bremsstrahlung. Comme le montre la Figure 85, il sera négligeable par rapport aux collisions inélastiques.

1.3 Rayonnement Cerenkov

Ce rayonnement est produit lorsqu'une particule chargée se déplacerait à une vitesse qui serait supérieure à celle de la lumière dans le milieu traversé. C'est une onde de choc électromagnétique, à l'origine de la couleur bleue des piscines d'entreposage de combustible nucléaire notamment. Comparé aux autres, ce type d'interaction est négligeable.

1.4 Perte d'énergie par collisions élastiques

Dans le cas d'une collision élastique, on définit le paramètre d'impact, b, entre le projectile et la cible comme la distance entre la trajectoire du projectile à grande distance avant la cible et l'axe parallèle passant par le centre de la cible (Figure 86).

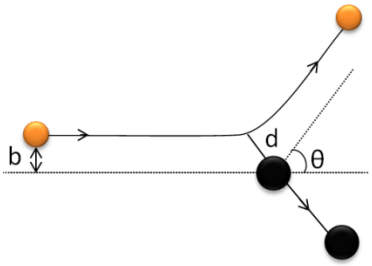


Figure 86 : Représentation schématique d'une collision élastique entre deux particules avec b, le paramètre d'impact et d, la distance minimale d'approche

La section efficace différentielle $\sigma_{(\theta)}$, c'est-à-dire la densité de probabilité pour que les particules soient diffusées dans la direction θ, est alors définie selon l'équation 11 :

$$\sigma_{(\theta)} = \frac{b}{\sin(\theta)}\left|\frac{db}{d\theta}\right| \qquad 11$$

En intégrant $\sigma_{(\theta)}$, on obtient la section efficace totale qui représente la probabilité d'interaction du projectile avec une particule (équation 12) :

$$\sigma_{E_{projectile}} = \int_0^{\pi} \sigma_{(\theta)} 2\,\pi\,\sin(\theta)\,d\theta \qquad 12$$

L'énergie maximale transférée T_m (en eV) par le projectile à la cible lors d'une collision frontale est décrite par l'équation (équation 13) :

$$T_m = 2\,\frac{m_{cible}E_{projectile}(E_{projectile} + 2m_ec^2)}{(m_e + m_{cible})^2c^2 + 2m_{cible}E_{projectile}} \approx 2\,\frac{E_{projectile}(E_{projectile} + 2m_ec^2)}{m_{cible}c^2} \qquad 13$$

Où m_ec^2 = 0,511 MeV et $E_{projectile}$ est donné en MeV

Les valeurs d'énergie maximale transférable aux atomes cibles (en eV) lors d'une collision frontale de 100, 200 keV et 2,5 MeV sont reportées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Valeurs de l'énergie maximale transférable (en eV) aux atomes cibles lors d'une collision frontale de 100, 200 keV et 2,5 MeV (avec A la masse atomique)

	H	**C**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**K**	**Ca**
A	*1,01*	*12,01*	*16,00*	*24,31*	*26,98*	*28,08*	*30,97*	*32,05*	*39,10*	*40,08*
100 keV	241	20,1	15,1	9,9	8,9	8,6	7,8	7,5	6,2	6,0
200 keV	524	43,7	32,5	21,6	19,4	18,7	16,9	16,4	13,4	13,1
2,5 MeV	18910	1575	1182	778	700	675	610	590	484	472

Il apparaît que T_m est d'autant plus élevée que l'énergie des électrons $E_{projectile}$ est grande et que les particules cibles sont légères. Ainsi, l'énergie transférable à l'hydrogène est bien supérieure à celle transférable aux autres éléments. En cas de déplacement atomique, l'hydrogène devrait donc être le plus mobile. On constate par ailleurs que la fraction de l'énergie incidente transférable est nettement plus élevée à 2,5 MeV que dans le domaine des 100-200 keV.

1.5 Collisions balistiques : notion de dpa et calcul par simulation

La perte d'énergie par collision balistique peut aussi contribuer au pouvoir d'arrêt. La notion de dpa, c'est-à-dire le nombre de déplacements par atomes induits par le rayonnement incident, est utilisée pour quantifier les endommagements structuraux induits par collisions balistiques.

1.5.1 Section efficace totale de déplacement σ_d

Pour déterminer le nombre de dpa, il est nécessaire de calculer la section efficace totale de déplacement σ_d. σ_d représente la probabilité de déplacer une particule cible ayant reçu l'énergie nécessaire à son déplacement. Elle s'exprime en barn (1 barn = 10^{-24} cm^2).

Les sections efficaces de déplacement élastiques ont été calculées en fonction de l'énergie du projectile jusqu'à 2,5 MeV pour trois des hydrates afin de mettre en évidence de possibles différences de comportement sous irradiation. Pour cela, le code SMOTT/POLY a été utilisé. Il est fondé sur le modèle proposé par D. LESUEUR [Lesueur, 1981] prenant en compte les collisions élastiques entre atomes de masses différentes et l'existence possible de cascades de déplacement. Ce code ne tient pas compte du pouvoir d'arrêt électronique et considère la cible comme amorphe, c'est-à-dire qu'il néglige à la fois l'ordre à courte et à longue distance dans la cible.

1.5.2 Energie seuil de déplacement E_d

La détermination de σ_d requiert la connaissance des énergies seuil de déplacement (E_d) des atomes de la cible. Or, celles-ci sont inconnues pour les matériaux que nous étudions. Néanmoins, pour les trois hydrates que sont la portlandite ($Ca(OH)_2$), la brucite ($Mg(OH)_2$) et la gibbsite ($Al(OH)_3$) nous avons à notre disposition les énergies seuil de déplacement E_d pour les oxydes CaO, MgO et Al_2O_3 correspondants. Les calculs ont donc été réalisés à partir des valeurs de E_d mesurées pour les oxydes (Tableau 36). En considérant que l'environnement local du cation varie peu entre l'oxyde et l'hydroxyde, les valeurs du Tableau 36 nous permettent d'obtenir un ordre de grandeur des seuils de déplacement pour ces trois hydrates.

Tableau 36 : Valeurs des énergies seuil de déplacement pour les oxydes MgO, CaO et Al_2O_3

Matériau	E_d (cation) (eV)	E_d (anion) (eV)	Référence
MgO	52	54	[Hayes]
CaO	50	50	[Hayes]
Al_2O_3	25	75	[Zinkle, 1997]

D'autre part, comme nous pouvons le voir dans le Tableau 36, pour un même élément, les énergies seuil de déplacement peuvent varier en fonction de la structure du matériau considéré.

Pour les hydrates plus complexes tel que l'ettringite $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$, les σ_d n'ont pas pu être calculés car la littérature ne fournit pas de données concernant l'énergie seuil de déplacements

des atomes constitutifs de matériaux présentant une composition et une structure proche de ces hydrates.

1.5.3 Calcul du dpa

Le nombre de déplacement par atome est calculé à partir de la relation suivante (équation 14) :

$$\text{dpa} = \boldsymbol{\sigma_d}\,\Phi, \qquad \text{avec } \Phi \text{ la fluence} \tag{14}$$

Les sections efficaces σ_d ont été calculées pour la portlandite ($Ca(OH)_2$), la brucite ($Mg(OH)_2$) et la gibbsite ($Al(OH)_3$) en considérant plusieurs valeurs d'énergie seuil de déplacement comprises entre 20 et 80 eV, aussi bien pour l'oxygène que pour les cations. Ces sections efficaces sont représentées sur la Figure 87. Il apparaît qu'elles sont assez semblables pour les trois hydrates. Par conséquent, les déplacements par collisions balistiques devraient être voisins pour les trois matériaux.

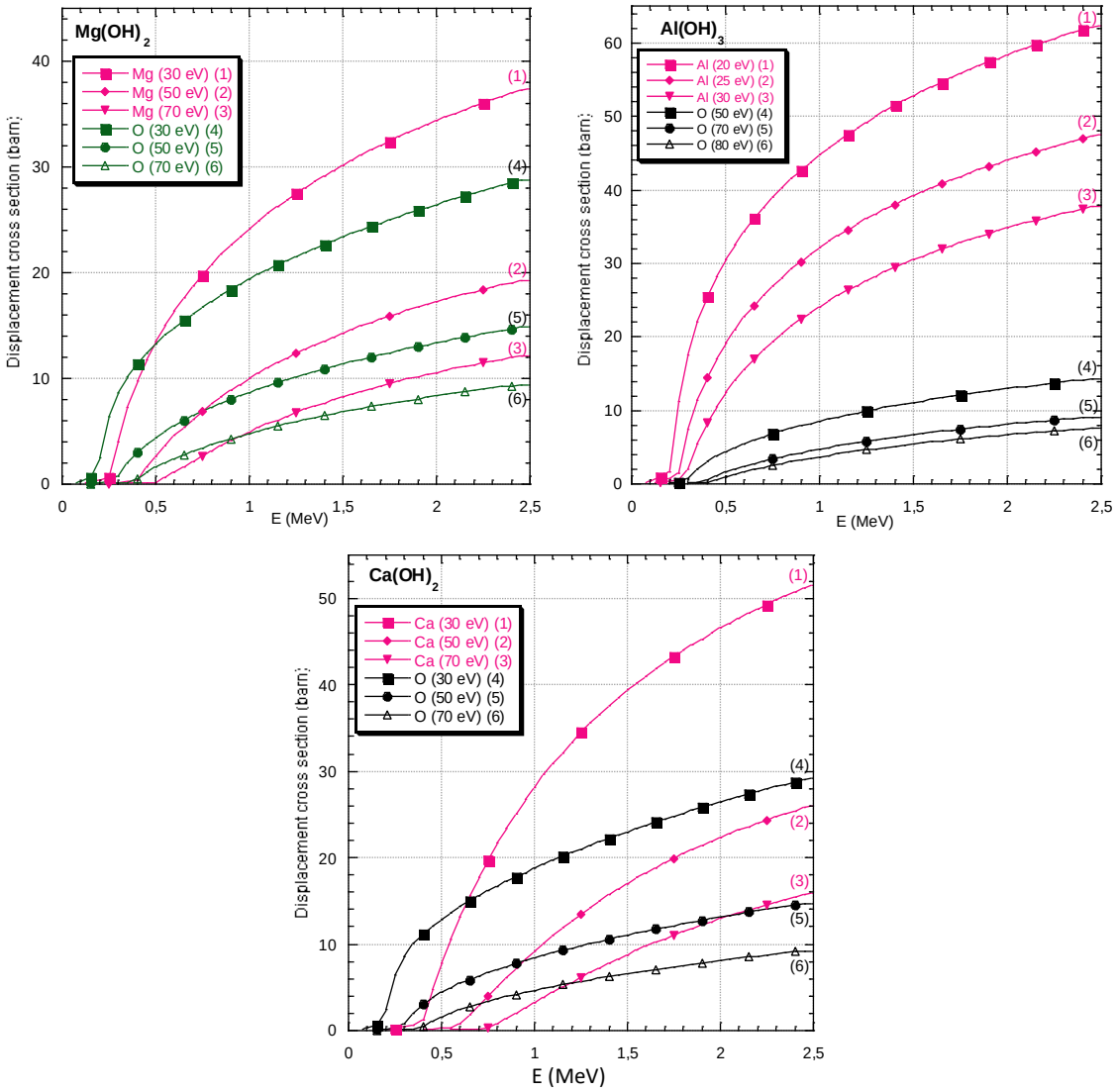


Figure 87 : Sections efficaces de déplacement σ_d calculées à l'aide du code SMOTT/ POLY pour des collisions élastiques [Lesueur, 1981]. Les valeurs des énergies seuil de déplacement considérées sont reportées entre parenthèses dans la légende.

Pour le calcul de dpa, deux valeurs de σ_d ont été considérées, les valeurs minimales et maximales calculées pour chaque ion (Tableau 37). Ce choix arbitraire nous permet de donner une gamme de dpa possibles.

Pour les trois hydrates considérés, les valeurs de dpa[19] obtenues sont du même ordre de grandeur, en considérant la même gamme de fluence. Pour une fluence de l'ordre de 10^{17} $e^-.cm^{-2}$, les valeurs de dpa n'excèdent pas 5.10^{-5} dpa. Pour une fluence d'un ordre de grandeur supérieure, les valeurs de dpa restent faibles, entre 20 et 40.10^{-5} dpa. Cela signifie qu'au maximum, un atome sur 2500 sera déplacé de sa position. Dans tous les cas, les valeurs obtenues sont faibles par rapport aux déplacements observés dans les éléments constitutifs d'un réacteur nucléaire. A titre d'exemple, une gaine de combustible d'un réacteur rapide utilisée pendant 2 ans est soumise à 100 dpa, c'est-à-dire qu'en moyenne, chaque atome du matériau aura été déplacé une centaine de fois pendant son utilisation [Lemaignan, 2012].

Tableau 37 : Nombre de déplacement par atome calculé pour deux valeurs de courant et pour deux valeurs de la section efficace de déplacement (σ_d) pour la portlandite, la brucite et la gibbsite. Pour chaque valeur de σ_d considérée, nous avons reporté l'élément pour lequel la simulation a été effectuée.

		Portlandite $Ca(OH)_2$				**Brucite $Mg(OH)_2$**				**Gibbsite $Al(OH)_3$**			
Energie (MeV)		2,5											
Courant (µA)		20		25		25		20		29		24	
Flux ($.10^{13}$ $e^-.cm^{-2}.s^{-1}$)		9,5		11,8		11,8		9,5		13,7		11,4	
Durée (min)		210		1350		120		1430		100		1283	
Fluence ($.10^{17}$ $e^-.cm^{-2}$)		7,4		95,9		8,5		81,3		8,2		87,2	
Anion	**σ_d** (barn)	9	28	9	28	9	28	9	28	7	15	7	15
	dpa (10^{-5})	0,7	2,1	8,6	26,9	0,8	2,4	7,3	22,8	0,6	1,2	0,6	13,1
Cation	**σ_d** (barn)	16	52	16	52	12	37	12	37	38	62	38	62
	dpa (10^{-5})	1,2	3,8	15,3	49,9	1,0	3,2	9,8	30,1	3,1	5,1	33,1	54,1

Par ailleurs, pour un dpa de l'ordre de 10, Zinkle et Pells reportent un gonflement de l'échantillon de l'ordre de 4 % pour une alumine irradiée par des ions argon de 4 MeV (Figure 88) [Zinkle, 1998]. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la diffraction de rayons X permet de calculer les déformations relatives de la maille (§ 4.2.1). Il sera donc intéressant de comparer les pourcentages de la littérature à ceux obtenus ici par mesure de la variation relative des paramètres de maille.

[19] Les valeurs de σ_d listées dans le Tableau 37 sont obtenues par simple lecture sur la Figure 87

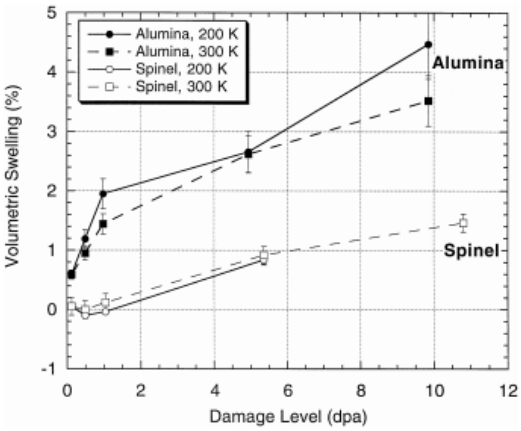


Figure 88 : Gonflements mesurés sur certains oxydes après irradiation sous ions argon de 4 MeV, pour des températures de 200 K et 300 K [Zinkle, 1998]

1.6 En résumé

Nous retiendrons que lorsque le projectile est un électron, il est généralement admis que la perte d'énergie se fait par collisions inélastiques. Dans la littérature on trouve néanmoins des cas où cette affirmation semble discutable, par exemple comme c'est le cas dans les expériences d'Aubin réalisées sur la hollandite où on observe un déplacement des ions baryum [Aubin-Chevaldonnet, 2006]. Il nous semble par conséquent utile d'estimer la contribution élastique dans nos composés, quantifiée par les dpa discutés ci-dessus.

Pour les expériences d'irradiations à mener, trois grandeurs doivent être déterminées :

- le transfert d'énergie linéique, c'est-à-dire la perte d'énergie du projectile par unité de longueur parcourue dans la cible ;
- la fluence, c'est-à-dire le nombre de particules incidentes par unité de surface ;
- la dose absorbée, c'est-à-dire la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de la cible.

Ces grandeurs sont données par le Tableau 34 et le Tableau 38.

2 Irradiations électroniques réalisées

Les irradiations électroniques de cette étude ont été réalisées à l'aide de l'accélérateur d'électrons de l'installation SIRIUS du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, Ecole Polytechnique, France). L'installation SIRIUS est une plateforme d'irradiation qui possède un accélérateur d'électrons de type Van de Graaff. Cet accélérateur produit des électrons d'énergie comprise entre 150 keV et 2,5 MeV. Ce type d'irradiation a été réalisé sur les échantillons d'hydrate uniquement afin de s'affranchir dans un premier temps de la complexité d'une pâte de ciment, constituée d'un nombre important de phases.

2.1 Les échantillons

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur (surface d'irradiation = 1,33 cm^2). Ils sont disposés sur un socle en cuivre de 3 cm d'épaisseur et recouverts d'une feuille de cuivre de 25 µm d'épaisseur destinée à assurer leur maintien (Figure 89). L'ensemble est positionné verticalement dans l'enceinte d'irradiation, c'est-à-dire orthogonalement au faisceau incident (Figure 89). L'enceinte est maintenue sous hélium afin d'éviter des réactions d'oxydation et de limiter l'échauffement du matériau. Lors de l'irradiation, un suivi de la température du porte échantillon en cuivre est assuré pour vérifier que l'échauffement global du matériau n'est pas trop important. Pour chaque hydrate, la température ne doit pas dépasser la température de début de décomposition mesurée par ATG, auquel cas il serait impossible de décorréler les effets liés à un effet de déshydratation à ceux liés à l'irradiation.

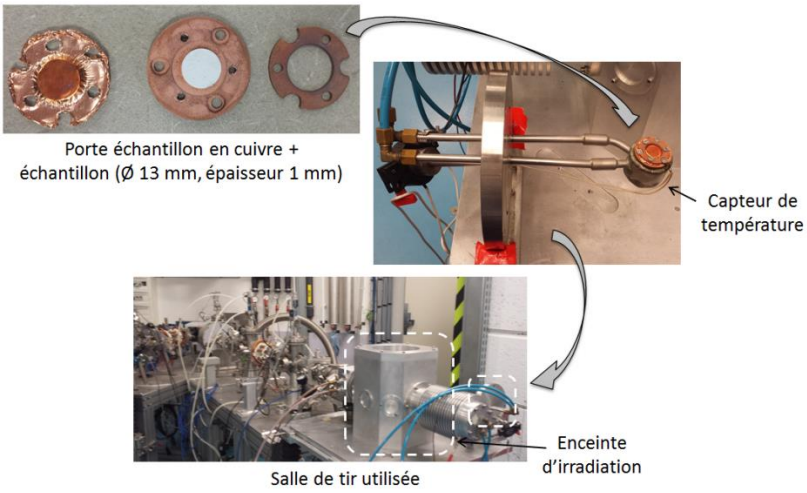


Figure 89 : Dispositif expérimental utilisé sur la plateforme SIRIUS

L'épaisseur des échantillons a été choisie inférieure au parcours moyen R des électrons, de l'ordre de 4 mm (Tableau 34), pour éviter un effet de charge du matériau. Pour rappel, R est calculé à l'aide du logiciel ESTAR (Stopping-power and Range Tables for Electrons [Berger, 1992]).

2.2 Paramètres d'irradiation

Les trois paramètres régissant une expérience d'irradiation sous faisceau d'électrons sont l'énergie des électrons, la fluence et la dose adsorbée, discutées précédemment (§ 1.6). L'ensemble des irradiations électroniques réalisées sur la plateforme SIRIUS ainsi que les paramètres expérimentaux sont récapitulés dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Paramètres expérimentaux de l'ensemble des irradiations électroniques réalisées sur la plateforme SIRIUS

Hydrate	Energie (MeV)	Courant (µA)	Flux (x 10^{13} $e^-.cm^{-2}.s^{-1}$)	Fluence (x 10^{17} $e^-.cm^{-2}$)	Dose	Durée d'irradiation	Température (°C)
Portlandite $Ca(OH)_2$	2,5	20	9,5	7,4	**270 MGy**	2h10min	37 ≤ T ≤ 43
		25	11,8	95,9	**3,5 GGy**	22h30min	42 ≤ T ≤ 49
Brucite $Mg(OH)_2$		25	11,8	8,5	**310 MGy**	2h	37 ≤ T ≤ 43
		20	9,5	81,3	**3,0 GGy**	23h50min	45 ≤ T ≤ 50
Gibbsite $Al(OH)_3$		29	13,7	8,2	**310 MGy**	1h40min	41
		24	11,4	87,2	**3,0 GGy**	21h20min	41
Katoite C_3AH_6		20	9,5	8,3	**310 MGy**	2h26min	52
		22	10,4	81,2	**3,0 GGy**	21h40min	50
Monocarbo.		22	10,4	9,4	**360 MGy**	2h30min	50
K-struvite		5	2,4	10,2	**400 MGy**	12h	24
Ettringite		10	4,7	8,2	**330 MGy**	4h50min	27
C-S-H (1,4)		10	4,7	8,5	**280 MGy**	5h	28

L'énergie des électrons fournie par l'accélérateur est fixée à 2,5 MeV. L'échauffement sous faisceau nécessite de limiter le courant afin de ne pas dépasser une température maximale qui dépend de chaque échantillon. La fluence et la dose en sont déduites à la fin de l'expérience. Les hydrates dont la structure contient uniquement des groupements hydroxyles ont été irradiés jusqu'à quelques GGy dans le but d'intégrer une dose très importante permettant d'exacerber les modifications structurales éventuelles. Comme le montre le Tableau 38, pour l'ensemble des hydrates étudiés, les doses absorbées sont voisines (300 MGy et 3 GGy). Par conséquent, on s'attend a priori à ce que les dommages d'irradiation soient comparables pour ces composés.

3 Etat de l'art sur l'observation des modifications structurales par diffraction de rayons X

L'irradiation à des doses élevées produit divers types d'endommagement des matériaux. On peut observer une amorphisation, l'apparition de nouvelles phases ou l'apparition d'un désordre plus local lié à la création de défauts variés. Quel que soit le mode d'action sur le matériau, irradiation, pression, température, champ magnétique ou électrique, les méthodes d'analyse sont les mêmes. Pour observer les modifications liées à l'ordre à grande distance, la méthode expérimentale la plus appropriée est la diffraction. Pour observer l'ordre à courte distance, on peut utiliser : (i) des techniques de sonde locale (résonance paramagnétique électronique ou magnétique : RPE ou RMN), (ii) la diffraction (rayons X, neutrons) ou la diffusion inélastique des neutrons qui permettent dans ce cas d'analyser la diffusion diffuse liée à l'ordre local, (iii) la diffusion quasi élastique ou inélastique de la lumière : diffusions Brillouin et Raman. La microscopie électronique à transmission fournit pour sa part une vaste gamme de méthodes d'irradiation in situ et d'analyse.

Nous avons utilisé la diffraction de rayons X qui nous a permis d'étudier la déformation des mailles et les modifications de la microstructure accessibles par cette méthode.

On trouve peu de données sur ce sujet dans la littérature. Elles portent principalement sur des irradiations réalisées sous le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à transmission (MET) : amorphisation du quartz α [Hobbs, 1980], déshydratation de la gibbsite [Kogure, 1999]. Malheureusement, le flux d'un MET est nettement supérieur à celui d'un accélérateur d'électrons et les gammes d'énergie sont différentes. A titre d'exemple, dans son étude sur l'amorphisation du quartz, Hobbs utilisait un flux supérieur à 10^{22} $e.m^{-2}.s^{-1}$ contre environ 10^{13} $e.m^{-2}.s^{-1}$ pour l'accélérateur d'électrons utilisés au cours de ce travail. Les mécanismes mis en jeu sont donc différents et les résultats ne sont donc pas comparables directement.

D'autre part, les études traitant de l'irradiation de matériaux sous électrons accélérés portent principalement sur des matériaux de type semi-conducteur pour lesquelles les propriétés observées dépendent de la structure de bande et du gap, qu'il est difficile de comparer aux matériaux cimentaires de type ionique.
A notre connaissance, seules deux études nous fournissent des premiers éléments de réponses.
La première étude porte sur le comportement sous irradiation par électrons accélérés d'un composé de structure de type hollandite [Aubin-Chevaldonnet, 2009]. La hollandite, de formule générale $Ba_xCs_y(M,Ti)_8O_{16}$ (avec $x + y < 2$, M étant un cation trivalent tel que Al^{3+}), a été envisagée comme matrice de confinement du césium radioactif. L'étude réalisée couple différentes techniques dont la diffraction de rayons X et la résonance paramagnétique électronique. Les résultats obtenus par DRX sur un échantillon de hollandite de formule $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ irradié sous électrons accélérés (énergie de 2,5 MeV, fluence = $1,2 \times 10^{19}$ $e^-.cm^{-2}$) [Aubin, 2004] ne montrent qu'un très faible élargissement de raies, sans déplacement significatif de la position des pics (Figure 90, [Aubin-Chevaldonnet, 2009]). Les auteurs concluent sur une augmentation du désordre induite par irradiation. De plus, en couplant ces résultats à des clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution, ils mettent en évidence que ce désordre est induit par le déplacement des ions Ba^{2+} dans la structure.

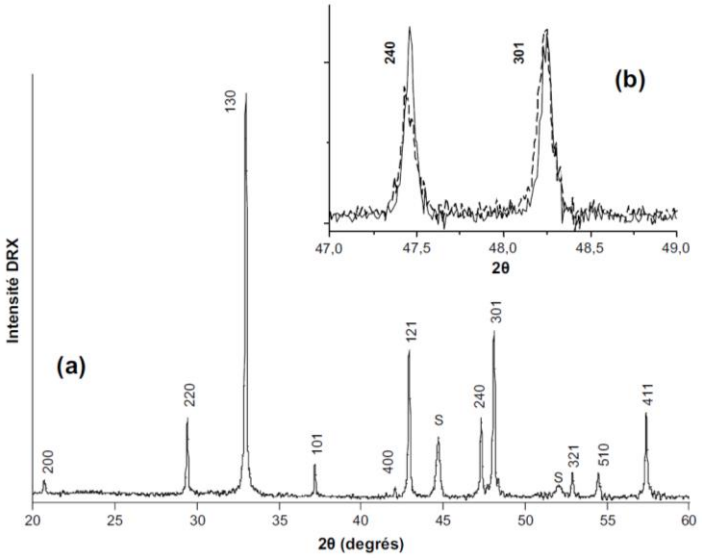


Figure 90 : Diffractogramme d'un échantillon de hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant (courbe en trait plein) et après irradiation (courbe en pointillée) sous faisceau d'électron (2,5 MeV, fluence : $1,2 \times 10^{19}$ $e^{-}.cm^{-2}$) [Aubin-Chevaldonnet, 2009]

La seconde étude porte sur l'irradiation de géopolymères sous faisceau d'électrons accélérés de 2,5 MeV (débit de dose : 0,4 et 20 MGy/h ; dose absorbée : 1 à 301 MGy) [Chupin, 2015]. Les auteurs n'observent pas de cristallisation de phase sous irradiation et remarquent que la position des pics de diffraction est identique avant et après irradiation.

4 Données accessibles par DRX sur poudre

La diffraction de rayons X est utilisée depuis des décennies pour étudier les dommages d'irradiation dans les monocristaux [Souilah, 2016]. Ici, nous transposons cette technique à l'étude de poudres.

4.1 Constitution d'un diffractogramme

Un diffractogramme de poudre est constitué :

(i) de raies de diffraction, dont on peut extraire trois types d'information : la position des raies, l'intensité intégrée et la largeur des pics ;

(ii) d'un fond continu comportant de nombreuses contributions d'origine diverses :

- le bruit instrumental : bruit électronique du détecteur, diffusion de l'air et du porte échantillon ;
- une contribution liée à l'échantillon : il se traduit par (i) la diffusion diffuse liée à l'ordre local réel, c'est-à-dire à l'écart entre la position réelle des atomes dans le cristal et leur position moyenne prise en compte dans les raies de diffraction, (ii) la fluorescence X.

Voyons plus en détail les informations accessibles par l'analyse des raies de diffraction.

4.1.1 La position des raies

La position angulaire θ des pics de diffraction est déterminée par la loi de Bragg (équation 15).

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad 15$$

Avec λ, la longueur d'onde incidente et d_{hkl}, la distance interréticulaire où h, k et l sont les indices de Miller.

Les distances interréticulaires d_{hkl} sont elles-mêmes reliées aux paramètres de maille par les formules du Tableau 39.

Tableau 39 : Expressions algébriques des distances interréticulaires (d_{hkl}) en fonction des paramètres de maille

System	$1/d_{hkl}^2$
Cubic	$(h^2+k^2+l^2)/a^2$
Tetragonal	$\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal and trigonal (P)	$\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk)+\frac{l^2}{c^2}$
Trigonal (R)	$\frac{1}{a^2}\left(\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+hl+kl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{1+2\cos^3\alpha-3\cos^2\alpha}\right)$
Monoclinic	$\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$
Triclinic	$(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1}\left(\frac{h^2}{a^2}\sin^2\alpha+\frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta+\frac{l^2}{c^2}\sin^2\gamma+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\frac{2lh}{ca}(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)\right)$

4.1.2 L'intensité intégrée

L'intensité intégrée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure $|F_{hkl}|^2$, lui-même relié au facteur de diffusion et aux positions atomiques par la formule suivante (équation 16) :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{-\frac{B_j sin^2\theta}{\lambda^2}} e^{2i\pi}(hx_j + ky_j + lz_j) \qquad 16$$

Avec :

F : facteur de structure
n : nombre d'atomes de la maille
x, y, z : positions atomiques
f : facteur de diffusion atomique
h, k, l : indices de Miller
B : facteur d'agitation thermique

Elle est aussi en particulier reliée à la texture et à la quantité de la phase dans un mélange.

4.1.3 La largeur des raies

La largeur d'une raie de diffraction comprend deux contributions : la largeur instrumentale et la largeur intrinsèque liée à l'échantillon.

La largeur liée à l'échantillon peut provenir de plusieurs types de variations microstructurales :

(i) la réduction de la taille des cristallites. Pour rappel, un cristallite est un domaine cohérent de diffraction, à ne pas confondre avec une particule ou un grain (échelle du MEB) (Figure 91). La réduction de la taille des cristallites est donc synonyme de réduction du domaine de cohérence de diffraction ; ici, probablement due à l'apparition de défauts créés sous irradiation ;

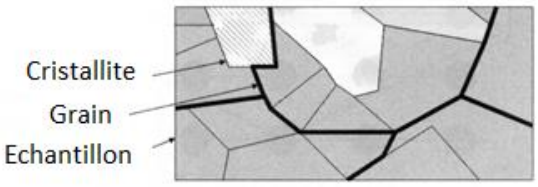


Figure 91 : Cristallite et grain [Chateigner, 2010]

(ii) une variation des distances réticulaires en raison de contraintes externes, de défauts internes (dislocations, lacunes, interstitiels) ou d'une variation de composition chimique : c'est l'effet de microcontrainte ou de microdistorsion de réseau (Figure 92). Cette variation est modélisée par une distribution des distances autour d'une valeur moyenne éventuellement déplacée par rapport à la valeur observée pour le cristal parfait.

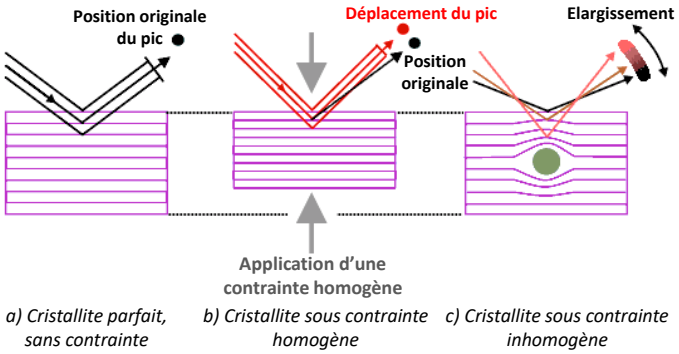


Figure 92: Représentation de l'effet de microdistorsion de réseau (ou microcontrainte)

4.1.4 La diffusion diffuse

L'écart entre la position réelle des atomes dans le cristal et leur position moyenne prise en compte dans les raies de diffraction conduit au phénomène de diffusion diffuse [Krivoglaz, 1969].

L'intensité du signal mesuré expérimentalement peut s'écrire comme la somme de l'intensité de diffraction I_D, c'est-à-dire l'intensité due au signal cohérent de diffraction, et l'intensité de diffusion diffuse I_{DD}, c'est-à-dire l'intensité due à la diffusion diffuse (équation 17).

$$I(2\theta) = I_D(2\theta) + I_{DD}(2\theta) \qquad 17$$

Les pics de Bragg sont ainsi associés à une structure moyenne et à des facteurs de structure moyens. La diffusion diffuse, qui prend de l'intensité aux pics de Bragg en la redistribuant dans le fond continu, a un impact sur l'ensemble du diffractogramme : les raies de diffraction et le fond continu (Figure 93).

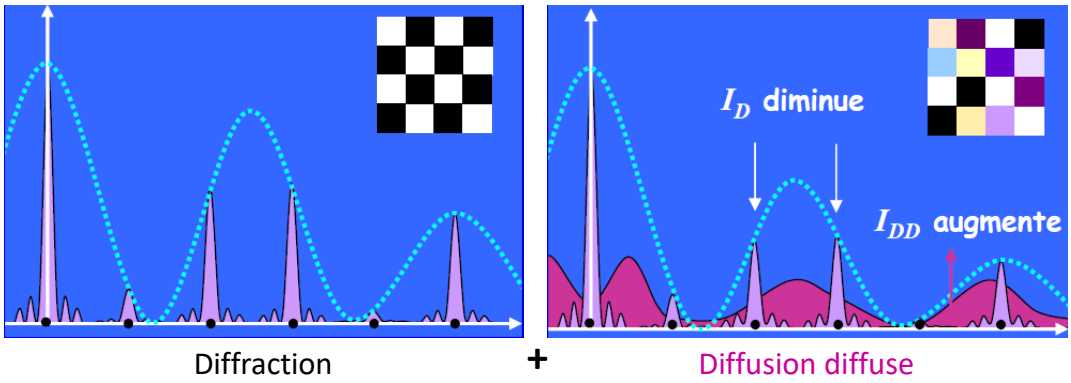


Figure 93 : Impact de la diffusion diffuse sur le profil de raie obtenu par diffraction de rayons X [Ravy]

Il existe de nombreux types de désordre pouvant donner lieu à une diffusion diffuse. Pour que cette diffusion soit observée par DRX en diffusion élastique, il est nécessaire que le désordre soit statique à l'échelle du temps de l'interaction (10^{-15} s), bien plus rapide que les mouvements atomiques (10^{-12} s). Dans la littérature, on trouve une abondance de modèles donnant lieu à des profils de raies différents. On peut imaginer avoir :

- de la diffusion de Huang, due à un désordre de position avec de grands déplacements (comme ce peut être le cas dans les alliages métalliques). Cela se traduit par une atténuation et un élargissement des raies de Bragg et par l'apparition d'un fond continu localisé à leur pied ;

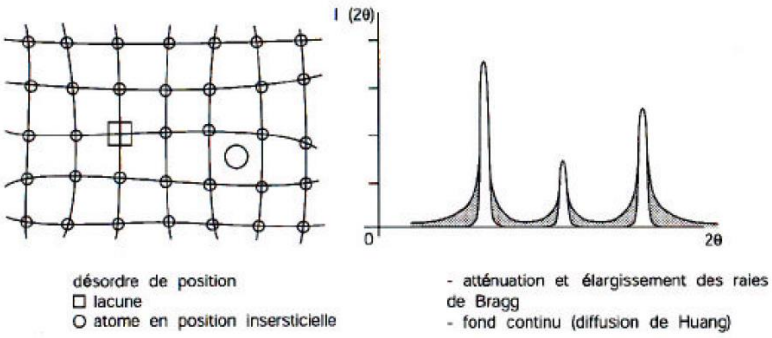


Figure 94 : Désordre de position : diffusion de Huang [Lauriat, 1999]

- de la diffusion de Laue associée à un désordre de composition[20] des atomes, tel que le désordre chimique dans les alliages ;
- un désordre de petits déplacements autour de chaque position atomique peut se traduire sur un diffractogramme par une croissance du fond continu vers les grands angles, croissance modélisée par un terme en $1 - e^{-\alpha q^2}$ (où q = 4π sinθ/λ est le module du vecteur de diffusion), modulée par les facteurs de forme atomiques.

4.2 Observation des modifications structurales par DRX

Nous venons de voir l'ensemble des informations que peut fournir un diffractogramme de rayons X. Voyons maintenant les méthodes pour extraire ces informations.

4.2.1 Evolution des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Une première information, directement extraite des diagrammes de diffraction, est la mesure des paramètres de maille, dont on déduit le volume de la maille et la densité. On peut ainsi quantifier la dilatation à l'échelle de la maille du matériau sous irradiation.

Une seconde information, plus précise, est la donnée des diverses distances interréticulaires d_{hkl} associées aux diverses familles de plans réticulaires. Une analyse détaillée des variations des écarts $d-d_0$ de ces distances entre l'échantillon irradié et l'échantillon initial non irradié permet d'appréhender la déformation isotrope ou anisotrope de la maille. En pratique, les déformations relatives $(d-d_0)/d_0$ et $(V-V_0)/V_0$ fournissent des indications plus intéressantes que les simples variations $(d-d_0)$ et $(V-V_0)$ car elles sont comparables.

4.2.2 Analyse microstructurale (taille des cristallites et distorsion de réseau) : méthode de la largeur intégrale et de la variance

Dans un diffractogramme, l'information microstructurale est contenue dans l'élargissement des raies de diffraction. Il existe de nombreuses méthodes traitant cet élargissement de raie. L'annexe C.1 présente plus en détail les deux méthodes que nous utilisons : méthode de la largeur intégrale et méthode de la variance.

4.2.2.1 Traitement de l'élargissement de raies

La méthode de la largeur intégrale modélise (i) une taille apparente de cristallite pondérée en volume ε_β (ou L_{vol}), et une taille « réelle » D et (ii) une microdistorsion (ou taux de microcontraintes), noté ici ε_{strain} (Tableau 45). Le paramètre D résulte d'une modélisation basée sur des cristallites sphériques de diamètre D.

Une autre approche permet, dans certains cas, de considérer des cristallites non sphériques : le modèle d'Ectors, fondé sur la méthode de la variance, introduit des cristallites de forme cylindrique,

[20] Pour la diffraction des neutrons, qui distingue les nucléides plutôt que les atomes, on observe une diffusion de Laue, constante, qui résulte du désordre isotopique. Cette diffusion incohérente peut devenir très importante et masquer les raies de Bragg, comme c'est le cas pour l'Hydrogène ou le Vanadium. Pour les neutrons, les facteurs de formes atomiques de la diffraction des rayons X sont remplacés par des constantes, les longueurs de diffusion, ce qui explique pourquoi la diffraction de neutrons permet de mieux séparer les diverses composantes de la diffusion diffuse.

ellipsoïdale ou parallélépipédique. Nous avons considéré le modèle cylindrique, pour lequel on ajuste le diamètre et la hauteur du cylindre (notés D_{100} et D_{001} sur le Tableau 46).

4.2.2.2 Mise en œuvre de l'analyse par le logiciel TOPAS

Le logiciel TOPAS (version 4, Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany, 1996–2007) met en œuvre la méthode de Rietveld. Il est fondé sur l'approche des paramètres fondamentaux [Cheary, 1992] [Klug, 1954]. Le profil de raie de diffraction est représenté par la convolution d'une fonction instrumentale, calculée en modélisant les différentes contributions de l'appareil (la source et les éléments d'optique), et d'un profil de diffraction intrinsèque à l'échantillon, lié à la microstructure et aux imperfections de la structure (à l'échelle atomique) de l'échantillon (voir annexe C.1).

5 Modifications structurales d'hydrates cimentaires

Les modifications structurales induites par irradiation électronique des hydrates cimentaires constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien et de la brucite ont été étudiées par diffraction de rayons X.

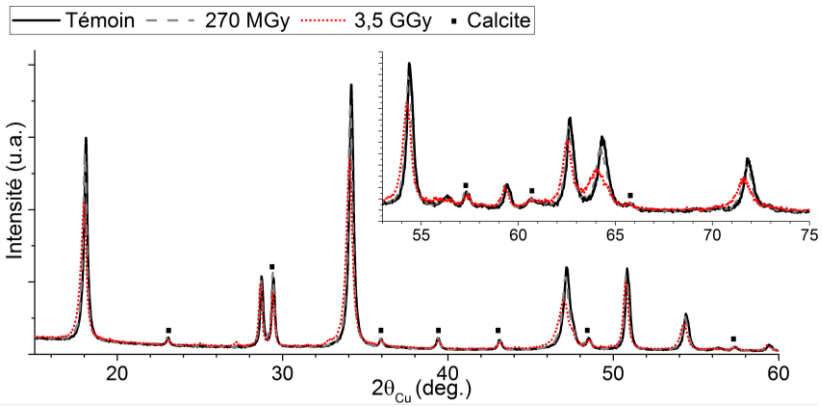
Dans un premier temps, les irradiations électroniques ont été conduites jusqu'à quelques centaines de MGy pour l'ensemble des hydrates. Les modifications structurales observées étant minimes, nous ne nous attarderons pas sur ces résultats. Le lecteur pourra trouver les résultats de DRX ainsi que leur interprétation en annexe G. De façon générale, pour ces conditions d'irradiation, la structure de tous les hydrates est conservée jusqu'à quelques centaines de MGy.

Au vu des résultats obtenus, nous avons testé à des doses plus importantes la résistance structurale des hydrates sous irradiation. Pour cela, nous avons réalisé des irradiations en intégrant une dose environ 10 fois plus importante, de l'ordre du GGy. La limitation d'accès du temps de faisceau d'irradiation et les conditions d'irradiation associées nous ont amenées à concentrer ces essais sur quatre échantillons : la gibbsite ($Al(OH)_3$), la katoite ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$), la portlandite ($Ca(OH)_2$) et la brucite ($Mg(OH)_2$). Ce choix a été effectué en fonction de la pertinence de l'hydrate (le monocarboaluminate étant une phase minoritaire son étude présente un intérêt moins important) et des conditions imposées par l'expérience. Aussi, pour intégrer une telle dose sur une durée de 24 heures environ, il est nécessaire d'utiliser un flux élevé. Ceci induit une élévation de température pendant l'irradiation jusqu'à des valeurs de 40 à 50 °C, qui pourrait endommager certains hydrates. En effet, dans ces conditions de température, l'ettringite, la K-struvite et le C-S-H se décomposent thermiquement.

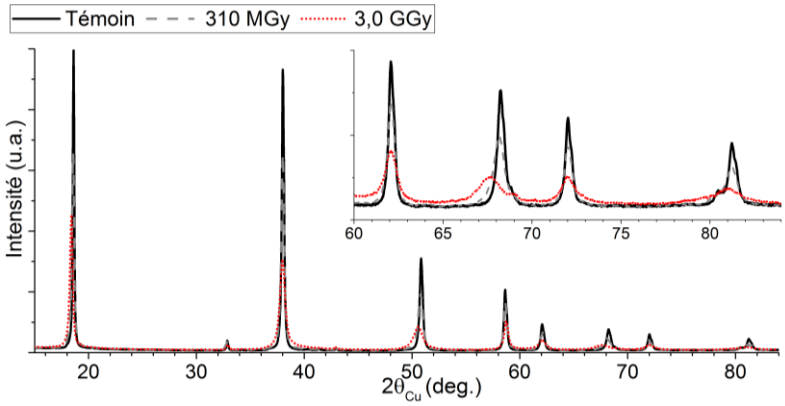
Cette partie présente les évolutions microstructurales des échantillons de gibbsite, katoite, portlandite et brucite irradiés jusqu'à 3 – 3,5 GGy. Pour faciliter l'interprétation des résultats, nous présenterons également les résultats obtenus à 300 MGy.
Les diffractogrammes obtenus pour les différentes doses adsorbées sont donnés en Figure 95. Pour ces quatre hydrates, nous n'observons pas d'amorphisation mais nous observons tout de même une évolution de la structure sous faisceau d'électrons.

Afin d'interpréter ces résultats, nous nous sommes intéressés successivement à l'impact de l'irradiation sur les distances interréticulaires (d_i) et les largeurs de raies.

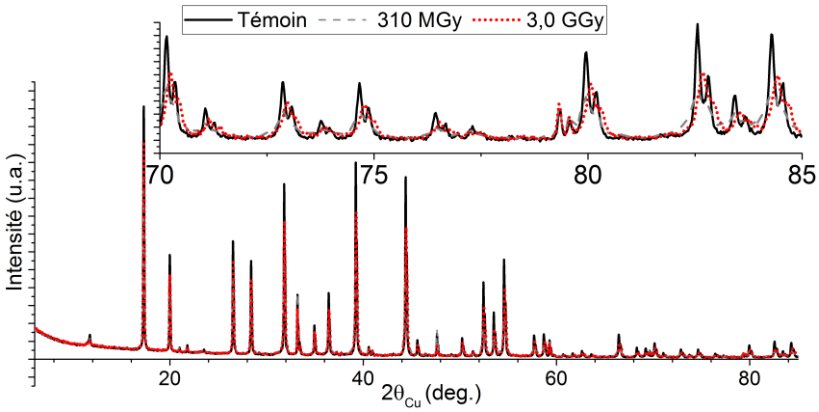
(a) Portlandite $Ca(OH)_2$:



(b) Brucite $Mg(OH)_2$:



(c) Katoïte $Ca_3Al_2(OH)_{12}$:



(d) Gibbsite $Al(OH)_3$:

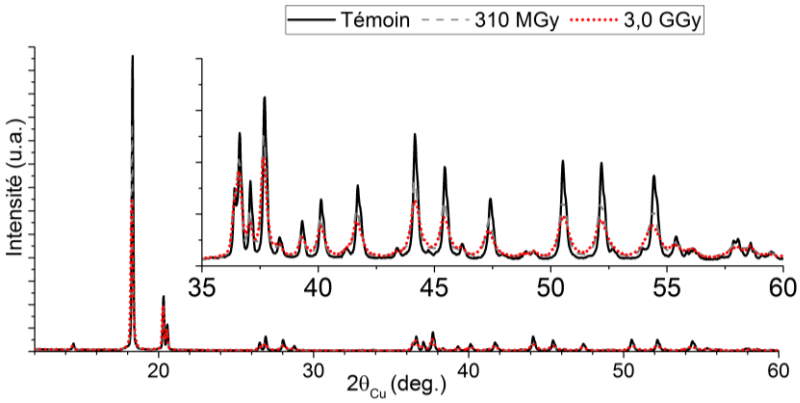
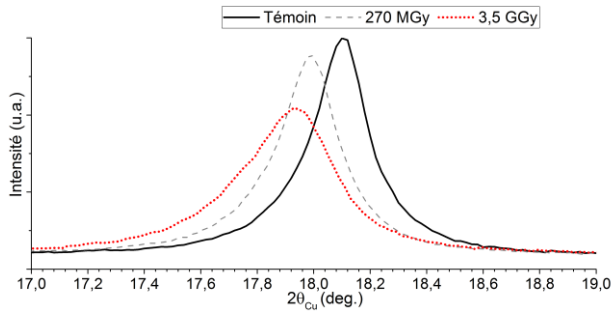
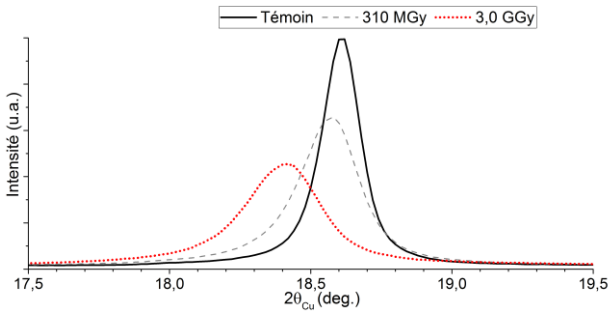
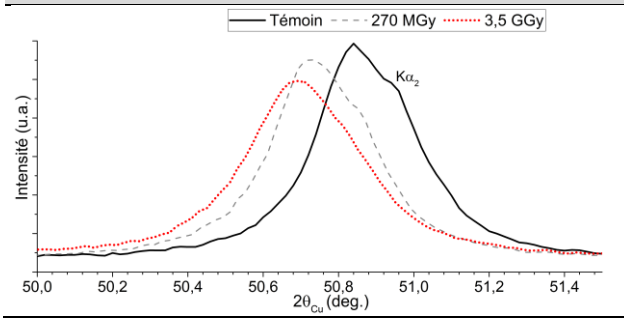
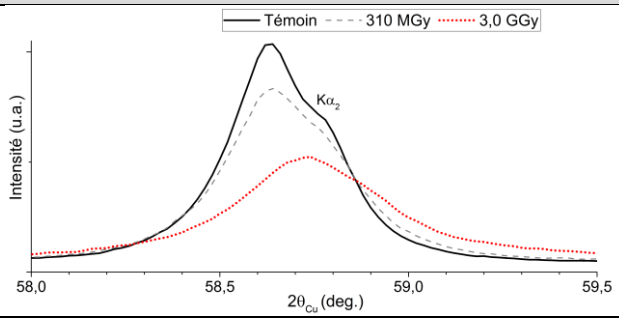


Figure 95 : Mise en évidence de l'évolution structurale sous irradiation électronique de la portlandite, de la brucite, de la katoite et de la gibbsite, sous faisceau d'électrons à 2,5 MeV

5.1 Evolution des distances interréticulaires : variation dimensionnelle de la structure

L'évolution des distances interréticulaires se traduit par un déplacement des pics de diffraction. Ce déplacement est nettement visible sur les échantillons de portlandite et de brucite pour les raies 001 et 110 (Tableau 40).

Tableau 40 : Observation des déplacements des pics de diffraction (raies 001 et 110) sous irradiation aux électrons (2,5 MeV) de la portlandite et de la brucite

Portlandite $Ca(OH)_2$	**Brucite $Mg(OH)_2$**
Raie 001	
	
Raie 110	
	

Les valeurs des distances interréticulaires (d_i) issues du résultat du calcul Rietveld sont reportées en fonction des indices des plans hkl pour chacun des quatre hydrates en annexe H. Leur variation relative en fonction de la dose adsorbée est également reportée en annexe H.

5.1.1 Portlandite

Pour la portlandite, à 3,5 GGy, cette variation est comprise entre 0,13 et 0,47 %, selon la famille de plan considérée (annexe H). Une légère augmentation est aussi constatée dès 270 MGy. L'augmentation des distances interréticulaires traduit une dilatation de l'échantillon sous irradiation. Cette dilatation semble plus marquée dans la direction c de l'axe hexagonal (famille de plan 00l), avec une augmentation de l'ordre de 0,47 %.

Par ailleurs, pour chaque affinement Rietveld nous avons accès aux paramètres de maille (a et c pour la portlandite hexagonale) à partir desquels nous pouvons calculer divers indicateurs : le volume de la maille V permet de suivre une éventuelle dilatation et la baisse de densité associée ; pour une maille hexagonale, le rapport c/a permet de suivre une anisotropie de la variation dimensionnelle.

Nous pouvons donc analyser leurs variation δV/V et δ [c/a]/[c/a] par rapport à l'échantillon témoin non irradié. Les résultats sont portés dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Variation du volume de la maille et des paramètres de maille de la portlandite sous irradiation électronique (2,5 MeV)

Portlandite	Témoin	270 MGy	3,5 GGy
a (Å)	3,5921	3,5936	3,5969
δa/a (%)	-	0,040	0,134
c (Å)	4,9115	4,9160	4,9348
δc/c (%)	-	0,091	0,474
V ($Å^3$)	54,8834	54,9776	55,2910
δV/V (%)	-	0,172	0,743
c/a	1,36730	1,36799	1,37195
δ [c/a]/[c/a] (%)	-	0,050	0,34

On observe une augmentation sous irradiation du volume de la maille de la portlandite, variation qui devient importante lorsque l'échantillon est irradié à 3,5 GGy. L'évolution du rapport c/a montre un allongement de la maille dans la direction de l'axe hexagonal c, probablement associé à un élargissement de l'espace interfeuillet.

5.1.2 Brucite

La même démarche a été appliquée à l'échantillon de brucite. Les résultats sont reportés en annexe H. La portlandite et la brucite ayant la même structure cristallographique, on s'attend à observer un comportement sous irradiation identique pour ces deux hydrates.

Ce n'est cependant pas le cas. En effet, pour la brucite, la variation relative des distances interréticulaires en fonction de la dose adsorbée est à la fois positive pour c, comprise entre 0,028 et 0,73 %, et négative pour a, comprise entre -0,17 et -0,27 % (annexe H). La brucite se dilate dans la direction de l'axe hexagonal et se contracte dans le plan hexagonal (a,b).

La variation du volume et du rapport c/a des paramètres de maille de la brucite en fonction de la dose d'irradiation adsorbée est donnée dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Variation du volume de la maille et des paramètres de maille de la brucite sous irradiation électronique (2,5 MeV)

Brucite	Témoin	310 MGy	3,0 GGy
a (Å)	3,1489	3,1480	3,1403
δa/a (%)	-	-0,028	-0,273
c (Å)	4,7750	4,7846	4,8100
δc/c (%)	-	0,201	0,733
V ($Å^3$)	41,0034	41,0629	41,0783
δV/V (%)	-	0,145	0,183
c/a	1,51641	1,51988	1,53171
δ [c/a]/[c/a] (%)	-	0,229	1,009

Pour la brucite, la variation des paramètres a et c est nettement plus importante que pour la portlandite, presque le double, mais la variation en sens contraire observée pour la brucite conduit à une augmentation moindre (quatre fois moins) du volume de la maille.

5.1.3 Gibbsite

Intéressons-nous maintenant aux résultats obtenus sur l'échantillon de gibbsite, reportés en annexe H. La présence d'un grand nombre de raies de diffraction, 349 raies pour la gibbsite contre 27 pour la portlandite, complique l'analyse. La variation relative des distances interréticulaires en fonction de la dose adsorbée est plus faible dans la gibbsite que dans les échantillons de portlandite et de brucite. Des variations positives et négatives sont observées (Tableau 43).

Tableau 43 : Variation du volume de la maille et valeurs des paramètres de maille de la gibbsite sous irradiation électronique (2,5 MeV)

Gibbsite	Témoin	310 MGy	3,0 GGy
V (Å^3)	426,7241	427,0167	427,1482
δV/V (%)	-	0,0686	0,0994
a (Å)	8,6750	8,6771	8,6773
δa/a (%)	-	0,024	0,027
b (Å)	5,0727	5,0741	5,0729
δb/b (%)	-	0,027	0,004
c (Å)	9,7280	9,7288	9,7332
δc/c (%)	-	0,008	0,053
β (°)	94,5708	94,5095	94,4566
δβ/β (°)	-	-0,065	-0,121

Le seul résultat net est une dilatation continue le long de l'axe c intervenant surtout aux fortes doses ; la dilatation dans la direction de l'axe a est moindre et intervient surtout aux faibles doses. Dans le plan monoclinique (a,c) la maille s'allonge dans la direction c, accompagnée par une réduction de l'angle monoclinique β. Le comportement de l'axe monoclinique b est plus exotique : après avoir augmenté dans les mêmes proportions que l'axe a aux faibles doses, il se contracte ensuite aux fortes doses pour revenir quasiment à sa valeur de départ avant irradiation. Devant ce résultat a priori surprenant, nous avons répété l'expérience qui s'est avérée reproductible.
On observe donc une déformation complexe de la maille, avec deux mécanismes à l'évidence différents aux faibles doses et aux fortes doses.

5.1.4 Katoite

Pour la katoïte, cubique, il n'existe qu'un seul paramètre, a ou V ($V=a^3$, $\delta V/V = 3\ \delta a/a$). La grande maille produit des raies d'indices élevés dont l'analyse détaillée n'apporte aucune information exploitable car les raies d'indices simples ne sont pas accessibles.
La dilatation en volume se situe dans la moyenne par rapport aux autres composés (Tableau 44).

Tableau 44 : Variation du volume de la maille et valeur de paramètre de maille de la katoite sous irradiation électronique (2,5 MeV)

Katoite	Témoin	310 MGy	3,0 GGy
V (Å^3)	1990,77	1991,41	1982,97
δV/V (%)	-	0,032	-0,392
a (Å)	12,5798	12,5812	12,5633
δa/a (%)	-	0,011	-0,131

On observe un comportement semblable à celui observé pour l'axe monoclinique de la gibbsite : après une dilatation assez faible aux faibles doses, on observe une contraction aux fortes doses, suffisamment forte pour conduire à 3 GGy à un volume de maille inférieur au volume de départ.

5.1.5 En résumé

La portlandite et la brucite, toutes deux rhomboédriques et décrites en maille hexagonale, montrent une évolution progressive de leurs distances interréticulaires au cours de l'irradiation (Figure 96). Cette évolution est plus marquée à 3 GGy pour la brucite que pour la portlandite. De plus, l'évolution des distances interréticulaires en fonction de la dose semble présenter un palier vers 3 GGy pour les deux hydrates, indiquant que la structure se situerait autour de son maximum de gonflement. Cette hypothèse est à confirmer par l'acquisition de données à plus fortes doses.
Ensuite, la différence de l'évolution des paramètres de mailles sous irradiation de ces deux hydrates se traduit d'une part, par un comportement plus anisotrope de la brucite, avec une contraction continue dans le plan hexagonal (a,b) accompagnant la dilatation le long de l'axe c hexagonal et d'autre part, par une variation en valeur absolue de la brucite deux fois plus forte que pour la portlandite.
A noter que l'effet de gonflement observé pour ces deux hydrates, avec un $\delta V/V$ de l'ordre de 0,15 à 0,75 %, n'est pas si faible comparativement aux variations observées dans certains oxydes irradiés aux ions[21] [Sattonnay, 2008] [Zinkle, 1998] (§ 1.5.3). Plus précisément, si on compare les gonflements proprement dits, nous observons des valeurs du même ordre de grandeur que dans les oxydes (0,5 % à quelques %). Par contre, si on rapporte les gonflements aux dpa, on observe dans les oxydes des valeurs inférieures à 2 % par dpa, alors que nous obtenons dans la portlandite et la brucite des valeurs beaucoup plus élevées, entre 10^3 et 10^4 % par dpa. Ces dernières valeurs sont comparables à celles des argiles (de l'ordre de 10^4 % par dpa) qui, comme nos composés, possèdent des atomes d'hydrogène. Dans tous les cas, il est difficile de connaître la balance entre les contributions élastique et électronique. Un certain nombre d'arguments [Balanzat, communication privée] plaident pour un gonflement induit par les chocs élastiques dans l'alumine et un gonflement induit par les excitations électroniques dans les argiles. On peut émettre l'hypothèse que les dpa que nous avons calculés ici sans prendre en compte les atomes d'hydrogène sont comparables au moins qualitativement à ce qui est observé dans les oxydes de Zinkle, alors que le gonflement par dpa, élevé, est comparable à celui observé dans les argiles et pourrait être dû aux déplacements des atomes d'hydrogène.

Pour la gibbsite monoclinique et la katoïte cubique, on observe un comportement distinct, jusqu'à 300 MGy de celui qui est observé jusqu'à 3 GGy. Après avoir observé une dilatation jusqu'à 300 MGy, on observe au contraire une contraction aux plus fortes doses. Cette contraction, isotrope pour la katoïte cubique, est limitée à l'axe monoclinique b pour la gibbsite, dans laquelle la dilatation se poursuit dans le plan monoclinique (a,c). Il est raisonnable de penser que deux mécanismes distincts interviennent pour ces deux composés.

Par opposition aux discussions des paragraphes qui suivent, qui concernent la microstructure, les résultats décrits ici concernent des variations à l'échelle de la maille.

[21] Zinkle et Pells reportent un gonflement de l'ordre de 4 % pour une alumine irradiée par des ions argon de 4 MeV. Le nombre de déplacements par atome est de l'ordre de 10.

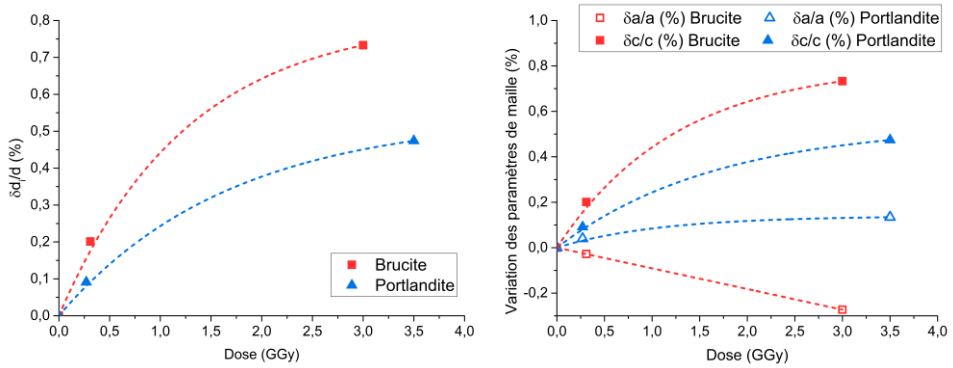


Figure 96 : A gauche, variations relatives (en %) des distances interréticulaires (raies 00l) de la portlandite et de la brucite en fonction de la dose ; à droite, variations relatives (en %) des paramètres de maille δa/a (en caractère vide) et δc/c (en caractère plein) de la portlandite et de la brucite en fonction de la dose. Evolution sous irradiation aux électrons (2,5 MeV)

5.2 Evolution de la largeur des raies : variation de la taille des cristallites et distorsion de réseau

Nous venons de voir que l'irradiation induit une variation dimensionnelle de la structure cristalline de la portlandite, de la brucite, de la gibbsite et de la katoite. Analysons maintenant leur microstructure.

5.2.1 Méthode de la largeur intégrale

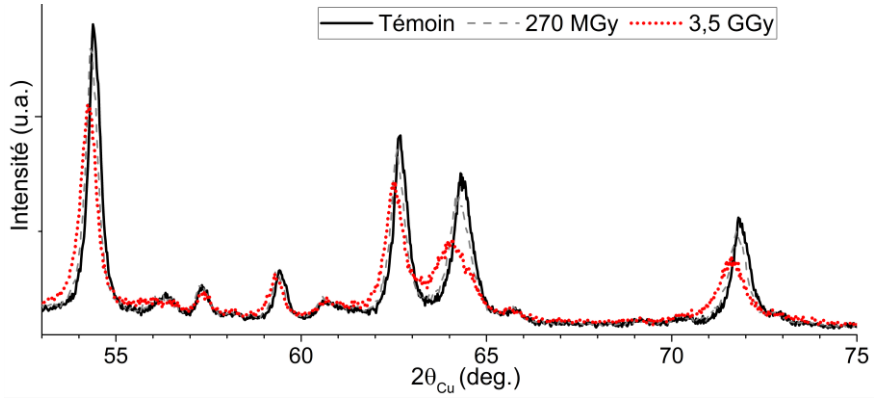
Les résultats obtenus par la méthode de la largeur intégrale sont reportés dans le Tableau 45. Sont donnés : la taille moyenne apparente des cristallites pondérée en volume ε_β (ou noté L_{Vol}), la taille réelle de cristallite D en considérant des cristallites sphériques, le taux de microdistorsion ε_{strain}, le résidu de Bragg R_B et le facteur d'accord de profile R_{wp} (R_B et R_{wp} doivent être le plus faible possible, voir annexe C.1 pour leur définition).

Pour nous aider dans nos interprétations, nous avons aussi reporté en Figure 97 un zoom des différents diffractogrammes pour les valeurs élevées de 2θ.

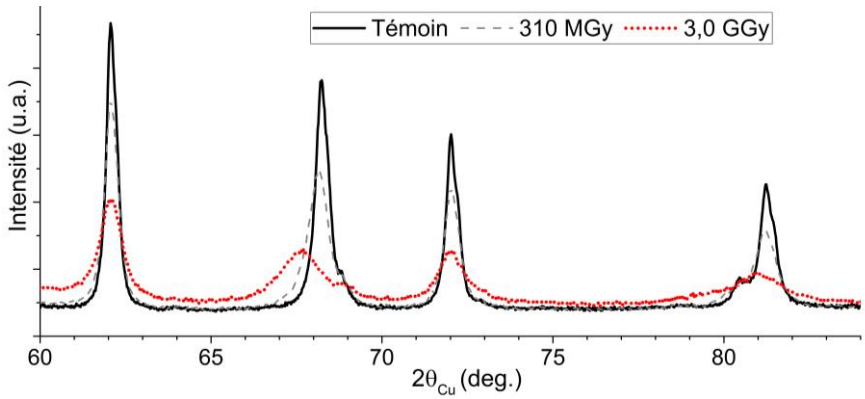
Tableau 45 : Ensemble des données microstructurales extraites par la méthode de la largeur intégrale et valeurs des facteurs d'accords correspondant au résultat du calcul Rietveld. Les valeurs en rouge, à l'évidence fausses, montrent les limites de la méthode.

Echantillon	Dose adsorbée	ε_β ou L_{Vol} (nm)	D (nm)	ε_{strain} (%)	R_B	R_{wp}
Portlandite	*Témoin*	27 ± 2	36	0,033	4,32	7,93
	270 MGy	27 ± 2	36	0,044	4,59	8,12
	3,5 GGy	24 ± 2	32	0,112	5,22	10
Brucite	*Témoin*	67 ± 2	89	0,092	3,32	7,29
	310 MGy	37 ± 2	49	0,111	4,12	9,54
	3,0 GGy	*365 ± 280*	-	0,379	5,11	11,92
Gibbsite	*Témoin*	*452 ± 142*	-	0,069	3,23	7,11
	310 MGy	*632 ± 2576*	-	0,12	2,11	7,08
	3,0 GGy	*632 ± 6000*	-	0,20	3,09	8,93
Katoïte	*Témoin*	153 ± 5	204	0,021	2,74	5,80
	310 MGy	177 ± 10	236	0,090	2,46	5,69
	3,0 GGy	120 ± 4	160	0,047	2,53	5,73

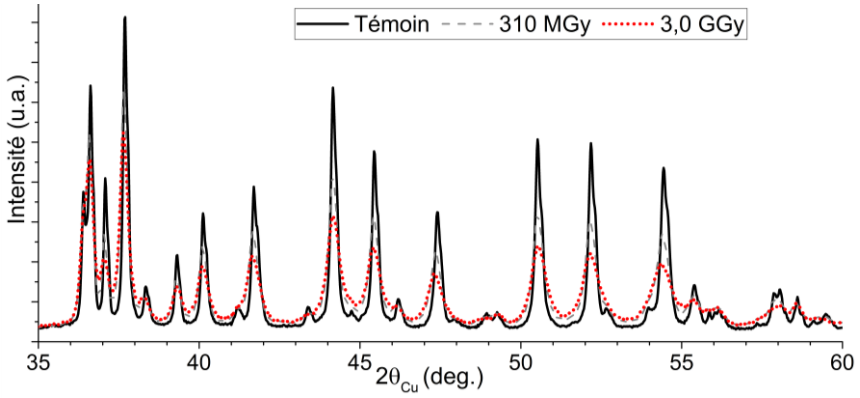
(a) Portlandite $Ca(OH)_2$:



(b) Brucite $Mg(OH)_2$:



(c) Gibbsite $Al(OH)_3$:



(d) Katoïte $Ca_3Al_2(OH)_{12}$:

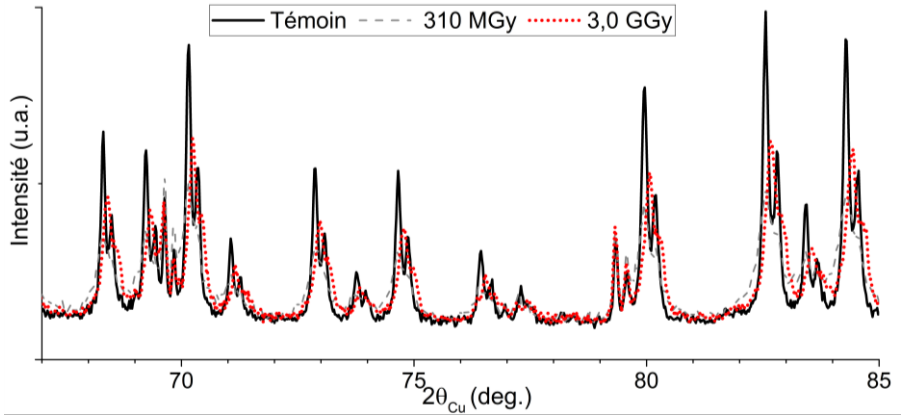


Figure 97 : Mise en évidence de l'augmentation du fond aux valeurs élevées de 2θ (irradiations électroniques, 2,5 MeV)

5.2.1.1 Remarque préliminaire

Lorsque l'on souhaite déterminer une taille de cristallite, il est intéressant de coupler les résultats obtenus par DRX à ceux obtenus par microscopie électronique en transmission (MET). En effet, le MET permet de visualiser les cristallites, et donc notamment leur morphologie. Connaître la morphologie des cristallites est particulièrement utile ensuite pour évaluer qualitativement l'écart entre la morphologie prise en compte dans les modèles structuraux utilisés en DRX et la morphologie réelle de l'échantillon. Dans notre cas, les expériences au MET n'ont pas été réalisées car le faisceau généré par ce type d'appareil endommagerait très rapidement les hydrates. Par conséquent, les tailles de cristallites reportées dans ce manuscrit ne tiennent pas compte de la morphologie réelle des cristallites. Néanmoins, dans notre cas, il nous importe uniquement de comparer les résultats avant et après irradiation, en supposant que l'incertitude est identique sur l'ensemble des échantillons.

5.2.1.2 Résultats

Pour la portlandite, nous constatons que la taille des cristallites est conservée jusqu'à 270 MGy et qu'une légère distorsion de réseau apparaît. A 3,5 GGy la taille de cristallite D diminue légèrement. Ceci est probablement dû à un nombre de défauts créés plus important à forte dose, conduisant à une diminution du domaine cohérent de diffraction. Aussi, le taux de microdistorsion ε_{strain} augmente à 3,5 GGy. De façon générale, nous pouvons dire que la structure de la portlandite est conservée jusqu'à forte dose, c-à-d 3,5 GGy, tout en subissant de légères modifications microstructurales.

Concernant la brucite, son comportement est là encore différent de celui de la portlandite. La taille des cristallites diminue fortement dès 310 MGy et, à plus forte dose (3 GGy), le résultat de l'affinement Rietveld n'a plus de sens. Les hypothèses permettant d'appliquer le modèle ne sont donc probablement plus vérifiées dans ce dernier cas. En effet, en regardant plus attentivement le signal de diffraction aux valeurs élevées de 2θ, nous constatons une élévation du signal par rapport au signal de l'échantillon témoin et de l'échantillon irradié à 310 MGy. Cette élévation est probablement associée à une diffusion diffuse, induite par l'apparition de désordre sous irradiation. Les modèles structuraux pris en compte lors de l'analyse Rietveld ne permettent a priori pas de considérer un tel désordre.

Lorsqu'un signal diffus apparaît et ne peut être correctement pris en compte par la modélisation en polynôme de Tchébychev, le programme cherche toujours à ajuster un profil sur la base donnée par l'équation de l'intensité calculée au pont i (yci, voir annexe C.1). Ce sont alors les profils de raies calculés qui prennent cela en compte en générant des raies très larges dont l'enveloppe va prendre en compte le fond continu.
Inversement, lorsqu'un système comporte un très grand nombre de raies (grandes mailles) les raies, bien calculées dans ce cas, se confondent et on observe à la fois un fond continu, qui peut donner l'impression qu'il s'agit d'une diffusion diffuse, et des grandes raies qui n'ont aucune existence en tant que tel et ne sont que des recouvrements de raies. Ceci est observé en particulier avec le C_3S dont la maille comporte plusieurs centaines d'atomes [de Noirfontaine, 2000].

Dans notre cas, sur des échantillons sous forme de poudre, il n'est pas possible de discriminer la ou les origines de la diffusion diffuse. Pour cela, il faudrait faire une analyse de diffusion de neutrons sur

un monocristal. Néanmoins, nous pouvons exclure les échanges d'atomes (c-à-d la diffusion de Laue) dans le cas de la portlandite ($Ca(OH)_2$), de la brucite ($Mg(OH)_2$) et de la gibbsite ($Al(OH)_3$).

Aussi, comme nous venons de le voir, l'analyse de la largeur des raies de diffraction peut s'avérer un bon indicateur de l'apparition de désordre. Cependant, en présence de désordre, les résultats de tailles de cristallites obtenus par les calculs sont aberrants si le programme n'a pas pu prendre en compte le fond continu.

A noter qu'aucune élévation du fond continu n'est observée dans le cas de la portlandite et de la katoite.

La katoïte présente un comportement particulier sous irradiation. Contrairement aux deux précédents hydrates, ses paramètres microstructuraux ne varient pas linéairement en fonction de la dose absorbée. Par rapport à l'échantillon témoin, il y a d'abord augmentation puis diminution de la taille des cristallites[22]. Aussi, le taux de microdistorsion ε_{strain} varie dans le même sens. Ce comportement peut expliquer la variation du paramètre de maille discuté précédemment (§5.1.4).

Pour l'échantillon de gibbsite[23], la méthode de Rietveld ne permet pas de réaliser l'analyse microstructurale ; les valeurs obtenues sont totalement incohérentes, y compris pour l'échantillon non irradié. Cette méthode n'est donc pas adaptée, probablement à cause de l'anisotropie des cristallites ou du très grand nombre de raies. A noter que le fond a aussi tendance à augmenter aux valeurs élevées de 2θ, comme dans le cas de la brucite.

5.2.2 Utilisation du modèle d'Ectors

Pour la portlandite, Ectors montre que l'affinement Rietveld peut être amélioré en considérant des cristallites anisotropes, assimilés à des cylindres de dimension D_x, D_z [Ectors, 2017]. Les résultats obtenus en appliquant ce modèle sont reportés dans le Tableau 46. Les résultats obtenus sur l'échantillon témoin sont en accord avec ceux obtenus par Ectors (D_x = 26 nm, D_z = 11 nm).

Par rapport au modèle supposant des cristallites isotropes (cas de la méthode de la largeur intégrale) le résidu de Bragg R_B et le facteur d'accord de profil R_{wp} obtenus ici sont meilleurs.

Comme observé en appliquant la méthode de la largeur intégrale, la taille des cristallites est conservée jusqu'à 270 MGy. A plus forte dose, 3,5 GGy, la taille des cristallites diminue aussi, et ce dans chacune des directions du cylindre. La diminution est cependant plus marquée selon la direction 001, de l'ordre de 40 %, que selon la direction 100, de l'ordre de 20 %.

La brucite possédant la même structure cristallographique que la portlandite, nous avons aussi voulu appliquer le modèle d'Ectors (Tableau 47). Jusqu'à 310 MGy, nous observons une diminution anisotrope de la taille des cristallites, diminution plus marquée selon la direction 001, de l'ordre de 50 %, que selon la direction 100, de l'ordre de 33 %. L'anisotropie observée est identique à celle observée dans la portlandite. A 3 GGy, le profil de raies calculé s'accorde difficilement avec le résultat

[22] Rappelons ici qu'un comportement analogue a été observé pour l'évolution du paramètre de maille.

[23] Rappelons également ici que la gibbsite montre aussi un comportement complexe au niveau de la maille avec une réduction du paramètre de maille a aux fortes doses.

expérimental ; il paraît préférable de ne pas tenir compte des valeurs de taille de cristallites dans ce cas.

De façon générale, nous constatons que, dans le cas de la brucite, l'affinement n'est pas amélioré par rapport à la méthode classique de la largeur intégrale. Ceci s'explique probablement par des dégâts microstructuraux plus importants sur la brucite qui ne permettent plus d'appliquer les hypothèses de ce modèle.

Tableau 46 : Détermination de la taille des cristallites de la portlandite : comparaison des résultats obtenus en considérant des cristallites isotropes (sphériques) ou des cristallites anisotropes (cylindriques)

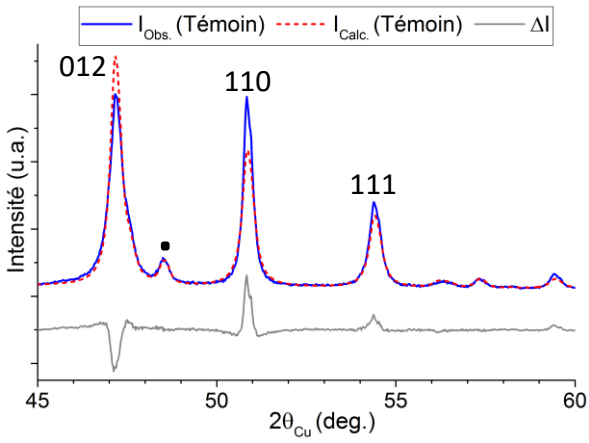
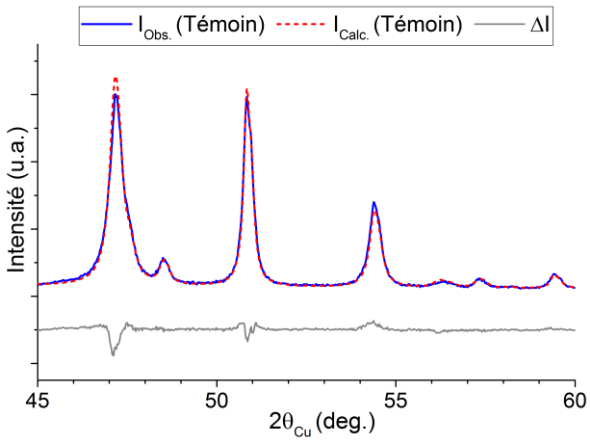
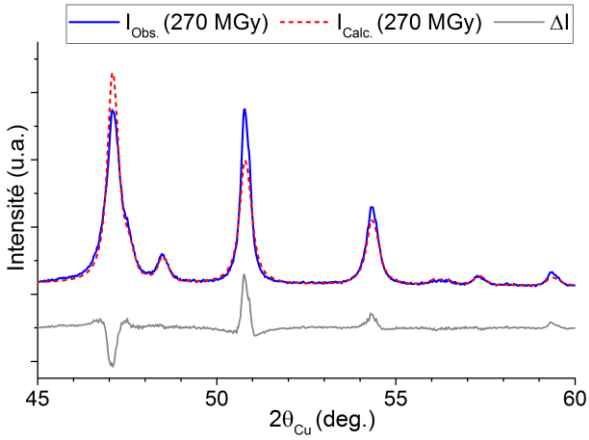
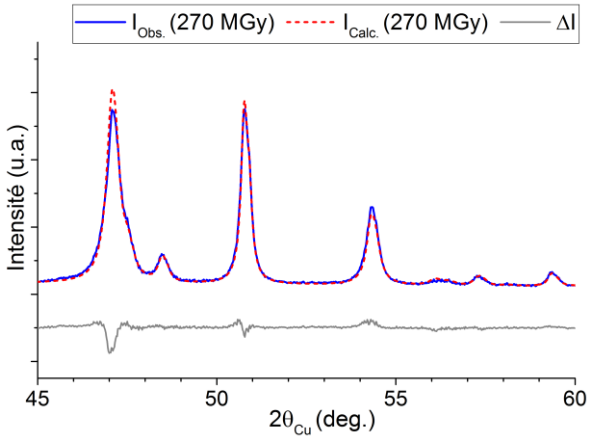
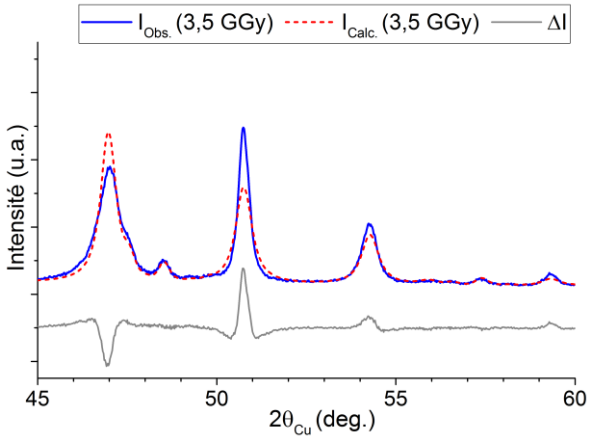
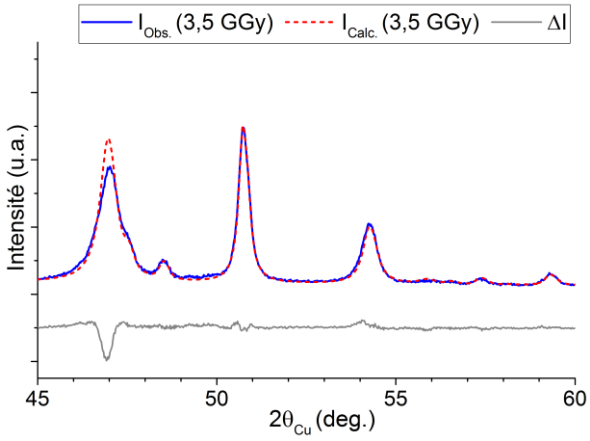
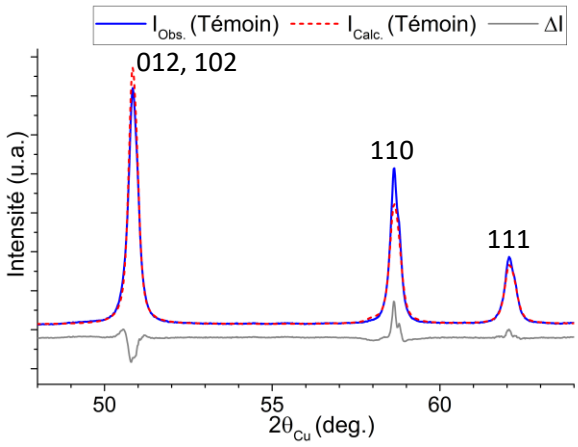
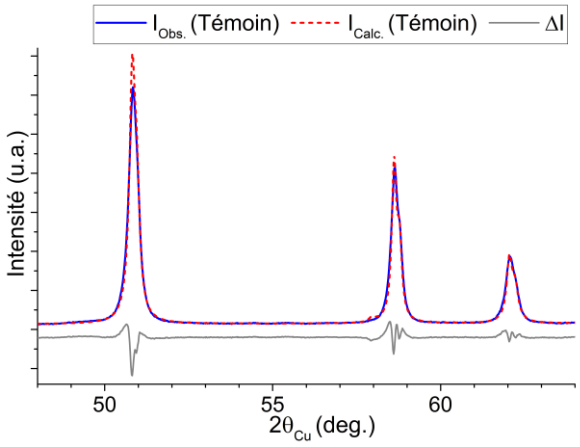
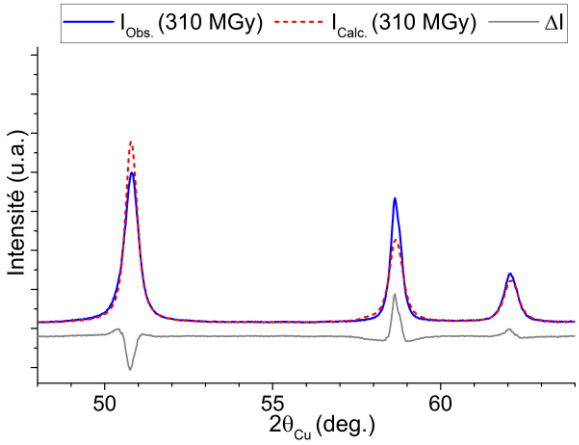
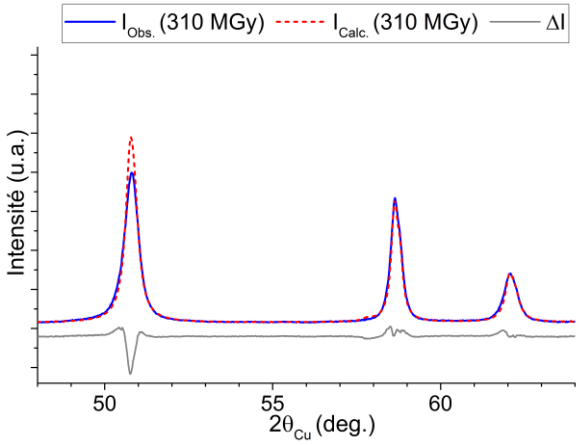
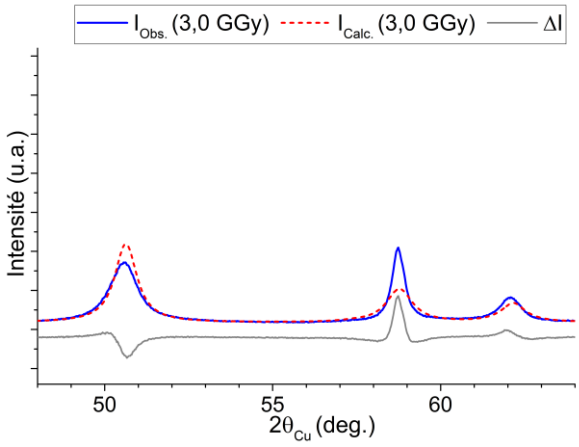
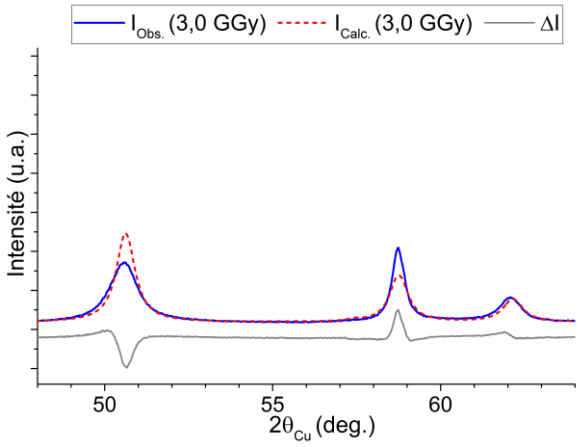
Portlandite : Traitement isotropique	**Portlandite : Traitement anisotropique**
	
• D = 36 nm • R_B = 4, 32 • R_{wp} = 7,93	• D_{100} = 22 nm • D_{001} = 11 nm • R_B = 3,25 • R_{wp} = 6,22
	
• D = 36 nm • R_B = 4, 59 • R_{wp} = 8,12	• D_{100} = 22 nm • D_{001} = 11 nm • R_B = 3,58 • R_{wp} = 6,37
	
• D = 32 nm • R_B = 5,22 • R_{wp} = 10	• D_{100} = 17 nm • D_{001} = 7 nm • R_B = 4,05 • R_{wp} = 8,27

Tableau 47 : Détermination de la taille des cristallites de la brucite : comparaison des résultats obtenus en considérant des cristallites isotropes (sphériques) ou des cristallites anisotropes (cylindriques)

Brucite : Traitement isotropique	**Brucite : Traitement anisotropique**
	
• D = 89 nm • R_B = 3, 32 • R_{wp} = 7,29	• D_{100} = 30 nm • D_{001} = 26 nm • R_B = 3,11 • R_{wp} = 8,72
	
• D = 49 nm • R_B = 4, 12 • R_{wp} = 9,54	• D_{100} = 20 nm • D_{001} = 13 nm • R_B = 4,73 • R_{wp} = 9,81
	
• D = *487* • R_B = 5,11 • R_{wp} = 11,92	• D_{100} = 7 nm • D_{001} = 9 nm • R_B = 8,38 • R_{wp} = 13,85

6 Conclusions du chapitre 4

Cette étude montre que la structure de l'ensemble des hydrates cimentaires étudiés est résistante à l'irradiation jusqu'à 300 MGy ; aucune amorphisation ni cristallisation de nouvelles phases n'est observée sous faisceau d'électrons. En particulier, la structure de la K-struvite ne semble pas du tout impactée par l'irradiation.

A plus forte dose, jusqu'à 3 GGy, l'irradiation des échantillons de portlandite, brucite, gibbsite et katoite montre encore une bonne résistance de la structure de ces hydrates ; nous n'observons toujours pas d'amorphisation. Par la diffraction de rayons X, on observe des variations dimensionnelles, une possibilité de désordre local (diffusion diffuse) ainsi que des variations microstructurales. L'ampleur de ces effets diffère d'un hydrate à l'autre, comme le montre le Tableau 48 ci-dessous :

Tableau 48 : Résumé des modifications structurales induites sous irradiation. +, ++ et +++ représentent trois degrés d'importance du phénomène ; - indique que le phénomène est peu voir pas observé ; / signifie que la détermination n'est pas possible

Hydrate	Variation des paramètres de maille	Apparition de désordre	Variation microstructurale
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	++	-	++
Brucite ($Mg(OH)_2$)	+++	+	+++
Gibbsite ($Al(OH)_3$)	+	+	/
Katoite (C_3AH_6)	++	-	-

On constate pour les quatre composés, y compris les deux composés isostructuraux $Ca(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$, des comportements différents. On ne peut donc pas transposer de tendance générale, même pour des composés similaires : l'expérience reste indispensable.

Sur la brucite et la gibbsite, pour lesquelles on peut suspecter une diffusion diffuse de Huang associée à de forts déplacements atomiques, on peut s'interroger sur la présence de défauts ponctuels induits par les dpa. Pour discriminer ceci dans le cas des deux composés isostructuraux, on peut effectuer des expériences à plus basse énergie. En effet, le calcul des sections efficaces de déplacement (Figure 87) montre qu'en dessous de 500 keV il n'y a plus de déplacement des ions calcium dans la portlandite, et en-dessous de 200 keV on n'observe plus aucun déplacement des atomes de calcium, magnésium et oxygène. Il serait alors intéressant de comparer les résultats de DRX obtenus avec ceux que nous avons décrits ici pour une irradiation à 2,5 MeV.

On peut se poser la question de l'hydrogène qui, nettement plus léger que les autres atomes, est beaucoup plus sujet aux déplacements. La dilatation observée dans la direction hexagonale pour la brucite et la portlandite est compatible avec des déplacements des atomes d'hydrogène[24] qui, par la réorganisation des charges, influent nécessairement sur les autres atomes des plans de base.

Enfin, l'observation des défauts ponctuels par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait nous donner des renseignements complémentaires pour comprendre les modifications structurales induites sous irradiation, en particulier l'origine de la diffusion diffuse.

[24] atomes d'hydrogène sous forme de protons ou de radicaux.

7 Références bibliographiques

Aubin-Chevaldonnet, V., Caurant, D., Gourier, D., Charpentier, T., and Esnouf, S., (2009), "Synthèse et stabilité sous irradiation électronique d'une céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ de structure hollandite envisagée pour le confinement de césium radioactif", *Comptes Rendus Chimie*, 12 (9), p. 1079-1092.

Aubin-Chevaldonnet, V., Gourier, D., Caurant, D., and Costantini, J.-M., (2012), "Transformation and clustering of defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for radioactive cesium storage: Electron paramagnetic resonance study", *Journal of Applied Physics*, 111 (8), p. 083504.

Aubin-Chevaldonnet, V., Gourier, D., Caurant, D., Esnouf, S., Charpentier, T., and Costantini, J., (2006), "Paramagnetic defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for caesium storage", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (16), p. 4007-4027.

Aubin, V., (2004), "Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif", PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Balanzat, E. and Bouffard, S., (1992), "Basic phenomena of the particle-matter interaction" dans *Materials under Irradiation*, F. Rullier-Albenque A. Dunlop, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publ, p. 7-74.

Berger, M. J., (1992), "ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer programs for calculating stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions".

Bloch, F., (1933), "Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen", *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 81 (5), p. 363-376.

Chateigner, D., (2010), "Combined analysis", John Wiley & Sons.

Cheary, R. W. and Coelho, A. A., (1992), "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting", *Journal of Applied Crystallography*, 25 (2), p. 109-121.

Chu, W. and Powerd, D., (1972), "Calculation of mean excitation energy for all elements", *Physics Letters A*, 40 (1), p. 23-24.

Chupin, F. d. r., (2015), "Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères", PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Costantini, J.-M., Lelong, G., Guillaumet, M., Weber, W. J., Takaki, S., and Yasuda, K., (2016), "Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium aluminate spinel and ceria", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28 (32), p. 325901.

Costantini, J. M. and Beuneu, F., (2007), "Threshold displacement energy in yttria-stabilized zirconia", *physica status solidi (c)*, 4 (3), p. 1258-1263.

de Noirfontaine, M.-N., (2000), "Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique", PhD Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2017), "Routine (an) isotropic crystallite size analysis in the double-Voigt approximation done right?", *Powder Diffraction*, p. 1-8.

Hayes, W. and Stoneham, A. M., (1985), "Defects and defect processes in non-metallic solids", Wiley, New York.

Hobbs, L. W. and Pascucci, M. R., (1980), "Radiolysis and defect structure in electron-irradiated α-quartz", *Journal de Physique, Colloques*, 41 (C6), p. 237-242.

Klug, H. P. and Alexander, L. E., (1954), "Chapter 5: Spectometric Powder Technique" dans *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*, New York : J. Wiley & sons ; London : Chapman & Hall, p. 235.

Kogure, T., (1999), "Dehydration sequence of gibbsite by electron-beam irradiation in a TEM", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3), p. 716-720.

Krivoglaz, M. A., (1969), "Theory of X-ray and thermal-neutron scattering by real crystals", Plenum Press, New York.

Lauriat, J.-P., (1999), "Introduction à la cristallographie et à la diffraction des rayons X et des neutrons", Paris onze édition, Orsay.

Lemaignan, C., (2012), "Science des matériaux pour le nucléaire", EDP Sciences.

Lesueur, P. D., (1981), "Cascades de déplacement dam les solides polyatomiques", *Philosophical Magazine A*, 44 (4), p. 905-929.

Ravy, S., (2017), "Diffusion et diffraction".

Sattonnay, G., Moll, S., Herbst-Ghysel, M., Legros, C., Costantini, J.-M., and Thomé, L., (2008), "Mechanical stresses induced in ceramic oxides by ion irradiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, p. 3052-3056.

Souilah, M., Boulle, A., and Debelle, A., (2016), "RaDMaX: a graphical program for the determination of strain and damage profiles in irradiated crystals", *Journal of Applied Crystallography*, 49 (1), p. 311-316.

Taylor, H. F. W., (1997), "Cement Chemistry", 2, Thomas Telford.

Zinkle, S. and Kinoshita, C., (1997), "Defect production in ceramics", *Journal of Nuclear Materials*, 251, p. 200-217.

Zinkle, S. J. and Pells, G. P., (1998), "Microstructure of Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ irradiated at low temperatures", *Journal of Nuclear Materials*, 253, p. 120-132.

Conclusion générale et perspectives

Le conditionnement de déchets radioactifs dans une matrice cimentaire implique (i) la production de gaz de radiolyse, principalement de l'hydrogène, (ii) l'apparition de modifications texturales, mécaniques et/ou minéralogiques. Avant d'envisager l'utilisation de matrices cimentaires pour le blocage de déchets nucléaires moyenne activité à vie longue fortement irradiants, il est nécessaire d'évaluer leur comportement sous irradiation. Ce travail de thèse a ainsi eu pour objectif d'étudier le comportement sous irradiation de trois types de matériaux cimentaires : le ciment Portland, le ciment Ciment Fondu® et le ciment phospho-magnésien. Ce choix a été guidé par leur utilisation actuelle ou envisagée pour le conditionnement de différentes familles de déchets.

Au cours de cette étude, la combinaison de l'étude sur pâte de ciment et sur phases modèles a permis d'évaluer leur comportement sous irradiation à travers (i) la mesure de la production de gaz de radiolyse et (ii) l'étude des modifications structurales.

Les caractérisations radiologiques des conteneurs de déchets technologiques ont limité le périmètre de l'étude aux interactions avec des rayonnements photoniques et électroniques.
Une source ^{60}Co, simulant les interactions photoniques avec le matériau, a permis de déterminer le rendement radiolytique en hydrogène $G(H_2)$ de l'ensemble des pâtes de ciment et hydrates associés.
Un faisceau d'électrons accélérés, simulant les interactions électroniques, a permis de qualifier la résistance structurale des hydrates cimentaires sous irradiation en intégrant une dose élevée en très peu de temps.

L'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre au cours de ce travail (diffraction de rayons X, porosimétrie par intrusion de mercure, adsorption/désorption d'azote, analyse thermogravimétrique et spectroscopie infrarouge) a permis de comparer et de mettre en évidence les similitudes et les différences entre les différentes matrices. Les hydrates constitutifs des pâtes de ciments étant différents d'une famille de ciment à l'autre, la porosité, l'interaction des groupements hydroxyles et la teneur en eau diffèrent par conséquent en fonction de la matrice considérée.

Les principales conclusions tirées de l'étude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs sont les suivantes.

➢ Production de gaz de radiolyse sous irradiation γ

L'étude de la production de gaz de radiolyse des pâtes cimentaires montre que cette production dépend :

- du type de ciment : dans le cas du ciment Portland, la présence d'eau libre piégée dans les C-S-H semble piloter la radiolyse de la pâte, ce quel que soit le rapport E/C. La production de gaz du ciment phospho-magnésien étudié est quant à elle bien inférieure à celle d'un ciment Portland et équivalente à celle d'un ciment Ciment Fondu® à faible rapport E/C ;
- du rapport eau/ciment (E/C) : il apparaît que la production de gaz des ciments Portland et Ciment Fondu® augmente lorsque le rapport E/C augmente ;
- de la combinaison de ces deux facteurs : en dessous du rapport E/C critique, le ciment Ciment Fondu® produit trois fois moins d'hydrogène qu'un ciment Portland, la production d'hydrogène dépend alors fortement du choix de la matrice. Par contre, lorsque la quantité d'eau libre devient très importante, ce qui est par exemple le cas à un rapport E/C de 0,6, la

production d'hydrogène semble dépendre davantage de l'eau libre, c'est-à-dire de l'eau contenue dans la porosité capillaire.

Contrairement à ce qui est généralement admis dans la littérature, les résultats de mesure de production d'hydrogène montrent que tous les hydrates, y compris ceux dont la structure est uniquement constituée de groupements hydroxyles, produisent de l'hydrogène sous irradiation. Cette production dépend du type d'hydrate et de la couche d'eau adsorbée à sa surface. Aucun lien entre la teneur en eau ou le type d'eau engagé n'est mis en évidence.

Les différences de production de gaz observées entre des hydrates (de même constitution) ne semblent pas être liées à un rôle de la surface spécifique, mais plutôt à un effet du confinement des molécules d'eau dans les hydrates.

La comparaison des rendements de la brucite $Mg(OH)_2$ et de la portlandite $Ca(OH)_2$, de même structure cristallographique, nous amène aussi à nous interroger sur le rôle du cation. En effet, dans le cas de ces deux hydrates, la différence des surfaces spécifiques mesurées nous amène à penser que l'irradiation n'est pas le résultat d'un effet de surface mais bien de la nature intrinsèque de l'hydrate.

Finalement, les calculs du rendement radiolytique de production d'hydrogène d'un assemblage minéralogique « parfait », basé sur la répartition massique de l'eau au sein du ciment, ont été réalisés à partir des données du ciment Ciment Fondu® et du ciment phospho-magnésien. Ces calculs permettent de fournir un ordre de grandeur du résultat attendu sur une pâte réelle. Cependant, la différence de $G(H_2)$ constatée entre les C-S-H et la pâte de ciment Portland signifierait probablement qu'il existe des transferts d'énergie entre les différents constituants du ciment. Ainsi, l'expérience sur échantillon réel reste tout de même indispensable car elle intègre la complexité de la matrice dans son ensemble, c'est-à-dire notamment sa texturation, la présence d'impuretés et les éventuelles interactions entre les différents constituants.

➢ Modifications structurales sous irradiation électronique

L'irradiation sous faisceau d'électrons permet d'intégrer une dose importante sur un temps court, conduisant à divers types d'endommagement dans le matériau comme une amorphisation, la cristallisation de nouvelles phases ou encore l'apparition de défauts ponctuels. L'évolution structurale des hydrates cimentaires a été suivie par diffraction de rayons X pour évaluer la déformation des mailles et les modifications de la microstructure.

De façon générale, la structure des hydrates constitutifs des ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien est résistante à l'irradiation jusqu'à 300 MGy. Aucune amorphisation ni apparition de nouvelles phases ne sont observées.

L'irradiation d'hydroxydes (portlandite, brucite, gibbsite et katoite) à plus forte dose, 3 GGy, démontre une bonne conservation de leur résistance structurale, malgré l'observation de variations des paramètres de maille et de variations microstructurales.

L'ampleur et la nature de ces variations diffère d'un hydrate à l'autre, y compris pour des composés isostructuraux tels que la portlandite et la brucite.

Avec l'apparition d'un fond continu élevé sur les échantillons de brucite et de gibbsite, nous pouvons nous interroger sur la présence de déplacements atomiques. Le nombre de déplacements par atomes (dpa) issus de collisions balistiques, calculé sans prendre en compte les atomes d'hydrogène, est certes faible mais non nul. Il serait intéressant de réaliser des expériences complémentaires pour identifier la part des collisions élastiques et celle des collisions inélastiques dans les effets que nous observons.

➢ Un lien entre la production de gaz de radiolyse et les modifications structurales ?

A la lecture des deux points précédents sur les hydrates, nous aurions pu penser à une corrélation entre la quantité de gaz produite sous irradiation et les modifications structurales observées. En effet, la production de gaz de radiolyse implique le départ d'hydrogène au sein de la structure, structure qui doit ensuite s'en accommoder. Il n'en est rien : à titre d'exemple, la brucite, isomorphe de la portlandite, sur laquelle l'effet de l'irradiation sur la structure est le plus marqué, ne produit pas plus d'hydrogène que la portlandite (en considérant les valeurs de $G(H_2)$ normalisées obtenues sur échantillons secs).

➢ Application industrielle

La résistance structurale des hydrates à de fortes doses et la possibilité de minimiser la production d'hydrogène des ciments étudiés permettent d'envisager des matrices à base de ciments Portland, Ciment Fondu® et phospho-magnésien pour le blocage de déchets fortement irradiants. Si on se limite à la seule production d'hydrogène, on observe cependant un meilleur comportement pour les ciments Ciment Fondu®, à faible rapport E/C, et phospho-magnésien, pour la formulation étudiée ici. Finalement, le bon comportement des différents types de ciments vis-à-vis de l'irradiation ayant été démontré, le choix d'une famille de liant pour le conditionnement de déchets sera davantage piloté par les éventuelles interactions entre le ciment et le déchet.

➢ Perspectives

Cette thèse à caractère exploratoire ouvre de nombreuses pistes de recherche.

Tout d'abord, tant d'après les résultats de production de gaz de radiolyse que d'après les évolutions structurales observées, il semblerait intéressant d'étudier comparativement plus en détails, le comportement sous irradiation de la brucite et de la portlandite pour expliquer le rôle du cation lors de la radiolyse d'hydrates isostructuraux.

Il serait également important d'évaluer précisément le rôle intrinsèque de la structure sur la production de gaz et sur la résistance à l'irradiation. A cet, effet, la nordstrandite, dont la structure est une combinaison de deux polymophes, la gibbsite et la bayerite, serait un candidat idéal.

L'étude sur la production de gaz des C-S-H soulève aussi de nombreuses questions qui mériteraient d'être approfondies : la différence de production observée en fonction du rapport CaO/SiO_2 est-elle liée à un effet de confinement, à une différence de pH, à la présence de transferts énergétiques favorisés dans un cas plutôt que dans l'autre ? Ce travail ouvre ainsi la voie à l'étude de l'impact de l'évolution structurale et de l'environnement des C-S-H sur les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Le rôle des impuretés sur la production de gaz de radiolyse est un paramètre à prendre davantage en compte lors de futurs travaux et leur étude nécessite d'être approfondie. Pour cela il faudrait synthétiser un échantillon de référence au sein duquel on ferait varier (i) la quantité d'impuretés, à impuretés identiques, et (ii) le type d'impureté, à quantité d'impuretés identiques. Idéalement, il faudrait aussi que tous les autres paramètres soient identiques, notamment la surface spécifique et la taille des particules.

Nous avons également vu que les hydroxydes présentent une résistance à l'irradiation jusqu'à des doses de 3 GGy. Il serait donc intéressant de soumettre l'ensemble des hydrates, qui n'ont pu être irradiés à ces doses dans le cadre de ce travail de thèse, en veillant à limiter la température pendant l'irradiation. Nous pourrions également envisager de poursuivre l'irradiation de la brucite pour vérifier si l'irradiation à des doses plus élevées conduit à une amorphisation de la structure. Il serait par ailleurs intéressant de réaliser à plus basse énergie, dans le domaine des 100-200 keV, les expériences réalisées ici à 2,5 MeV afin de comparer les effets structuraux dans un domaine d'énergie où les sections efficaces de déplacement calculées sont négligeables, c'est-à-dire lorsque les déplacements atomiques des anions et des cations seraient négligeables.

Par ailleurs, les résultats obtenus ici par diffraction de rayons X nécessiteraient d'être complétés par une analyse des défauts ponctuels par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). La RPE est une technique de choix pour étudier les défauts à l'ordre local dans les matériaux. Aussi, le couplage de cette technique à une irradiation à basse température permettrait de piéger les défauts créés sous irradiation et de les identifier ensuite par RPE pour proposer un mécanisme réactionnel.

Enfin, de façon générale, de nombreux paramètres restent à étudier tels que l'effet de la dose et du débit de dose, à la fois sur la production de gaz de radiolyse et sur l'endommagement structural.

Annexes

Annexe A : Composition minéralogique et composition chimique moyenne des ciments Portland et Ciment Fondu®

Les Tableau 49 et Tableau 50 donnent respectivement la composition minéralogique et la composition chimique correspondante des ciments Portland et Ciment Fondu®.

Tableau 49 : Composition minéralogique moyenne d'un ciment Portland et d'un ciment Ciment Fondu®

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**SO_3**	**Mineurs**	**TiO_2**
Portland	65	20	5,5	2,5	3,5	1,5	2 (Non précisé)	Non précisé
Ciment Fondu®	37-39	3-5	38-40	15-18 (y compris FeO)	< 1,5	< 0,2	K_2O + Na_2O < 0,4	2-4

Tableau 50 : Composition chimique moyenne d'un ciment Portland et d'un ciment Ciment Fondu®

Portland				**Ciment Fondu®**					
C_3S	C_2S	C_3A, C_4AF	Chaux libre	CA	Phase contenant de la ferrite Fe_2O_3 (C_4AF, C_3FT)	$C_{12}A_7$	β-C_2S	Fe_3O_4	Autres
60-65	20-25	≈ 20	Faible quantité	40-50	20-40	5-10	5-10	5-10	< 5

Annexe B : Liste des produits utilisés

Les caractéristiques de l'ensemble des produits chimiques utilisés au cours de cette thèse sont reportées dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Composé	Pureté (%)	Fabricant	Autres informations
CaO	99,9	Aldrich Chemistry	-
$CaCO_3$	99,9	VWR Chemicals Prolabo®	-
KH_2PO_4	99,5	Merck	-
MgO	99,9	VWR Chemicals Prolabo®	-
Gibbsite (AH_3)	99,6	Merck	95 % des particules < 45 µm
Brucite ($Mg(OH)_2$)	99,7	VWR Chemicals Prolabo®	-
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	96	VWR Chemicals Prolabo®	-
C_3A	N.C.*	SARL Mineral Research Processing	Surface spécifique = 360 $m^2.kg^{-1}$
SiO_2	99,8	Safic Alcan, marque : Aerosil® 380	Surface spécifique = 380 ± 30 m^2/g

*N.C. : Non Communiqué

Annexe C : Techniques de caractérisation

❖ *Annexe C.1 : Diffraction de rayons X*

Acquisition des données, méthode appliquée pour la détermination et la quantification de phase, modèles utilisés lors des affinements, analyse microstructurale

La diffraction de rayons X a été utilisée dans un premier temps afin de déterminer et quantifier les phases en présence. Dans un second temps, elle a permis de réaliser une analyse microstructurale des échantillons avant et après irradiation.

1. *Acquisition des données et identification de phase*

Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO équipé d'un détecteur rapide (X-celerator) en géométrie θ – θ, avec un rayon de goniomètre de 200 mm. L'anode du tube de rayons X est en cuivre (45 kV, 40 mA). Les conditions d'acquisition sont récapitulées dans le Tableau 52. Les poudres sont pressées dans le porte échantillon.

Tableau 52 : Conditions d'acquisition des diffractogrammes pour l'ensemble des échantillons étudiés.

Rayonnement incident	Cu, $\lambda_{K\alpha1}$=1,540596 et $\lambda_{K\alpha2}$=1,544410 Å
Fentes de Soller (rad)	0,02
Fente de divergence (°)	0,5
Fente d'anti-divergence (°)	1
Masque (mm)	10
Porte échantillon tournant	1 tour/s
Fente d'anti-diffusion (mm)	5,5
Fentes de Soller (rad)	0,02
Détecteur : X-celerator, ouverture angulaire (° 2θ)	2,546
Temps de comptage (s)	200
Pas (° 2θ)	0,02
Temps d'acquisition	1h30min
Domaine angulaire	$5 < 2\,\theta_{Cu} < 90$ °

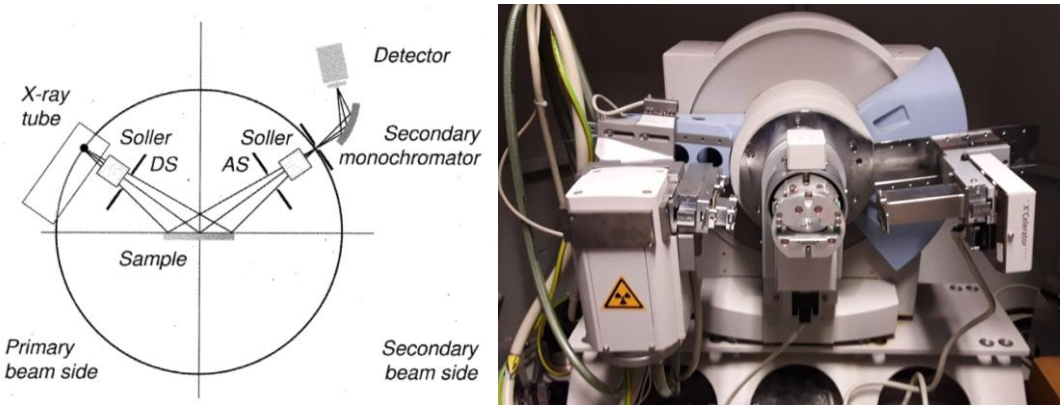


Figure 98 : Schéma de la géométrie Bragg-Brentano et photo du montage expérimental.

L'identification de phase a été réalisée en utilisant le logiciel EVA (version 13, Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany, 1996–2007) et les fiches *JCPDS - International Centre for Diffraction Data®* (PDF-2, JCPDS-ICDD, Newtown Square, PA).

2. Quantification des phases par méthode de Rietveld

Les affinements Rietveld ont été effectués à l'aide du logiciel TOPAS (version 4, Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany, 1996–2007) basé sur l'approche des paramètres fondamentaux [Cheary, 1992].

L'intensité du diffractogramme est calculée en tout point par la formule suivante :

$$yci = ybi + \sum_{\Phi=1}^{N} S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} . Lp_{\Phi k} . O_{\Phi k} . M . \left|F_{\Phi k}\right|^2 . \Omega_{i\Phi k}$$

avec:

yci	intensité calculée au point i
ybi	intensité du fond continu au point i
Φ	indexe les phases de l'échantillon
k	indexe les reflexions contribuant au point i
S_{Φ}	facteur d'échelle proportionnel au ratio de la phase Φ
j_k	multiplicité de la kième réflexion
Lp_k	facteur de Lorentz (polarisation) de la kième réflexion
O_k	correction d'orientation préférentielle de la kième réflexion
M	terme de correction d'absorption
$\|F_k\|$	module du facteur de structure de la kième réflexion
Ω_{ik}	fonction de profil de la kième réflexion, calculée au point i

L'ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés.

La stratégie d'ajustement a été la suivante :

- le bruit de fond a été modélisé par un polynôme de Tchébychev d'ordre 5, combiné à un terme en 1/X ;
- la correction du zéro ;
- ajustement des paramètres de mailles et de la taille des cristallites ;
- les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique ne sont pas ajustés ;
- le facteur d'échelle (S).

La quantification permet de déterminer le pourcentage massique de chaque phase du mélange à partir de la formule :

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha} \left(ZMV\right)_{\alpha}}{\sum_{k=1}^{n} S_k \left(ZMV\right)_k}$$

Avec :

W_{α} = pourcentage massique de la phase α (%)
S = facteur d'échelle de Rietveld
Z = Nombre de groupements formulaires dans une maille
M = Masse moléculaire de l'unité formulaire
V = Volume de la maille

La pertinence des résultats est évaluée par deux types de facteurs d'accord :

- les facteurs d'accord de profil :

$$R_{wp} = \sqrt{\sum_i w_i (y_i - yc_i)^2 / \sum_i w_i . y_i^2}$$

$$\chi^2 = \sqrt{\sum_i w_i (y_i - yc_i)^2 / (N - P + C)}$$

Avec :

$w_i = 1/\sigma(y_i)^2$ = poids affecté à l'intensité au point i
N=nombre de points
P = nombre de variables ajustées
C=nombre de contraintes

- les facteurs sur chacune des phases :
  - Le résidu de Bragg, portant sur les intensités :

$$R_{Bragg} = \sqrt{\sum_k \left| I_k - I_k^{calc} \right| / \sum_k I_k}$$

  - Le résidu du facteur de structure :

$$R_F = \sqrt{\sum_k \left| F_k - F_k^{calc} \right| / \sum_k F_k}$$

L'ensemble des modèles structuraux utilisés au cours de cette thèse sont récapitulés par famille de ciment dans le Tableau 53 et le Tableau 54.

Tableau 53 : Ensemble des phases anhydres et hydratées constitutives du ciment Ciment Fondu®, données structurelles et références

Phase	Nom minéral	Formule	Symétrie	Groupe d'espace	Référence
CA	Aluminate monocalcique	$CaAl_2O_4$	Monoclinique, Pseudo-hexgonale	$P2_1/n$	[Hörkner, 1976]
C_4AF	Brownmillerite	Ca_2AlFeO_5	Orthorhombique	Ibm2	[Colville, 1971]
$\beta-C_2S$	Bélite	Ca_2SiO_4	Monoclinique	$P2_1/n$	[Mumme, 1995]
C_3FT	Pérovskite	$Ca_3TiFe_2O_8$	Orthorhombique	Pcm2	[Rodriguez-Carvajal, 1989]
Fe_3O_4	Magnétite	Fe_3O_4	Cubique	Fd-3m	[Dvoriankina, 1960]
C_2AS	Géhlénite	$Ca_2Al_2SiO_7$	Tétragonale	$P\text{-}42_1m$	[Gemmi, 2007]
CT	Pérovskite	$CaTiO_3$	Orthorhombique	Pnma	[Yamanaka, 2002]
Phase Q	Pléochroite	$Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}$	Orthorhombique	Pmmn:2	[Hanic, 1980]
$C_{12}A_7$	Mayénite	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	Cubique	I4-3d	[Sakakura, 2011]
$C_4A_3\overline{S}$	Yeelimite	$Ca_4Al_6SO_{16}$	Cubique	I-43m	[Saalfeld, 1972]
AH_3	Gibbsite	$Al(OH)_3$	Monoclinique	$P2_1/n$	[Saalfeld, 1974]
C_3AH_6	Katoite (hydrogarnet)	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	Cubique	Ia-3d	[Lager, 1996]
	Monocarboaluminate	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_5$	Triclinique	P1	[François, 1998]

Tableau 54 : Ensemble des phases anhydres et hydratées constitutives du ciment Porltand et phospho-magnésien, données structurelles et références

Phase	Nom minéral	Formule	Symétrie	Groupe d'espace	Référence
Ciment Portland					
C_3S	Alite	Ca_3SiO_5	Monoclinique (M1)	<M>Pc	[de Noirfontaine, 2006]
β-C_2S	Bélite	Ca_2SiO_4	Monoclinique	$P2_1/n$	[Mumme, 1995]
C_4AF	Brownmillerite	Ca_2AlFeO_5	Orthorhombique	Ibm2	[Colville, 1971]
CH	Portlandite	$Ca(OH)_2$	Rhomboédrique	$P\bar{3}m1$	[Chaix-Pluchery, 1987]
$C_3A.3CaSO_4.32H_2O$	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$	Hexagonal	P31c	[Goetz-Neunhoeffer, 2006]
Ciment phospho-magnésien					
	K-struvite	$MgKPO_4.6H_2O$	Orthorhombique	$Pmn2_1$	[Mathew, 1979]
	Periclase	MgO	Cubique	Fm3m	[Sasaki, 1979]
	Quartz	SiO_2	Trigonal	$P3_221$	[Antao, 2008]
	Mullite	$3Al_2O_3.2SiO_2$	Orthorhombique	Pbam	[Angel, 1986]

3. Analyse microstructurale (taille de cristallites et distorsions de réseau) : méthodes de la largeur intégrale et de la variance

Dans un diffractogramme, l'information microstructurale est contenue dans l'élargissement des raies de diffraction. Plusieurs grandeurs sont ensuite à notre disposition pour caractériser cet élargissement de raie. Nous présentons ici les deux que nous utilisons : la largeur intégrale et la variance.

a. Mesure par la méthode de la largeur intégrale

La méthode de la largeur intégrale est utilisée pour déterminer une taille de cristallite et un taux de microdistorsion. La largeur intégrale β est définie par l'aire totale du pic divisée par l'intensité maximale I_{max} du pic (équation18) ; il s'agit donc de la largeur du rectangle ayant la même aire et la même hauteur maximale que la raie de diffraction après soustraction du bruit de fond (Figure 99).

$$\beta = \int \frac{I(2\theta)d2\theta}{I_{max}} \qquad 18$$

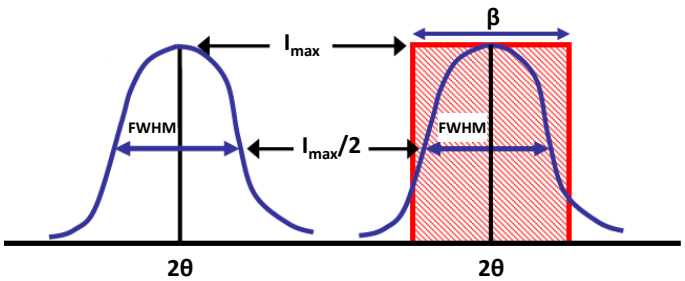


Figure 99 : Définition de la largeur intégrale β, de l'intensité maximale I_{max} et de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum)

D'après Scherrer (1918), la taille moyenne apparente des cristallites pondérée en volume ε_β, aussi noté L_{Vol}, dans la direction normale aux plans de réflexion *hkl* est reliée à la largeur intégrale par la formule (équation 19) [Bertaut, 1950] [Langford, 1978] :

$$\varepsilon_\beta = \frac{\lambda}{\beta cos\theta} \qquad 19$$

Pour remonter à une taille « réelle » de cristallite il faut ensuite faire une hypothèse sur la géométrie des cristallites en supposant par exemple que les cristallites sont sphériques (de diamètre D). Ainsi D est obtenu selon l'équation 20 [Wilson, 1962] :

$$D = \frac{4}{3}\varepsilon_\beta \qquad 20$$

Le taux de microdistorsion (microcontrainte) est donné par la formule de l'équation (équation 21), formule directement dérivée de la loi de Bragg (équation 15).

$$\varepsilon_{strain} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\Delta(2\theta)}{4tan\theta} = \frac{\beta}{4tan\theta} \qquad 21$$

➢ Approche de Balzar

Les paramètres structuraux sont déterminés par l'approche de Balzar [Balzar, 1993] qui s'appuie sur la méthode de la largeur intégrale en considérant une poudre monodisperse et des cristallites sphériques. Dans cette méthode, la fonction de profil de l'échantillon est modélisée par une fonction de Voigt résultant de la convolution de deux fonctions de Voigt, une première servant à modéliser la taille des cristallites et une seconde servant à modéliser les distorsions de réseaux (approche Double-Voigt) [Balzar, 1993].

De cette méthode sont extraits (i) une taille apparente de cristallite pondérée en volume ε_β ou L_{vol}, et une taille « réelle » D, (ii) un taux de microcontrainte ou microdistorsion, noté ici ε_{strain}.

b. Mesure par la méthode de la variance

La variance W(2θ) est la valeur moyenne quadratique des écarts 2θ par rapport à la moyenne $2\theta_0$, aussi appelée le deuxième moment central de la distribution des intensités diffractées I(2θ). Elle est définie par l'équation 22 :

$$W(2\theta) = <(2\theta - 2\theta_0)^2> = \int (2\theta - 2\theta_0)^2 I(2\theta) d(2\theta) \Big/ \int I(2\theta) d(2\theta) \qquad 22$$

Avec $2\theta_0$ le centroïde du pic (c'est-à-dire son centre de gravité)

Les queues de courbe du profil de raies f(s), dans le cas d'un élargissement provenant seul d'un effet de taille, varient en première approximation suivant s^{-2}. Ici, $s = \frac{1}{d} = 2sin\theta/\lambda$ est le module du vecteur de diffusion exprimé en unité 1/λ. Dans ce cas, la variance est une droite qui peut s'écrire de la façon suivante :

$$W(2\theta) = A + B\Delta(2\theta) \qquad 23$$

Avec A, l'ordonnée à l'origine et B, la pente de la droite, appelée « variance slope ».

Il a été montré que B est directement lié à la taille moyenne des cristallites pondérée en surface $<D>_A$ selon l'équation 24 :

$$\langle D \rangle_A = \frac{180\ \lambda\ K_{k(hkl)}}{\pi^3 (B_h - B_g) \cos\theta} \qquad 24$$

Avec :

$K_{k(hkl)}$: constante de Scherrer, selon la méthode de la variance, dépendante des indices de Miller pour des cristallites non sphériques

B_h et B_g : coefficients de la variance du profil expérimental et instrumental [Sanchez-Bajo, 2006]

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$\langle D \rangle_A = K_{k(hkl)}\ \varepsilon_{k(hkl)} \qquad 25$$

Où :

$$\varepsilon_{k(hkl)} = \frac{\lambda}{\pi^2 (B_h - B_g) \cos\theta} \qquad 26$$

$\varepsilon_{k(hkl)}$ représentant la taille apparente des cristallites déterminée par la méthode de la « variance slope ».

➢ Utilisation du modèle d'Ectors

Dans certains cas, il est possible de prendre en compte l'anisotropie des cristallites. L'approche d'Ectors fondé sur la détermination de l'élargissement des pics par la méthode de la variance peut alors être utilisée [Ectors, 2015] [Ectors, 2015] [Ectors, 2017]. Ce modèle tient compte de la morphologie des cristallites en les assimilant à un cylindre, un ellipsoïde ou à un parallélépipède.

En utilisant une fonction de type Voigt pour modéliser le profil des raies de diffraction, la composante lorentzienne de la fonction W(2θ) définie ci-dessus, associée à l'effet de taille, est directement liée à la taille moyenne des cristallites pondérée en surface $\langle D \rangle_A$ [Sanchez-Bajo, 2006] :

$$W(2\theta) = \frac{\beta_G^2}{2\pi} - \frac{\beta_L^2}{\pi^2} + \frac{2\beta_L}{\pi^2} 2\theta \qquad 27$$

Avec β_G et β_L la largeur intégrale de la composante gaussienne et de la composante lorentzienne respecticvement.

On obtient :

$$B = \frac{2\beta_L}{\pi^2} \qquad 28$$

Sachant que $\frac{\beta_L}{H_L} = \frac{\pi}{2}$ [Langford, 1978] avec H_L la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne, nous avons :

$$\langle D \rangle_A = \frac{180\ \lambda\ K_{k(hkl)}}{\pi^2 H_L \cos\theta} \qquad 29$$

Et d'après l'équation 25 :

$$\varepsilon_{k(hkl)} = \frac{180\ \lambda}{\pi^2 H_L \cos\theta} \qquad 30$$

Dans son modèle, Ectors propose de calculer géométriquement la taille apparente des cristallites $\varepsilon_{k(hkl)}$ dans l'espace direct en considérant que :

$$\varepsilon_{k(hkl)} = \frac{V}{A_{(hkl)}} \qquad 31$$

Avec V le volume du cristallite et $A_{(hkl)}$ la projection linéaire de l'aire de la forme suivant la direction du vecteur de diffusion hkl (soit l'aire de la projection du cristal sur un plan de réflexion).

Sachant que $\langle D \rangle_A = \sqrt[3]{V}$, on en déduit $K_{k(hkl)}$. Connaissant $<D>_A$ et $K_{k(hkl)}$, il est possible de calculer la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne H_L définie dans le modèle proposé par Ectors et de déterminer une taille apparente de cristallite pondérée en surface $\varepsilon_{k(hkl)}$ ($\mathcal{E}_{k(hkl)} = \frac{\langle D \rangle_A}{K_{k(hkl)}}$). Le résultat fournit est le rayon de la forme et la taille moyenne des cristallites pondérée en surface $<D>_A$.

Il est intéressant de souligner que les tailles pondérées en surface sont plus proches de celles mesurées au MET, pour lequel on travaille sur des échantillons très minces, dont la géométrie s'apparente plus à une surface qu'à un volume.

4. Références bibliographiques

Angel, R. J. and Prewitt, C. T., (1986), "Crvstal structure of mullite: a re-examination of the average structure", *American Mineralogist*, 71, p. 1476-1482.

Antao, S. M., Hassan, I., Wang, J., Lee, P. L., and Toby, B. H., (2008), "State-of-the-art high resolution powder X-Ray diffraction (HRPXRD) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite", *The Canadian Mineralogist*, 46, p. 1501-1509.

Balzar, D. and Ledbetter, H., (1993), "Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks", *Journal of Applied Crystallography*, 26, p. 97-103.

Bertaut, E. F., (1950), "Raies de Debye-Scherrer et Répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines", *Acta Crystallographica*, 3, p. 14-18.

Chaix-Pluchery, O., Pannetier, J., Bouillot, J., and Niepce, J. C., (1987), "Structural prereactional transformations in $Ca(OH)_2$", *Journal of Solid State Chemistry*, 67 (2), p. 225-234.

Cheary, R. W. and Coelho, A. A., (1992), "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting", *Journal of Applied Crystallography*, 25 (2), p. 109-121.

Colville, A. A. and Geller, S., (1971), "The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5", *Acta Crystallographica B*, 27, p. 2311-2315.

de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Courtial, M., Gasecki, G., and Signes-Frehel, M., (2006), "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge", *Cement and Concrete Research*, 36 (1), p. 54-64.

Dvoriankina, G. and Pinsker, Z., (1960), "Electron diffraction pattern study of Fe_3O_4", *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 132 (1), p. 110-113.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2015), "Domain size anisotropy in the double-Voigt approach: an extended model", *Journal of Applied Crystallography*, 48 (6), p. 1998-2001.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2015), "A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology", *Journal of Applied Crystallography*, 48 (1), p. 189-194.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2017), "Routine (an) isotropic crystallite size analysis in the double-Voigt approximation done right?", *Powder Diffraction*, p. 1-8.

François, M., Renaudin, G., and Evrard, O., (1998), "A cementitious compound with composition 3CaO. Al_2O_3. $CaCO_3$. $11H_2O$", *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 54 (9), p. 1214-1217.

Gemmi, M., Merlini, M., Cruciani, G., and Artioli, G., (2007), "Non-ideality and defectivity of the akermanite-gehlenite solid solution: an X-ray diffraction and TEM study", *American Mineralogist*, 92, p. 1685-1694.

Goetz-Neunhoeffer, F. and Neubauer, J., (2006), "Refined ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis", *Powder diffraction*, 21 (01), p. 4-11.

Hanic, F., Handlovic, M., and Kapralik, I., (1980), "The structure of a quaternary phase $Ca_{20}Al_{32-2v}Mg_vSi_v0_{68}$", *Acta Crystallographica B*, 36, p. 2863-2869.

Hörkner, W. and Müller-Buschbaum, H. K., (1976), "Zur Kristallstruktur von $CaAl_2O_4$", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38, p. 983-984.

Lager, G. A. and Von Dreele, R. B., (1996), "Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa", *American Mineralogist*, 81, p. 1097-1104.

Langford, J. I. and Wilson, A. J. C., (1978), "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size", *Journal of Applied Crystallography*, 11, p. 102-113.

Mathew, M. and Schroeder, L. W., (1979), "Crystal structure of a struvite analogue, $MgKPO_4$. $6H_2O$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35 (1), p. 11-13.

Mumme, W. G., Hill, R. J., Bushnell-Wye, G., and Segnit, E. R., (1995), "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 169 (1), p. 35-68.

Rodriguez-Carvajal, J., Vallet-Regi, M., and J.M., G. C., (1989), "Perovskite threefold superlattices: a structure determination of the $A_3M_3O_8$ phase", *Materials Research Bulletin*, 24, p. 423-430.

Saalfeld, H. and Depmeier, W., (1972), "Silicon-free compounds with sodalite structure", *Kristall und Technik*, 7, p. 229-233.

Saalfeld, H. and Wedde, M., (1974), "Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$", *Zeitschrift für Kristallographie*, 139, p. 129-135.

Sakakura, T., Tanaka, K., Takenaka, Y., Matsuishi, S., Hosonod, H., and Kishimoto, S., (2011), "Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$", *Acta Crystallographica B*, 67 (3), p. 193-204.

Sanchez-Bajo, F., Ortiza, A. L., and Cumbrera, F. L., (2006), "Analytical formulation of the variance method of line-broadening analysis for Voigtian X-ray diffraction peaks", *Journal of Applied Crystallography*, 39, p. 598-600.

Sasaki, S., Fujino, K., and Takeuchi, Y., (1979), "X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms", *Proceedings of the Japan Academy*, 55 (2), p. 43-48.

Wilson, A. J. C., (1962), "X-ray Optics: The Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals", Methuen & CO LTD London.

Yamanaka, T., Hirai, N., and Komatsu, Y., (2002), "Structure change of $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskite with composition and pressure", *American Mineralogist*, 87, p. 1183-1189.

❖ *Annexe C.2 : Porosimétrie par intrusion de mercure*

La porosimétrie mercure a été utilisée pour étudier la texture poreuse des pâtes de ciment. Cette technique nécessite un séchage préalable de l'échantillon. Pour cela, le procédé de lyophilisation à l'azote liquide a été utilisé. Cette technique permet de minimiser les effets du séchage sur la structure poreuse des matériaux cimentaires comparativement à un séchage sous vide ou en étuve [Galle, 2006].

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics Autopore IV 9500. Le volume et la taille des pores sont déterminés à partir de la quantité de mercure ayant pénétrée en fonction de la pression P appliquée. Le diamètre de pore d a été calculé au moyen de la loi de Washburn en considérant un angle de contact θ de 130 ° et une tension de surface γ de 0,485 $N.m^{-1}$ (équation 32) :

$$d = \frac{-4\,\gamma\cos\theta}{P} \qquad 32$$

Dans un premier temps, un cycle basse pression est réalisé pour évacuer les gaz et remplir le support échantillon avec du mercure. Dans un second temps, un cycle d'analyse haute pression est effectué, dont la plus haute pression, 414 MPa, permet d'atteindre des diamètres d'accès aux pores de 2-3 nm.

Si le diamètre d'accès au pore est plus petit que la taille effective du pore, alors la distribution en taille de pores calculée peut s'avérer erronée : c'est « l'effet bouteille d'encre ».

➢ Référence bibliographique

Galle, C., Peycelon, H., Le Bescop, P., Bejaoui, S., L'Hostis, V., Bary, B., Bouniol, P., and Richet, C., (2006), "Concrete long-term behaviour in the context of nuclear waste management: Experimental and modelling research strategy", *Journal De Physique Iv*, 136, p. 25-38.

❖ *Annexe C.3 : Adsorption/Désorption d'azote*

Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET), modèle Barret6Joyner-Halenda (BJH) et méthode « t »

L'adsorption/désorption d'azote a été utilisé afin de caractériser la porosité des hydrates de synthèse. La classification des isothermes d'adsorption et désorption de l'IUPAC (Figure 100) nous donne des informations qualitatives sur la porosité des matériaux. L'isotherme d'adsorption représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative d'équilibre P/P^0 à température constante, où P est la pression relative d'équilibre du gaz adsorbable et P^0 est la pression de vapeur saturante.

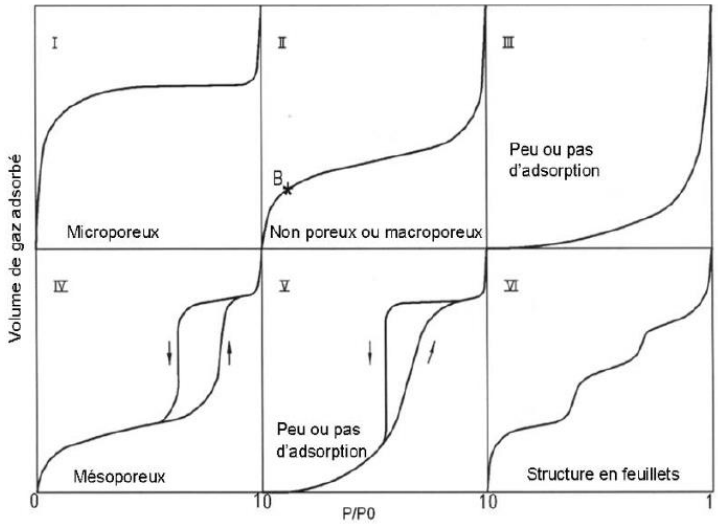


Figure 100 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption de gaz selon l'IUPAC [Rouquerol, 1994]

Quand cela a été possible, la surface spécifique a également été déterminée à l'aide de la théorie BET. Cette théorie est applicable lorsque l'adsorbant permet d'obtenir une isotherme d'adsorption de type II ou de type IV (pour lesquelles la condensation capillaire n'est observée que pour des pressions relatives supérieures à 0,35). Lorsque l'isotherme d'adsorption est une isotherme composite, nous pouvons aussi appliquer la théorie BET, en vérifiant la cohérence des résultats obtenus.

La distribution en taille de pore a été déterminée à partir de l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH qui impose une hypothèse lourde sur la forme des pores, supposée cylindrique [Barrett, 1951].

Pour déterminer le pourcentage de microporosité, la méthode « t » de de Boer a été mise en œuvre. Sur la base d'un modèle d'adsorption multimoléculaire, il s'agit de déterminer l'épaisseur t (t pour *thickness*) de gaz adsorbé. La différence entre l'aire déterminée par méthode BET et l'aire sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire déterminée par la méthode « t » peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.
Pour relier la variation de t en fonction du rapport P/P^0, nous avons utilisé l'équation de Harkins et Jura (équation 33):

$$t = \sqrt{\left(\frac{0{,}1399}{0{,}034 - \log\frac{P}{P^0}}\right)} \qquad 33$$

De Boer propose ensuite de tracer la quantité de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur t calculée ; on parle de « courbe transformée t ». Pour un adsorbant microporeux, la courbe transformée t devient une droite à partir du moment où les micropores sont saturés. La pente de cette droite s(t) permet de calculer la surface S_{ext} sur laquelle une couche multimoléculaire peut se former d'après l'équation 34 :

$$S_{ext} = 4{,}3\ s(t) t_{mono} \qquad 34$$

Avec t_{mono} = 3,54 Å : épaisseur d'une monocouche de N_2.

Finalement, connaissant la surface déterminée par la méthode BET S_{BET} et la surface d'adsorption multimoléculaire S_{ext} on peut en déduire le pourcentage de microporosité (en %) selon (équation 35) :

$$\%\ microporosité = \frac{S_{BET} - S_{ext}}{S_{BET}}\ 100 \qquad 35$$

➢ Référence bibliographique

Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P., (1951), "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1), p. 373-380.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., and Unger, K. K., (1994), "Recommendations for the characterization of porous solids", 66, p. 1739-1758.

❖ *Annexe C.4 : Spectroscopie infrarouge (IR)*

La spectroscopie infrarouge (IR) nous a permis d'analyser les interactions liées aux groupements OH, qu'ils soient mis en jeu dans des molécules d'eau ou en tant que groupements hydroxyles. Les spectres ont été acquis sur un appareil Nicolet IS50 FT-IR (Thermo Scientific) équipé d'un détecteur TGS, en utilisant le mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Les paramètres d'acquisition sont fixés à 1024 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} et une vitesse de miroir de 0,3 $cm.s^{-1}$. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel OMNIC.

❖ *Annexe C.5 : Analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée dans le but de déterminer la teneur en eau des échantillons. Les thermogrammes ont été acquis sur un appareil Netzsch STA 409 sous balayage d'azote (débit fixé à 50 $mL.min^{-1}$). Les mesures sont réalisées dans des creusets en alumine. La rampe de température est de 10 $K.min^{-1}$, sur une plage de température comprise entre 30 et 1000 °C.

Annexe D : Analyse de gaz

❖ *Annexe D.1 : Chromatographie en phase gazeuse*

Les irradiations sont réalisées en ampoules de verre, conditionnées sous argon. Pour analyser le gaz de radiolyse produit, l'ampoule est placée sur une rampe qui permet (i) de déterminer précisément le volume de l'ampoule (ii) de mesurer la pression dans l'ampoule. Une fois mise en place, la queue de cochon est cassée (Figure 101) et le gaz libéré dans la rampe. Le gaz est alors prélevé à l'aide d'une seringue et injecté manuellement sur un appareil de chromatographie en phase gaz (CPG). L'appareil utilisé, Varian CP-3800, est doté d'un détecteur TCD est d'une colonne de type tapis moléculaire (Varian, 2 m x 2 mm) qui permet la séparation de H_2, O_2 et N_2. La température du four est fixée à 35 °C et celle du détecteur à 120 °C. Le temps d'acquisition est de 5 mn.

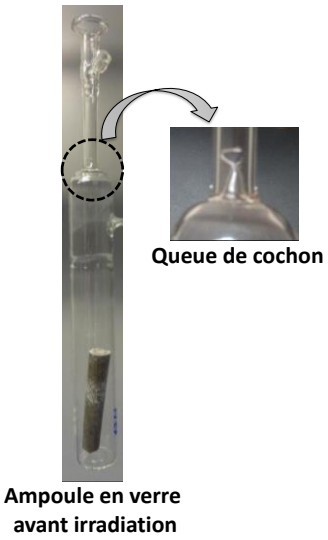


Figure 101 : Ampoule de verre utilisée lors des irradiations – La queue de cochon permet de libérer le gaz de radiolyse produit pour permettre l'analyse par CPG

La quantité de H_2 produite est déterminée grâce à la formule suivante (équation 36) :

$$[H_2] = \frac{P_f \times \%H_2 \times V_a}{R \times T \times m_{échantillon}} \qquad 36$$

Avec :

P_f : pression finale dans l'ampoule

$\%H_2$: pourcentage d'H_2 déterminé par CPG

R : constante des gaz parfait

T : température

$m_{échantillon}$: la masse d'échantillon irradiée

❖ *Annexe D.2 : Micro-Chromatographie en phase gazeuse*

Lorsque la quantité de gaz produite est trop faible, un appareil de micro-chromatographie en phase gazeuse (µ-GC, Agilent Technologies, 490 micro GC) est utilisé à la place de la CPG. Cet appareil permet de mesurer jusqu'à quelques ppm d'un élément. Le fonctionnement est identique à celui décrit pour la CPG.

Annexe E : Valeurs de $G(H_2)$ et de $G(H_2)$ normalisées obtenus sur les hydrates - Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)

L'ensemble des valeurs de $G(H_2)$ et de $G(H_2)$ normalisées obtenus sur les hydrates ainsi que les différents pourcentages massiques mesurés par ATG sont reportés ici.

	Δ 150 °C	**HR = 30 %**	**HR = 85 %**
Echantillon	*$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) expérimental*		
Monocarbo.	0,12 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01
C-S-H-0,7	-	0,85 ± 0,09	1,14 ± 0,1
C-S-H-1,4	-	0,41 ± 0,04	0,44 ± 0,04
Ettringite	-	0,32 ± 0,03	0,31 ± 0,03
K-struvite	-	0,052 ± 0,005	0,048 ± 0, 005
	Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)		
Monocarbo.	31,4	33,2	33,2
C-S-H-0,7	-	19,3	28,4
C-S-H-1,4	-	17,4	21,2
Ettringite	-	44,2	45,1
K-struvite	-	40,3	37,8
	$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C		
Monocarbo.	0,38 ± 0,04	0,30 ± 0,03	0,39 ± 0,04
C-S-H-0,7	-	4,4 ± 0,4	4,0 ± 0,4
C-S-H-1,4	-	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,2
Ettringite	-	0,72 ± 0,07	0,69 ± 0,07
K-struvite	-	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01

	Δ 150 °C	**HR = 30 %**	**HR = 85 %**
Echantillon	*$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) expérimental*		
Gibbsite (AH_3) ($Al(OH)_3$)	0,009 ± 0,005	0,004 ± 0,002	0,003 ± 0,002
Katoite (C_3AH_6) ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	0,003 ± 0,002	0,044 ± 0,004	0,057 ± 0,006
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	0,042 ± 0,004	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,02
Brucite ($Mg(OH)_2$)	0,055 ± 0,006	0,061 ± 0,006	0,084 ± 0,008
	Teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C (%)		
Gibbsite (AH_3) ($Al(OH)_3$)	32,9	33,1	33,3
Katoite (C_3AH_6) ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	25,4	23,4	25,4
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	21,8	23,1	23,6
Brucite ($Mg(OH)_2$)	29,9	30,2	30,3
	$G(H_2)$ ($\times 10^{-7}$ mol.J^{-1}) pondéré par la teneur en eau mesurée par ATG jusqu'à 600 °C		
Gibbsite (AH_3) ($Al(OH)_3$)	0,027 ± 0,003	0,012 ± 0,001	0,009 ± 0,0005
Katoite (C_3AH_6) ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	0,011 ± 0,001	0,19 ± 0,02	0,22 ± 0,02
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	0,19 ± 0,03	0,78 ± 0,08	1,02 ± 0,13
Brucite ($Mg(OH)_2$)	0,18 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,03

Annexe F : Calcul d'incertitude sur la valeur de $G(H_2)_{cal}$ du ciment Ciment Fondu®

La quantification de phase réalisée sur les pâtes de ciment Ciment Fondu® nous permet de calculer un rendement radiolytique, noté $G(H_2)_{calc}$, en considérant la somme des rendements $G(H_2)_i$ de chaque hydrate, pondérée par son pourcentage massique w_i au sein de la pâte (le modèle est décrit au chapitre 2, § 2.1, équation 2) selon :

$$G(H_2)_{calc} = \sum_i w_i . G(H_2)_i \qquad 2$$

Le ciment Ciment Fondu® est constitué de 4 composés, notés comme suit :

- A = AH_3
- B = C_3AH_6
- C = monocarboaluminate
- D = eau

L'équation 2 peut donc s'écrire :

$$G(H_2)_{calc} = w_A . G(H_2)_A + w_B . G(H_2)_B + w_C . G(H_2)_C + w_D . G(H_2)_D$$

Ou encore sous la forme :

$$G(H_2)_{calc} = X + Y + Z + W$$

En posant :

$$\begin{cases} X = w_A \, G(H_2)_A \\ Y = w_B \, G(H_2)_B \\ Z = w_C \, G(H_2)_C \\ W = w_D \, G(H_2)_D \end{cases}$$

L'incertitude sur $G(H_2)_{calc}$ est alors la suivante :

$$\Delta G(H_2)_{calc} = \Delta X + \Delta Y + \Delta Z + \Delta W$$

Où chaque terme s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{cases} \Delta X = G(H_2)_A \, \Delta w_A \; + \; w_A \, \Delta G(H_2)_A \\ \Delta Y = G(H_2)_B \, \Delta w_B \; + \; w_B \, \Delta G(H_2)_B \\ \Delta Z = G(H_2)_C \, \Delta w_C \; + \; w_C \, \Delta G(H_2)_C \\ \Delta W = G(H_2)_D \, \Delta w_D \; + \; w_D \, \Delta G(H_2)_D \end{cases}$$

Enfin, les valeurs prises en compte lors du calcul de l'incertitude sont les suivantes :

- $\Delta G(H_2)_D = \Delta G(H_2)_{eau} = 0$: la valeur du $G(H_2)$ de l'eau libre étant celle de la littérature, nous considérons que son incertitude est nulle ;
- $\Delta G(H_2)_{A,B,C} = \begin{cases} 10\,\% \, G(H_2)_{A,B,C} \; si \; G(H_2)_{A,B,C} \geq 10^{-9} mol.J^{-1} \\ 50\,\% \, G(H_2)_{A,B,C} si \; G(H_2)_{A,B,C} < 10^{-9} mol.J^{-1} \end{cases}$
- $\Delta w_{A,B,C} = 1\,\% \, w_{A,B,C}$: la valeur de 1 % correspond à une valeur enveloppe de l'erreur donnée par le calcul Rietveld ;
- $\Delta w_D = \Delta w_{eau} = 0{,}1\,\% \, w_{eau}$: la valeur de 0,1 % correspond à l'erreur donnée par l'analyse ATG.

Annexe G : Résultats de DRX obtenus sur les échantillons irradiés aux électrons jusqu'à la centaine de MGy

Les irradiations électroniques ont été conduites jusqu'à quelques centaines de MGy pour l'ensemble des hydrates étudiés au cours de cette thèse. Les résultats sont reportés ci-dessous par famille de ciment (Tableau 55, Tableau 56 et Tableau 57) et en Figure 102 pour la brucite.

Tableau 55 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur les échantillons de gibbsite, katoite et monocarboaluminate irradiés jusqu'à quelques centaines de MGy par faisceau d'électrons accélérés

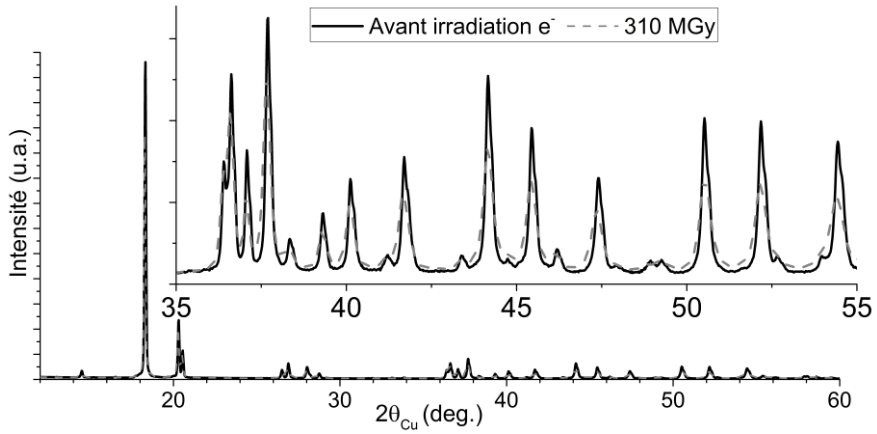
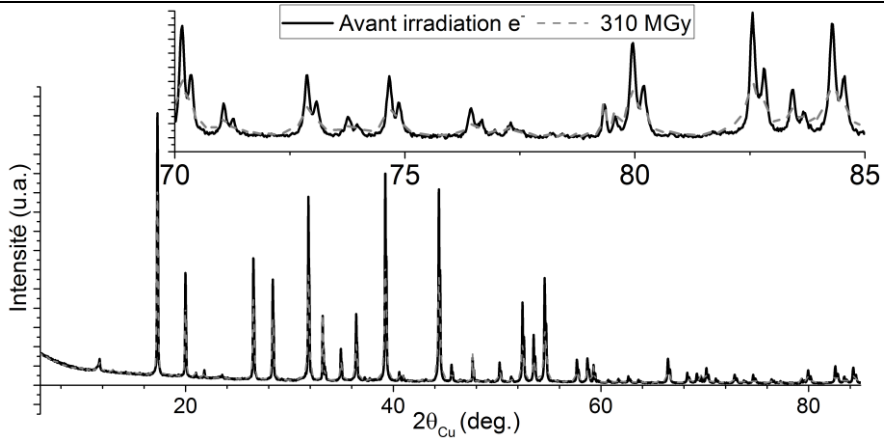
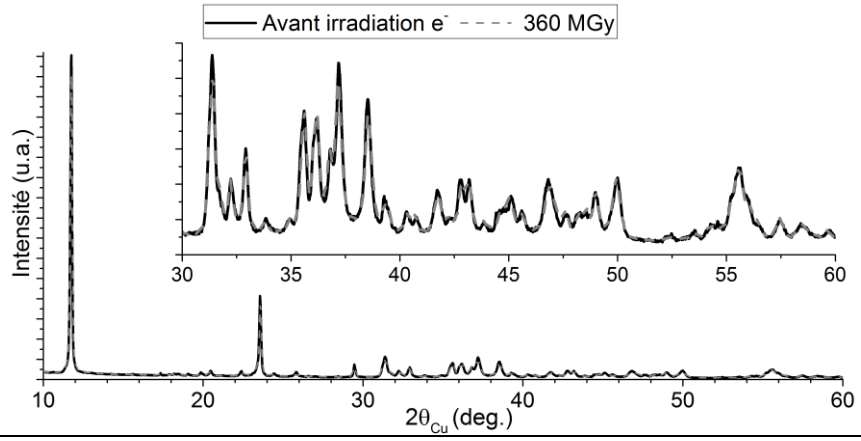
Hydrates du ciment Ciment Fondu®	Gibbsite ($Al(OH_3)$)	
	Katoite ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	
	Monocarbo.	

Tableau 56 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur les échantillons de C-S-H, portlandite et ettringite irradiés jusqu'à quelques centaines de MGy par faisceau d'électrons accélérés

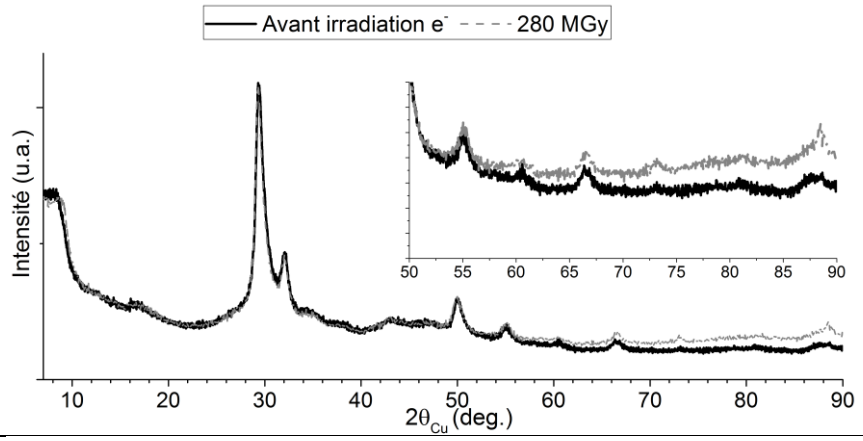
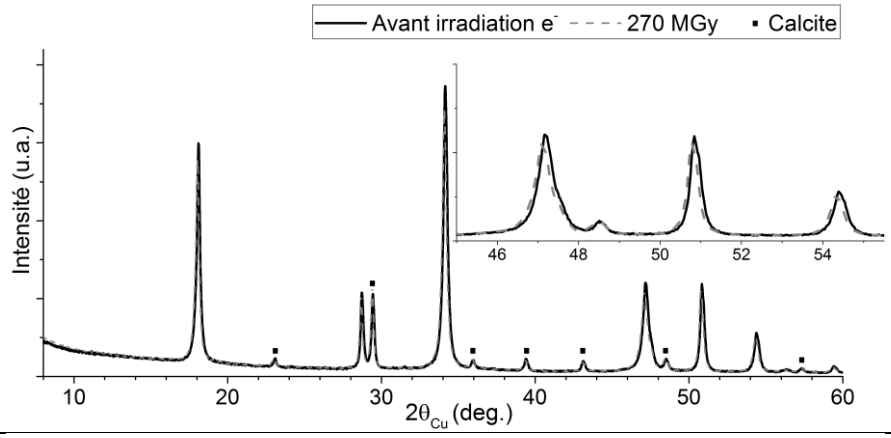
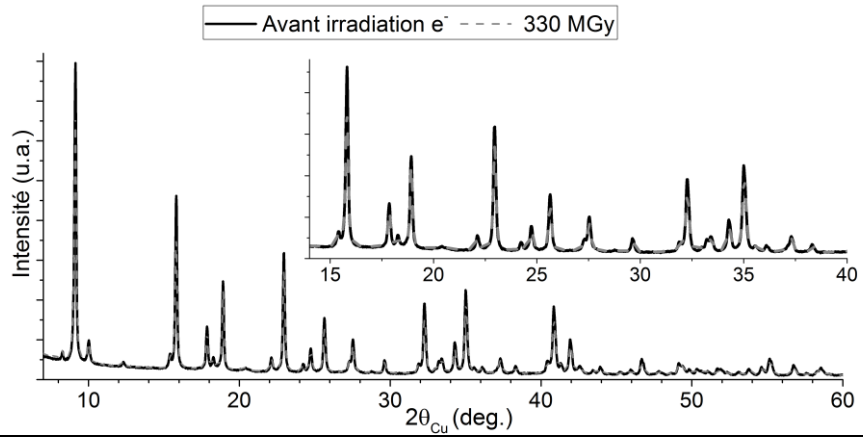
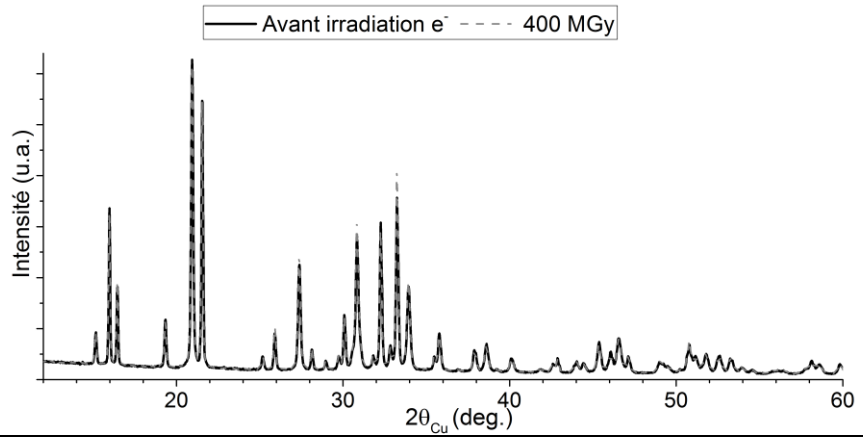
Hydrates du ciment Portland	C-S-H	
	Portlandite	
	Ettringite	

Tableau 57 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur l'échantillon de K-struvite irradié jusqu'à 400 MGy par faisceau d'électrons accélérés

Hydrate du ciment phospho-magnésien	K-struvite	

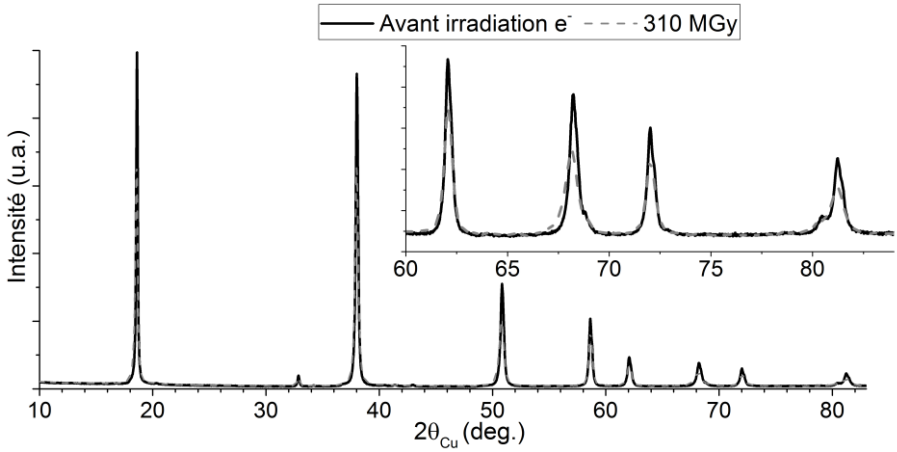


Figure 102 : Modifications structurales observées par diffraction de rayons X sur l'échantillon de brucite irradié jusqu'à 310 MGy par faisceau d'électrons accélérés

De façon générale, la structure des hydrates est conservée jusqu'à quelques centaines de MGy ; ce qui est positif en vue de l'utilisation des matrices cimentaires, dont ils sont les constituants, pour le conditionnement de déchets radioactifs. Aussi, pour la quasi-totalité des hydrates, hormis le C-S-H et la K-struvite, une diminution de l'intensité maximale est observée. L'irradiation a donc tout de même un impact sur la structure de ces hydrates, impact visible par diffraction de rayons X.

Plus spécifiquement, la gibbsite présente, dès 310 MGy un élargissement de raies et une augmentation du bruit de fond. Néanmoins, nous sommes ici limités dans notre interprétation car, comme dit au chapitre 4, § 5.2.1, l'analyse structurale par la méthode de la largeur intégrale ne peut pas être appliquée à cet échantillon.

Le diffractogramme de la katoite met en évidence une moins bonne résolution des pics de diffraction après irradiation. Il n'y a pas apparition de diffusion diffuse.

Concernant le monocarboaluminate, l'impact de l'irradiation semble très léger ; seule une faible diminution de l'intensité maximale est observée.

Le C-S-H a un comportement sous irradiation nettement différent des autres hydrates. L'intensité maximale est conservée jusqu'à 2θ = 56 °, puis le signal s'élève légèrement. Ce signal qui s'élève aux grandes valeurs de 2θ peut être associé à de la diffusion diffuse, associée à un désordre induit par l'irradiation, bien que la structure parvienne à s'en accommoder.

La portlandite présente dès 270 MGy un décalage de la position et un élargissement des raies de diffraction. Les effets observés à plus forte dose apparaissent amoindris ici.

Pour l'ettringite, comme pour le monocarboaluminate, seule une diminution de l'intensité maximale des raies de diffraction est observée.

Concernant la K-struvite, les effets de l'irradiation jusqu'à une dose de 400 MGy ne semble pas impacter sa structure.

Enfin, nous avons montré au chapitre 4, § 5.1.5, une variation du volume de la maille et une diminution de la taille des cristallites de la brucite dès 310 MGy. Néanmoins, nous n'observons pas de diffusion diffuse, comme c'est le cas pour l'échantillon irradié à 3 GGy. Le désordre induit par le passage des électrons est donc plus faible.

Pour conclure sur ces observations, nous pouvons dire que, jusqu'à 300 MGy, ces hydrates sont résistants à l'irradiation. En considérant maintenant les familles de ciment auxquelles chacun des hydrates présentés font partie, et en négligeant tout effet de matrice, le ciment phospho-magnésien apparaît comme le plus résistant d'un point de vue structural.

Annexe H : Evolution structurale sous irradiation électronique : distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld

Les valeurs des distances interréticulaires et des facteurs de structure au carré obtenus par le calcul de Rietveld sur les échantillons de portlandite, brucite, gibbsite et katoite sont données en fonction de la famille de plan hkl considérée et de la valeur en 2θ correspondante (Tableau 58, Tableau 59, Tableau 60 et Tableau 61). Sont également calculés, pour les deux doses considérées ici, la variation relative (en %) des distances interréticulaires par rapport à l'échantillon témoin non irradié :

$$\frac{d_i - d_0}{d_0} \qquad 37$$

Avec :

d_0 : distance interréticulaire calculée dans l'échantillon témoin

d_i : distance interréticulaire calculée dans l'échantillon irradié

Tableau 58 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de portlandite

hkl	$2\theta_0$	d_0	$\lvert F_0\rvert^2$	d_1	$(d_1-d_0)/d_0$ %	$\lvert F_1\rvert^2$	d_2	$(d_2-d_0)/d_0$ %	$\lvert F_2\rvert^2$
2 1 0	81.8593	1.17579	42	1.17627	0.041%	40	1.17736	0.134%	41
1 1 0	50.7936	1.79605	273	1.79678	0.041%	260	1.79845	0.134%	268
0 1 0	28.673	3.11085	43	3.11211	0.041%	41	3.11501	0.134%	42
0 2 0	59.3703	1.55542	31	1.55605	0.041%	29	1.5575	0.134%	30
1 2 1	84.6978	1.14348	175	1.14397	0.043%	167	1.14522	0.152%	172
2 1 1	84.6978	1.14348	19	1.14397	0.043%	18	1.14522	0.152%	18
2 0 1	62.594	1.48284	158	1.48351	0.045%	151	1.48528	0.165%	156
0 2 1	62.594	1.48284	11	1.48351	0.045%	11	1.48528	0.165%	11
1 1 1	54.3437	1.6868	175	1.68759	0.047%	166	1.68973	0.174%	172
1 0 1	34.0881	2.62805	8	2.62949	0.055%	8	2.63411	0.231%	8
0 1 1	34.0881	2.62805	411	2.62949	0.055%	391	2.63411	0.231%	405
2 0 2	71.7775	1.31402	99	1.31474	0.055%	95	1.31706	0.231%	98
0 2 2	71.7775	1.31402	77	1.31474	0.055%	73	1.31706	0.231%	76
1 1 2	64.1933	1.4497	20	1.45054	0.058%	19	1.45335	0.252%	20
2 0 3	86.1736	1.12764	16	1.12837	0.065%	15	1.13096	0.294%	16
0 2 3	86.1736	1.12764	90	1.12837	0.065%	86	1.13096	0.294%	89
1 1 3	79.0845	1.20993	62	1.21075	0.068%	59	1.21379	0.319%	61
1 0 2	47.1101	1.92753	156	1.92891	0.072%	148	1.93414	0.343%	154
0 1 2	47.1101	1.92753	202	1.92891	0.072%	193	1.93414	0.343%	200
0 1 3	64.239	1.44878	23	1.44994	0.080%	22	1.45457	0.400%	23
1 0 3	64.239	1.44878	158	1.44994	0.080%	150	1.45457	0.400%	156
1 0 4	84.8218	1.14212	37	1.14308	0.084%	36	1.14701	0.428%	37
0 1 4	84.8218	1.14212	12	1.14308	0.084%	11	1.14701	0.428%	12
0 0 2	36.5613	2.45575	3	2.45798	0.091%	2	2.46738	0.474%	2
0 0 1	18.0466	4.9115	67	4.91595	0.091%	64	4.93477	0.474%	66
0 0 4	77.7087	1.22787	35	1.22899	0.091%	33	1.23369	0.474%	35
0 0 3	56.1345	1.63716	17	1.63865	0.091%	16	1.64492	0.474%	17

Tableau 59 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de brucite

hkl	$2\theta_0$	d_0	$\|F_0\|^2$	d_1	d_1-d_0/d_0 ((d_1-d_0)/d_0 %	$\|F_1\|^2$	d_2	d_2-d_0/d_0 ((d_2-d_0)/d_0 %	$\|F_2\|^2$
0 1 0	32.8152	2.72702	31	2.72626	-0.028%	31	2.71956	-0.274%	27
0 2 0	68.796	1.36351	71	1.36313	-0.028%	69	1.35978	-0.274%	60
1 1 0	58.5827	1.57444	1283	1.574	-0.028%	1254	1.57014	-0.273%	1088
0 2 1	71.9623	1.3111	7	1.31096	-0.011%	7	1.3085	-0.198%	6
2 0 1	71.9623	1.3111	680	1.31096	-0.011%	664	1.3085	-0.198%	577
1 1 1	62.0163	1.49526	740	1.49518	-0.005%	724	1.49263	-0.176%	629
0 2 2	81.1701	1.18402	254	1.18436	0.029%	248	1.18368	-0.029%	216
2 0 2	81.1701	1.18402	508	1.18436	0.029%	497	1.18368	-0.029%	433
0 1 1	37.9661	2.36805	1908	2.36872	0.028%	1866	2.36737	-0.029%	1626
1 0 1	37.9661	2.36805	19	2.36872	0.028%	19	2.36737	-0.029%	16
1 1 2	71.7552	1.31438	20	1.31492	0.041%	19	1.31475	0.028%	17
1 1 3	86.971	1.11934	113	1.1203	0.086%	110	1.12181	0.221%	97
1 0 2	50.7849	1.79634	518	1.79816	0.101%	507	1.80159	0.292%	443
0 1 2	50.7849	1.79634	1124	1.79816	0.101%	1101	1.80159	0.292%	963
0 1 3	68.1612	1.37465	97	1.37662	0.143%	95	1.38117	0.474%	83
1 0 3	68.1612	1.37465	879	1.37662	0.143%	862	1.38117	0.474%	757
1 0 4	89.5608	1.09357	239	1.09536	0.164%	235	1.09979	0.569%	207
0 1 4	89.5608	1.09357	8	1.09536	0.164%	8	1.09979	0.569%	7
0 0 1	18.5669	4.77502	269	4.78463	0.201%	263	4.81	0.733%	230
0 0 2	37.6449	2.38751	3	2.39231	0.201%	3	2.405	0.733%	3
0 0 3	57.8881	1.59167	24	1.59488	0.202%	24	1.60333	0.733%	21
0 0 4	80.3724	1.19375	167	1.19616	0.202%	164	1.2025	0.733%	145

Tableau 60 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de gibbsite

hkl	$2\theta_0$	d_0	$\|F_0\|^2$	d_1	d_1-d_0/d_0 ((d_1-d_0)/d_0 %	$\|F_1\|^2$	d_2	d_2-d_0/d_0 ((d_2-d_0)/d_0 %	$\|F_2\|^2$
3 -1 -3	44.1294	2.05056	282	2.0501	-0.022%	251	2.04966	-0.044%	281
3 -1 -4	50.4914	1.80609	339	1.80562	-0.026%	302	1.80534	-0.042%	338
6 -2 -4	84.4671	1.14601	108	1.14588	-0.011%	96	1.14561	-0.035%	107
3 -1 -2	39.2761	2.29203	63	2.29176	-0.012%	56	2.29123	-0.035%	63
3 -1 -6	66.5892	1.40324	234	1.4029	-0.024%	209	1.40288	-0.026%	234
6 -2 -3	80.1409	1.19662	59	1.19658	-0.003%	52	1.19633	-0.024%	59
3 -1 -7	76.1121	1.24961	79	1.24934	-0.022%	70	1.2494	-0.017%	78
2 -2 -4	55.3773	1.65774	82	1.65767	-0.004%	73	1.6575	-0.014%	82
1 -1 -2	26.869	3.31549	60	3.31533	-0.005%	53	3.31501	-0.014%	60
6 0 -2	66.0923	1.41258	143	1.41259	0.001%	128	1.4124	-0.013%	143
4 -3 -2	72.6273	1.30073	40	1.30088	0.012%	36	1.30058	-0.012%	40
3 -3 -2	66.0986	1.41246	172	1.41264	0.013%	154	1.4123	-0.011%	172
6 -2 -2	77.2443	1.23409	45	1.23418	0.007%	40	1.23398	-0.009%	45
3 -1 -1	36.3706	2.46819	94	2.46837	0.007%	84	2.46797	-0.009%	94
3 -1 -8	86.7045	1.12209	46	1.12188	-0.019%	41	1.12199	-0.009%	46
2 -2 -6	71.0475	1.32572	54	1.32564	-0.006%	48	1.32571	-0.001%	54
2 4 0	78.5425	1.21691	57	1.21725	0.028%	51	1.21699	0.007%	57
0 2 1	36.5911	2.45381	168	2.45447	0.027%	150	2.454	0.008%	168
2 3 0	58.5696	1.57477	71	1.57521	0.028%	63	1.5749	0.008%	71
1 1 0	20.2796	4.37544	113	4.3767	0.029%	101	4.37603	0.013%	113
3 3 0	63.7613	1.45848	397	1.4589	0.029%	354	1.45868	0.014%	396
0 2 2	40.0887	2.24742	103	2.24799	0.025%	92	2.24782	0.018%	103
0 4 4	86.549	1.12371	94	1.12399	0.025%	84	1.12391	0.018%	94
4 3 0	70.6692	1.33189	83	1.33228	0.029%	74	1.33213	0.018%	83
0 2 3	45.4166	1.99539	224	1.99585	0.023%	200	1.99596	0.029%	224
0 2 4	52.1494	1.7525	331	1.75288	0.022%	295	1.75316	0.038%	331
7 1 0	79.8486	1.20026	43	1.20065	0.032%	39	1.20074	0.040%	43
2 0 0	20.5249	4.32369	55	4.3251	0.033%	49	4.32552	0.042%	55
6 0 0	64.6163	1.44123	233	1.4417	0.033%	208	1.44184	0.042%	233
3 3 2	67.7841	1.38138	91	1.38196	0.042%	81	1.38201	0.046%	91
0 2 6	68.8263	1.36298	171	1.36326	0.021%	153	1.36367	0.051%	171
0 2 7	78.6307	1.21577	67	1.21601	0.020%	60	1.21643	0.054%	67
6 2 1	77.4052	1.23193	43	1.23245	0.042%	39	1.23261	0.055%	43
0 0 2	18.283	4.84851	257	4.84933	0.017%	229	4.85186	0.069%	257
0 0 8	78.9131	1.21213	113	1.21233	0.016%	101	1.21297	0.069%	113
0 0 4	37.0534	2.42425	46	2.42466	0.017%	41	2.42593	0.069%	46
6 2 2	80.4064	1.19334	83	1.19396	0.052%	74	1.19425	0.076%	83
3 1 1	37.6586	2.38667	265	2.38791	0.052%	237	2.38849	0.076%	265
1 1 2	27.9912	3.18506	49	3.18663	0.049%	44	3.18784	0.087%	49
2 2 4	57.854	1.59253	83	1.59332	0.050%	74	1.59392	0.087%	83
3 1 2	41.6657	2.16593	152	2.16732	0.064%	135	2.16828	0.108%	152
3 1 3	47.3773	1.91728	164	1.91859	0.068%	146	1.91969	0.126%	164
3 1 7	81.6461	1.17832	75	1.179	0.058%	67	1.17985	0.130%	75
3 1 6	71.5717	1.3173	166	1.3181	0.061%	148	1.31904	0.132%	166
3 1 4	54.4045	1.68506	361	1.6862	0.068%	323	1.6873	0.133%	361
4 0 4	59.4651	1.55317	40	1.55433	0.075%	36	1.55544	0.146%	40

Tableau 61 : Distances interréticulaires et facteurs de structure obtenus par le calcul de Rietveld pour l'échantillon de katoite

hkl	$2\theta_0$	d_0	$\|F_0\|^2$	d_1	$(d_1-d_0)/d_0$ %	$\|F_1\|^2$	d_2	d_2-d_0/d_0 $((d_2-d_0)/d_0$ %	$\|F_2\|^2$
6 1 1	44.3535	2.04072	174	2.04093	0.010%	178	2.03804	-0.131%	176
5 3 2	44.3535	2.04072	156	2.04093	0.010%	159	2.03804	-0.131%	157
0 8 8	87.6997	1.11191	74	1.11203	0.011%	76	1.11045	-0.131%	75
0 6 4	52.4065	1.74451	214	1.74469	0.010%	219	1.74222	-0.131%	216
9 6 1	83.3891	1.15807	57	1.15819	0.010%	59	1.15655	-0.131%	58
6 5 5	69.2009	1.35652	36	1.35666	0.010%	36	1.35474	-0.131%	36
11 2 1	86.8394	1.1207	58	1.12082	0.011%	59	1.11923	-0.131%	59
10 5 1	86.8394	1.1207	92	1.12082	0.011%	94	1.11923	-0.131%	93
9 6 3	86.8394	1.1207	33	1.12082	0.011%	33	1.11923	-0.131%	33
8 4 2	68.2788	1.37257	66	1.37272	0.011%	68	1.37077	-0.131%	67
4 4 4	50.2043	1.81574	51	1.81593	0.010%	53	1.81336	-0.131%	52
5 2 1	39.1921	2.29675	259	2.29699	0.010%	265	2.29374	-0.131%	262
9 3 2	72.8364	1.29751	42	1.29765	0.011%	43	1.29581	-0.131%	42
0 0 8	58.6631	1.57248	98	1.57264	0.010%	101	1.57042	-0.131%	99
0 10 4	82.5232	1.16801	92	1.16813	0.010%	94	1.16648	-0.131%	93
8 6 4	82.5232	1.16801	88	1.16813	0.010%	90	1.16648	-0.131%	89
7 6 5	79.9145	1.19944	88	1.19957	0.011%	91	1.19787	-0.131%	89
3 2 1	26.4896	3.3621	54	3.36245	0.010%	56	3.3577	-0.131%	55
6 4 2	54.5452	1.68105	302	1.68123	0.011%	309	1.67885	-0.131%	305
4 2 2	34.9126	2.56784	33	2.56812	0.011%	34	2.56448	-0.131%	34
2 1 1	17.2526	5.13569	41	5.13623	0.011%	42	5.12897	-0.131%	41
7 2 1	53.4832	1.7119	34	1.71208	0.011%	35	1.70966	-0.131%	35
5 5 2	53.4832	1.7119	92	1.71208	0.011%	94	1.70966	-0.131%	93
0 4 2	31.786	2.81293	130	2.81323	0.011%	133	2.80925	-0.131%	131
0 8 4	66.4165	1.40647	136	1.40662	0.011%	140	1.40463	-0.131%	138
6 5 1	57.6516	1.59764	87	1.59781	0.011%	89	1.59555	-0.131%	88
0 0 4	28.3556	3.14495	52	3.14529	0.011%	53	3.14084	-0.131%	53
10 5 3	90.2782	1.08673	41	1.08685	0.011%	42	1.08531	-0.131%	41
9 4 1	74.6268	1.27075	33	1.27089	0.011%	34	1.26909	-0.131%	33
8 5 3	74.6268	1.27075	32	1.27089	0.011%	33	1.26909	-0.131%	33
10 4 2	84.2534	1.14837	156	1.1485	0.011%	160	1.14687	-0.131%	158
4 3 1	36.3871	2.4671	57	2.46737	0.011%	58	2.46388	-0.131%	57
6 6 4	70.1174	1.34101	91	1.34116	0.011%	94	1.33926	-0.130%	92

Références

Alam, M., Miserque, F., Taguchi, M., Boulanger, L., and Renault, J. P., (2009), "Tuning hydrogen production during oxide irradiation through surface grafting", *Journal of Materials Chemistry*, 19 (24), p. 4261-4267.

Allen, A. O., (1947), "Radiation chemistry of aqueous solutions", *Nucleonics*, 1 (2), p. 29.

Allen, A. O., (1961), "The radiation chemistry of water and aqueous solutions", van Nostrand New York.

ANDRA, (2009), "Inventaire national des matières et déchets radioactifs - Catalogue descriptif des familles".

ANDRA, (2012), "CIGEO : S'informer sur le projet de centre de stockage profond de déchets radioactifs français".

ANDRA, (2014), "Projet de spécifications préliminaires d'acceptation des colis primaires à CIGEO".

ANDRA, (2015), "Dossier 2 : Traitement et conditionnement des déchets".

Angel, R. J. and Prewitt, C. T., (1986), "Crvstal structure of mullite: a re-examination of the average structure", *American Mineralogist*, 71, p. 1476-1482.

Antao, S. M., Hassan, I., Wang, J., Lee, P. L., and Toby, B. H., (2008), "State-of-the-art high resolution powder X-Ray diffraction (HRPXRD) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite", *The Canadian Mineralogist*, 46, p. 1501-1509.

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

Aubin-Chevaldonnet, V., Caurant, D., Gourier, D., Charpentier, T., and Esnouf, S., (2009), "Synthèse et stabilité sous irradiation électronique d'une céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ de structure hollandite envisagée pour le confinement de césium radioactif", *Comptes Rendus Chimie*, 12 (9), p. 1079-1092.

Aubin-Chevaldonnet, V., Gourier, D., Caurant, D., and Costantini, J.-M., (2012), "Transformation and clustering of defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for radioactive cesium storage: Electron paramagnetic resonance study", *Journal of Applied Physics*, 111 (8), p. 083504.

Aubin-Chevaldonnet, V., Gourier, D., Caurant, D., Esnouf, S., Charpentier, T., and Costantini, J., (2006), "Paramagnetic defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for caesium storage", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (16), p. 4007-4027.

Aubin, V., (2004), "Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif", PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Balanzat, E. and Bouffard, S., (1992), "Basic phenomena of the particle-matter interaction" dans *Materials under Irradiation*, F. Rullier-Albenque A. Dunlop, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publ, p. 7-74.

Balzar, D. and Ledbetter, H., (1993), "Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks", *Journal of Applied Crystallography*, 26, p. 97-103.

Baron, J. and Ollivier, J. P., (1992), "La durabilité des Bétons–Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées", Paris.

Baron, J. and Sauteray, R., (1982), "LE BETON HYDRAULIQUE-Connaissance et pratique".

Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P., (1951), "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1), p. 373-380.

Bensted, J. and Varma, S. P., (1974), "Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 3-hydration of Portland cement and its constituents", *Cement Technology*, 5 (5), p. 440-450.

Berger, M. J., (1992), "ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer programs for calculating stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions".

Bertaut, E. F., (1950), "Raies de Debye-Scherrer et Répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines", *Acta Crystallographica*, 3, p. 14-18.

Bibler, N. E., (1980), "Radiolytic gas generation in concrete made with incinerator ash containing transuranium nuclides", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 2, p. 585-592.

Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., and Ross, A. B., (1985), "Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution", *Journal of physical and chemical reference data*, 14 (4), p. 1041-1100.

Bjergbakke, E., Sehested, K., Rasmussen, O. L., and Christensen, H., (1984), "Input files for computer simulation of water radiolysis".

Bloch, F., (1933), "Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen", *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 81 (5), p. 363-376.

Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Taylor, H. F. W., (2004), "The crystal structure of jennite, $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6{\cdot}8H_2O$", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1481-1488.

Bouniol, P., (2014), "Radiolysis in cement-based materials; application to radioactive waste-forms", HDR, Université d'Evry-Val d'Essonne.

Bouniol, P. and Bjergbakke, E., (2008), "A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium", *Journal of Nuclear Materials*, 372 (1), p. 1-15.

Brindley, G. and Kao, C.-C., (1984), "Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides", *Physics and Chemistry of Minerals*, 10 (4), p. 187-191.

Brown, J. F., Clark, D., and Elliott, W. W., (1953), "13. The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (0), p. 84-88.

Burns, W. G. and Sims, H. E., (1981), "Effect of Radiation Type in Water Radiolysis", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 77, p. 2803-2813.

Carlson, E. T. and Berman, H. A., (1960), "Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 64A (4), p. 333-341.

Carpenter, A. B., Chalmers, R. A., Gard, J. A., Speakman, K., and Taylor, H. F. W., (1966), "Jennite, a new mineral", *American Mineralogist*, 51 (1-2), p. 56-74.

Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., and Pavese, A., (1995), "Static Compression and H Disorder in Brucite, $Mg(OH)_2$, to 11 GPa: a Powder Neutron Diffraction Study", *Physics and Chemistry of Minerals*, 22 (3), p. 200-206.

Cau Dit Coumes, C., Lambertin, D., Lahalle, H., Antonucci, P., Cannes, C., and Delpech, S., (2014), "Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal", *Journal of Nuclear Materials*, 453 (1-3), p. 31-40.

Chaix-Pluchery, O., Pannetier, J., Bouillot, J., and Niepce, J. C., (1987), "Structural prereactional transformations in $Ca(OH)_2$", *Journal of Solid State Chemistry*, 67 (2), p. 225-234.

Chateigner, D., (2010), "Combined analysis", John Wiley & Sons.

Chauhan, C. K., Vyas, P. M., and Joshi, M. J., (2011), "Growth and characterization of Struvite-K crystals", *Crystal Research and Technology*, 46 (2), p. 187-194.

Cheary, R. W. and Coelho, A. A., (1992), "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting", *Journal of Applied Crystallography*, 25 (2), p. 109-121.

Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., and Jennings, H. M., (2004), "Solubility and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1499-1519.

Christensen, H. and Bjergbakke, E., (1984), "Radiolysis of concrete", *Journal of Industrial Irradiation Technology*, 2, p. 321-344.

Chu, W. and Powerd, D., (1972), "Calculation of mean excitation energy for all elements", *Physics Letters A*, 40 (1), p. 23-24.

Chupin, F. d. r., (2015), "Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères", PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Cohen-Addad, C., Ducros, P., and Bertaut, E. F., (1967), "Étude de la substitution du groupement SiO_4 par $(OH)_4$ dans les composés $Al_2Ca_3(OH)_{12}$ et $Al_2Ca_3(SiO_4)_{2,16}(OH)_{3,36}$ de type grenat", *Acta Crystallographica*, 23 (2), p. 220-230.

Colville, A. A. and Geller, S., (1971), "The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5", *Acta Crystallographica B*, 27, p. 2311-2315.

Costantini, J.-M., Lelong, G., Guillaumet, M., Weber, W. J., Takaki, S., and Yasuda, K., (2016), "Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium aluminate spinel and ceria", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28 (32), p. 325901.

Costantini, J. M. and Beuneu, F., (2007), "Threshold displacement energy in yttria-stabilized zirconia", *physica status solidi (c)*, 4 (3), p. 1258-1263.

Cottin, B. and Reif, P., (1970), "Paramètres physiques régissant les propriétés mécaniques des pâtes pures de liants alumineux", *Revue des Matériaux de Construction*, 661, p. 293-305.

Courtial, M., de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Gasecki, G., and Signes-Frehel, M., (2003), "Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure", *Powder Diffraction*, 18 (1), p. 7-16.

Craeye, B., De Schutter, G., Vuye, C., and Gerardy, I., (2015), "Cement-waste interactions: hardening self-compacting mortar exposed to gamma radiation", *Progress in Nuclear Energy*, 83, p. 212-219.

de Noirfontaine, M.-N., (2000), "Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique", PhD Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau.

de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Courtial, M., Gasecki, G., and Signes-Frehel, M., (2006), "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge", *Cement and Concrete Research*, 36 (1), p. 54-64.

Desgranges, L., Calvarin, G., and Chevrier, G., (1996), "Interlayer Interactions in $M(OH)_2$: A Neutron Diffraction Study of $Mg(OH)_2$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 52 (1), p. 82-86.

Diamond, S., (1971), "A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 1 (5), p. 531-545.

Diamond, S., (2000), "Review. Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, 30 (10), p. 1517-1525.

Dimitrijevic, N. M., Henglein, A., and Meisel, D., (1999), "Charge separation across the silica nanoparticle/water interface", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (34), p. 7073-7076.

Dollase, W., (1986), "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model", *Journal of Applied Crystallography*, 19 (4), p. 267-272.

Dvoriankina, G. and Pinsker, Z., (1960), "Electron diffraction pattern study of Fe_3O_4", *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 132 (1), p. 110-113.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2015), "Domain size anisotropy in the double-Voigt approach: an extended model", *Journal of Applied Crystallography*, 48 (6), p. 1998-2001.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2015), "A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology", *Journal of Applied Crystallography*, 48 (1), p. 189-194.

Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., and Neubauer, J., (2017), "Routine (an) isotropic crystallite size analysis in the double-Voigt approximation done right?", *Powder Diffraction*, p. 1-8.

Evans, M. G. and Uri, N., (1949), "The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO_2 radical", *Transactions of the Faraday Society*, 45, p. 224-230.

Farahani, M., Clochard, M.-C., Gifford, I., Barkatt, A., and Al-Sheikhly, M., (2014), "Differences in fundamental reaction mechanisms between high and low-LET in recent advancements and applications of ionizing radiation", *Radiation Physics and Chemistry*, 105, p. 39-47.

Fischer, R. and Kuzel, H.-J., (1982), "Reinvestigation of the system $C_4A.nH_2O$ - $C_4A.CO_2.nH_2O$", *Cement and Concrete Research*, 12 (4), p. 517-526.

Foct, F., Di Giandomenico, M. V., and Bouniol, P., (2013), "Modelling of hydrogen production from pore water radiolysis in cemented intermediate level waste", *International Workshop Nucperf 2012: Long-Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plant and Radioactive Waste Storage and Disposal (Rilem Event Tc 226-Cnm and Efc Event 351)*, 56.

Foos, J., (1994), "Manuel de radioactivité à l'usage des utilisateurs, Tome 2 : Les désintégrations radioactives, les interactions rayonnement-matière, les applications de la radioactivité", Formascience.

François, M., Renaudin, G., and Evrard, O., (1998), "A cementitious compound with composition $3CaO.\ Al_2O_3.\ CaCO_3.\ 11H_2O$", *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 54 (9), p. 1214-1217.

Frost, R. L., Kloprogge, J. T., Russell, S. C., and Szetu, J. L., (1999), "Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite", *Applied Spectroscopy*, 53 (4), p. 423-434.

Gabrisová, A., Havlica, J., and Sahu, S., (1991), "Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values", *Cement and Concrete Research*, 21 (6), p. 1023-1027.

Gabrovšek, R., Vuk, T., and Kaučič, V., (2008), "The preparation and thermal behavior of calcium monocarboaluminate", *Acta Chimica Slovenica*, 55 (4), p. 942-950.

Galle, C., Peycelon, H., Le Bescop, P., Bejaoui, S., L'Hostis, V., Bary, B., Bouniol, P., and Richet, C., (2006), "Concrete long-term behaviour in the context of nuclear waste management: Experimental and modelling research strategy", *Journal De Physique Iv*, 136, p. 25-38.

Gastaldi, D., Canonico, F., and Boccaleri, E., (2009), "Ettringite and calcium sulfoaluminate cement: investigation of water content by near-infrared spectroscopy", *Journal of materials science*, 44 (21), p. 5788-5794.

Gauffinet, S., Finot, É., Lesniewska, E., and Nonat, A., (1998), "Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 327 (4), p. 231-236.

Gemmi, M., Merlini, M., Cruciani, G., and Artioli, G., (2007), "Non-ideality and defectivity of the akermanite-gehlenite solid solution: an X-ray diffraction and TEM study", *American Mineralogist*, 92, p. 1685-1694.

Goetz-Neunhoeffer, F. and Neubauer, J., (2006), "Refined ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis", *Powder diffraction*, 21 (01), p. 4-11.

Gordon, S., Hart, E. J., Matheson, M. S., Rabani, J., and Thomas, J. K., (1963), "Reactions of the hydrated electron", *Discussions of the Faraday Society*, 36, p. 193-205.

Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., and Roy, D. M., (1996), "Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review", *Waste Management*, 16 (4), p. 295-303.

Graeser, S., Postl, W., Bojar, H.-P., Berlepsch, P., Armbruster, T., Raber, T., Ettinger, K., and Walter, F., (2008), "Struvite-(K), $KMgPO_4\cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral", *European Journal of Mineralogy*, 20 (4), p. 629-633.

Haas, J. and Nonat, A., (2015), "From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling", *Cement and Concrete Research*, 68, p. 124-138.

Hamid, S. A., (1981), "The crystal structure of the 11 Ä natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}]\cdot 1H_2O$", *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 154 (3-4), p. 189-198.

Hanic, F., Handlovic, M., and Kapralik, I., (1980), "The structure of a quaternary phase $Ca_{20}Al_{32-2v}Mg_vSi_v0_{68}$", *Acta Crystallographica B*, 36, p. 2863-2869.

Hayes, W. and Stoneham, A. M., (1985), "Defects and defect processes in non-metallic solids", Wiley, New York.

Hickel, B., Corfitzen, H., and Sehested, K., (1996), "Measurement of the rate constants of the reactions OH + $OH^- \rightleftarrows O^-$ + H_2O and OD +$OD^- \rightleftarrows O^-$+ D_2O in forward and reverse directions. Kinetic determination of the p*K*'s of OH and OD radicals", *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (43), p. 17186-17190.

Hobbs, L. W. and Pascucci, M. R., (1980), "Radiolysis and defect structure in electron-irradiated α-quartz", *Journal de Physique, Colloques*, 41 (C6), p. 237-242.

Hörkner, W. and Müller-Buschbaum, H. K., (1976), "Zur Kristallstruktur von $CaAl_2O_4$", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38, p. 983-984.

Jansen, D., Goetz-Neuhoeffer, F., Stabler, C., and Neubauer, J., (2011), "A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration", *Cement and Concrete Research*, 41, p. 602-608.

Kaddissy, J., (2016), "Production d'hydrogène par radiolyse de l'eau de structure des hydroxides et oxohydroxides d'aluminium", PhD thesis, Université Paris-Saclay.

Kaddissy, J. A., Esnouf, S., Durand, D., Saffre, D., Foy, E., and Renault, J.-P., (2017), "Radiolytic Events in Nanostructured Aluminium Hydroxides", *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 6365-6373.

Kernbaum, M., (1909), "Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violets", *Radium (Paris)*, 6 (8), p. 225-228.

Kloprogge, J. T., Ruan, H. D., and Frost, R. L., (2002), "Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore", *Journal of Materials Science*, 37 (6), p. 1121-1129.

Klug, H. P. and Alexander, L. E., (1954), "Chapter 5: Spectometric Powder Technique" dans *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*, New York : J. Wiley & sons ; London : Chapman & Hall, p. 235.

Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., and Nonat, A., (1998), "C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR" dans *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Pierre Colombet, Hélène Zanni, Arnd-Rüdiger Grimmer and Piero Sozzani, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p. 119-141.

Kogure, T., (1999), "Dehydration sequence of gibbsite by electron-beam irradiation in a TEM", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3), p. 716-720.

Kolesov, B. A. and Geiger, C. A., (2005), "The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$: a low-temperature IR and Raman spectroscopic study", *American Mineralogist*, 90 (8-9), p. 1335-1341.

Kovačević, G., Nicoleau, L., Nonat, A., and Veryazov, V., (2016), "Revised atomistic models of the crystal structure of C-S-H with high C/S ratio", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 230 (9), p. 1411-1424.

Krivoglaz, M. A., (1969), "Theory of X-ray and thermal-neutron scattering by real crystals", Plenum Press, New York.

Kruger, M., Williams, Q., and Jeanloz, R., (1989), "Vibrational spectra of $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$ under pressure", *The Journal of Chemical Physics*, 91 (10), p. 5910-5915.

Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les matériaux (LERM), (2014).

Lager, G. A. and Von Dreele, R. B., (1996), "Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa", *American Mineralogist*, 81, p. 1097-1104.

Lahalle, H., (2016), "Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens", PhD thesis, Bourgogne Franche-Comté.

Lainé, M., Balan, E., Allard, T., Paineau, E., Jeunesse, P., Mostafavi, M., Robert, J.-L., and Le Caër, S., (2017), "Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: influence of the water amount and of the nature of the clay mineral", *RSC Advances*, 7 (1), p. 526-534.

Langford, J. I. and Wilson, A. J. C., (1978), "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size", *Journal of Applied Crystallography*, 11, p. 102-113.

Lauriat, J.-P., (1999), "Introduction à la cristallographie et à la diffraction des rayons X et des neutrons", Paris onze édition, Orsay.

LaVerne, J. A. and Schuler, R. H., (1987), "Track effects in radiation chemistry: production of hydroperoxy radical in the radiolysis of water by high-LET nickel-58 ions", *Journal of Physical Chemistry*, 91 (26), p. 6560-6563.

LaVerne, J. A. and Tandon, L., (2002), "H_2 production in the radiolysis of water on CeO_2 and ZrO_2", *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2), p. 380-386.

LaVerne, J. A. and Tandon, L., (2005), "H_2 and Cl_2 production in the radiolysis of calcium and magnesium chlorides and hydroxides", *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (12), p. 2861-2865.

Le Caer, S., Rotureau, P., Brunet, F., Charpentier, T., Blain, G., Renault, J. P., and Mialocq, J. C., (2005), "Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate", *Chemphyschem*, 6 (12), p. 2585-2596.

Le Chatelier, H., (1904), "Recherches Expérimentales sur la Constitution des Mortiers Hydrauliques", Dunod, Paris.

Le Rouzic, M., (2013), "Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens", 31ème Rencontres Universitaires de l'AUGC, Cachan, France, p. 8.

Le Rouzic, M., (2014), "Étude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde de magnésium", PhD thesis, Paris Est.

Lemaignan, C., (2012), "Science des matériaux pour le nucléaire", EDP Sciences.

Lesueur, P. D., (1981), "Cascades de déplacement dam les solides polyatomiques", *Philosophical Magazine A*, 44 (4), p. 905-929.

Lewis, M. A. and Warren, D. W., (1989), "The use of additives for reducing hydrogen yield in mortar containing slag and chloride salts", *MRS Proceedings*, 176, p. 53.

Lodding, E., (1969), "The gibbsite dehydroxylation fork", *Thermal Analysis*, 2, p. 1239-1250.

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., and Scrivener, K., (2008), "Influence of limestone on the hydration of Portland cements", *Cement and Concrete Research*, 38 (6), p. 848-860.

Majumdar, A. J. and Roy, R., (1956), "The system $CaO-Al_2O_3-H_2O$", *Journal of the American Ceramic Society*, 39 (12), p. 434-442.

Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R., and Ishizawa, N., (1995), "Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III synchrotron X-ray studies of $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $MnCO_3$", *Acta Crystallographica B*, 51, p. 929-939.

Matar Briman, I., (2012), "Etude des propriétés des solutions confinées : application aux gels des verres nucléaires", PhD thesis, Université Paris VI.

Mathew, M. and Schroeder, L. W., (1979), "Crystal structure of a struvite analogue, $MgKPO_4$. $6H_2O$", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35 (1), p. 11-13.

Megaw, H. D., (1934), "The Crystal Structure of Hydrargillite, $Al(OH)_3$", *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 87 (1-6), p. 185-205.

Mindess, S., Young, J. F., and Darwin, D., (2002), "Concrete", 2nd, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Möckel, H. J. and Köster, R. H., (1982), "Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low-and intermediate-level waste products", *Nuclear Technology*, 59 (3), p. 494-497.

Moncada, V., (2006), "Rapport interne", *CEA Marcoule, Direction de l'Energie Nucléaire, Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des Déchets*.

Moore, A. E. and Taylor, H. F. W., (1970), "Crystal structure of ettringite", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26 (4), p. 386-393.

Mumme, W. G., Hill, R. J., Bushnell-Wye, G., and Segnit, E. R., (1995), "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 169 (1), p. 35-68.

Nakamoto, K., Margoshes, M., and Rundle, R., (1955), "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *Journal of the American Chemical Society*, 77 (24), p. 6480-6486.

Nakashima, M. and Aratono, Y., (1993), "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites", *Radiation Physics and Chemistry*, 41 (3), p. 461-465.

Neville, A. M., (1963), "Properties of concrete", Pitman.

Nonat, A., (2004), "The structure and stoichiometry of C-S-H", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1521-1528.

Nonat, A. and Lecoq, X., (1998), "The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled condition" dans *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials*, Springer, p. 197-207.

Noshita, K., Nishi, T., and Matsuda, M., (1994), "Generation mechanism of hydrogen gas from hardened cement paste by γ-irradiation", MRS Proceedings, 353, p. 921-928.

O'Connor, B. H. and Raven, M. D., (1988), "Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures", *Powder Diffraction*, 3 (1), p. 2-6.

Offermann, P., (1988), "Calculation of the radiolytic gas production in cemented waste", MRS Proceedings, 127, p. 461.

Parwate, D. and Garg, A., (1984), "Effect of outer cations and water of crystallization on the radiolytic decomposition of nitrates", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 85 (4), p. 203-212.

Passaglia, E. and Rinaldi, R., (1984), "Katoite, a new member of the $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$-$Ca_3Al_2(OH)_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals", *Bulletin de Minéralogie*, 107, p. 605-618.

Pellenq, R. J.-M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., and Ulm, F.-J., (2009), "A realistic molecular model of cement hydrates", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (38), p. 16102-16107.

Petrik, N. G., Alexandrov, A. B., and Vall, A. I., (2001), "Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO_2 and Some Other Oxides", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (25), p. 5935-5944.

Powers, T. C. and Brownyard, T. L., (1946), "Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste", Journal Proceedings, 9, 43, p. 101-132.

Qomi, M. J. A., Krakowiak, K. J., Bauchy, M., Stewart, K. L., Shahsavari, R., Jagannathan, D., Brommer, D. B., Baronnet, A., Buehler, M. J., and Yip, S., (2014), "Combinatorial molecular optimization of cement hydrates", *Nature communications*, 5.

Rabani, J. and Matheson, M. S., (1966), "The Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Potassium Ferrocyanide1", *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (3), p. 761-769.

Rabe, J. G., Rabe, B., and Allen, A. O., (1966), "Radiolysis and energy transfer in the adsorbed state", *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (4), p. 1098-1107.

Ramachandran, V. S. and Zhang, C.-M., (1986), "Thermal analysis of the $3CaO.Al_2O_3$-$CaSO_4.2H_2O$-$CaCO_3$-H_2O system", *Thermochimica Acta*, 106, p. 273-282.

Ravy, S., (2017), "Diffusion et diffraction".

Renaudin, G., (1998), "I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates)", PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I.

Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Frizon, F., and Cau-Dit-Coumes, C., (2009), "Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (12), p. 3312-3319.

Richardson, I. G., (2004), "Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume", *Cement and Concrete Research*, 34 (9), p. 1733-1777.

Rietveld, H., (1969), "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of applied Crystallography*, 2 (2), p. 65-71.

Rodriguez-Carvajal, J., Vallet-Regi, M., and J.M., G. C., (1989), "Perovskite threefold superlattices: a structure determination of the $A_3M_3O_8$ phase", *Materials Research Bulletin*, 24, p. 423-430.

Rotureau, P., (2004), "Etude de la radiolyse de l'eau en milieu poreux", PhD thesis, Université d'Evry-Val d'Essonne.

Rotureau, P., Renault, J. P., Lebeau, B., Patarin, J., and Mialocq, J.-C., (2005), "Radiolysis of confined water: molecular hydrogen formation", *Chemphyschem*, 6 (7), p. 1316-1323.

Rouquerol, F., Luciani, L., LLewellyn, P., Denoyel, R., and Rouquerol, J., (2013), "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux", Techniques de l'Ingénieur.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., and Unger, K. K., (1994), "Recommendations for the characterization of porous solids", 66, p. 1739-1758.

Russell, J. D., Parfitt, R. L., Fraser, A. R., and Farmer, V. C., (1974), "Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite", *Nature*, 248, p. 220-221.

Saalfeld, H. and Depmeier, W., (1972), "Silicon-free compounds with sodalite structure", *Kristall und Technik*, 7, p. 229-233.

Saalfeld, H. and Wedde, M., (1974), "Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$", *Zeitschrift für Kristallographie*, 139, p. 129-135.

Sakakura, T., Tanaka, K., Takenaka, Y., Matsuishi, S., Hosonod, H., and Kishimoto, S., (2011), "Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$", *Acta Crystallographica B*, 67 (3), p. 193-204.

Sanchez-Bajo, F., Ortiza, A. L., and Cumbrera, F. L., (2006), "Analytical formulation of the variance method of line-broadening analysis for Voigtian X-ray diffraction peaks", *Journal of Applied Crystallography*, 39, p. 598-600.

Sasaki, S., Fujino, K., and Takeuchi, Y., (1979), "X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms", *Proceedings of the Japan Academy*, 55 (2), p. 43-48.

Sattonnay, G., Moll, S., Herbst-Ghysel, M., Legros, C., Costantini, J.-M., and Thomé, L., (2008), "Mechanical stresses induced in ceramic oxides by ion irradiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, p. 3052-3056.

Schatz, T., Cook, A. R., and Meisel, D., (1998), "Charge Carrier Transfer across the Silica Nanoparticle/Water Interface", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (37), p. 7225-7230.

Schwarz, H. A., Losee, J. P., and Allen, A. O., (1954), "Hydrogen yields in the radiolysis of aqueous solutions", *Journal of the American Chemical Society*, 76 (18), p. 4693-4694.

Scrivener, K. L., Cabiron, J.-L., and Letourneux, R., (1999), "High-performance concretes from calcium aluminate cements", *Cement and Concrete Research*, 29 (8), p. 1215-1223.

Shimada, Y. and Young, J. F., (2001), "Structural changes during thermal dehydration of ettringite", *Advances in cement research*, 13 (2), p. 77-81.

Shiraishi, H., Sunaryo, G. R., and Ishigure, K., (1994), "Temperature dependence of equilibrium and rate constants of reactions inducing conversion between hydrated electron and atomic hydrogen", *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (19), p. 5164-5173.

Skoblinskaya, N., Krasilnikov, K., Nikitina, L., and Varlamov, V., (1975), "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2", *Cement and Concrete Research*, 5 (5), p. 419-431.

Skoblinskaya, N. N. and Krasilnikov, K. G., (1975), "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1", *Cement and Concrete Research*, 5 (4), p. 381-393.

Soo, P. and Milian, M., (2001), "The effect of gamma radiation on the strength of Portland cement mortars", *Journal of Materials Science Letters*, 20 (14), p. 1345-1348.

Souilah, M., Boulle, A., and Debelle, A., (2016), "RaDMaX: a graphical program for the determination of strain and damage profiles in irradiated crystals", *Journal of Applied Crystallography*, 49 (1), p. 311-316.

Stone, J. A., (1979), "Studies of concrete as a host for Savannah River Plant radioactive waste", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 1, p. 443-452.

Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., and Manero, M.-H., (2016), "Adsorption - Aspects théoriques", *Techniques de l'ingénieur*.

Taylor, H. F. W., (1950), "726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3682-3690.

Taylor, H. F. W., (1986), "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel", *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (6), p. 464-467.

Taylor, H. F. W., (1997), "Cement Chemistry", 2, Thomas Telford.

Thomas, J. J., Jennings, H. M., and Allen, A. J., (2010), "Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale $CaO–SiO_2–H_2O$", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (17), p. 7594-7601.

Thomas, J. K. and Hart, E. J., (1962), "The radiolysis of aqueous solutions at high intensities", *Radiation Research*, 17 (3), p. 408-418.

Trezza, M. A. and Lavat, A. E., (2001), "Analysis of the system $3CaO.Al_2O_3$-$CaSO_4.2H_2O$-$CaCO_3$-H_2O by FT-IR spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, 31 (6), p. 869-872.

Verbeck, G. J. and Helmuth, R. H., (1968), "Structures and physical properties of cement paste", Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1, 3, p. 1-44.

Vernet, C. and Cadoret, G., (1992), ""Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours" dans Les Bétons à Hautes Performances - Caractérisation, durabilité, applications", Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Viallis-Terrisse, H., (2000), "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Université de Bourgogne.

Vodak, F., Trtik, K., Sopko, V., Kapickova, O., and Demo, P., (2005), "Effect of γ-irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures", *Cement and Concrete Research*, 35 (7), p. 1447-1451.

Vu, T.-H., (2009), "Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires.", PhD thesis, Université de Toulouse.

Westbrook, M. L., Sindelar, R. L., and Fisher, D. L., (2015), "Radiolytic hydrogen generation from aluminum oxyhydroxide solids: theory and experiment", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303 (1), p. 81-86.

Wilson, A. D. and Nicholson, J. W., (2005), "Acid-base cements: their biomedical and industrial applications", Cambridge University Press, Vol. 3.

Wilson, A. J. C., (1962), "X-ray Optics: The Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals", Methuen & CO LTD London.

Yamanaka, T., Hirai, N., and Komatsu, Y., (2002), "Structure change of $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskite with composition and pressure", *American Mineralogist*, 87, p. 1183-1189.

Yu, P., Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F., and Cong, X., (1999), "Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3), p. 742-748.

Zhang, S., Shi, H.-S., Huang, S.-W., and Zhang, P., (2013), "Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111 (1), p. 35-40.

Zinkle, S. and Kinoshita, C., (1997), "Defect production in ceramics", *Journal of Nuclear Materials*, 251, p. 200-217.

Zinkle, S. J. and Pells, G. P., (1998), "Microstructure of Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ irradiated at low temperatures", *Journal of Nuclear Materials*, 253, p. 120-132.

Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs

Mots clés : Irradiation, radiolyse, ciments, conditionnement de déchets, hydrates cimentaires

Afin de conditionner les déchets technologiques issus du démantèlement de l'Atelier de Vitrification de Marcoule au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), leur blocage dans une matrice cimentaire est envisagé. Dans ce contexte, l'effet des rayonnements ionisants issus des déchets nucléaires sur la matrice de confinement doit être examiné afin de garantir d'une part l'intégrité du colis, et d'autre part une production de gaz de radiolyse limitée. Ce travail de thèse s'intéresse au comportement sous irradiation gamma et électronique de trois types de matériaux cimentaires aux constituants différents et se focalise sur la production de gaz de radiolyse et sur l'évaluation de la résistance physique à travers l'observation des modifications structurales. Le sujet est traité par une double approche à la fois sur pâte de ciment et sur phases modèles, c'est-à-dire sur les hydrates constitutifs des pâtes de ciment synthétisés indépendamment. Il apparaît clairement que l'eau porale ainsi que les hydrates constitutifs contribuent à la production d'hydrogène radiolytique, avec une forte variation selon la nature des matériaux cimentaires. Ainsi, les ciments à base d'aluminates de calcium et les ciments phospho-magnésiens présentent un intérêt notable par rapport aux ciments silico-calciques usuels quant à la production d'hydrogène. Aux très fortes doses (plusieurs GGy) la résistance structurale sous irradiation électronique a été évaluée par diffraction de rayons X. Les hydrates constitutifs des trois familles de ciment étudiées présentent une bonne résistance structurale. Malgré la présence de variations dimensionnelles et microstructurales, ils ne s'amorphisent pas sous irradiation, ce qui s'avère positif en vue de l'application industrielle envisagée.

Investigation of the behaviour of cement matrices and their hydrates under γ and electron irradiation

Keywords : Irradiation, radiolysis, materials, cement, waste conditioning, cement hydrates

In order to treat the technological waste arising from the dismantling of the Marcoule Vitrification facility of the French Atomic Energy Commission (CEA), conditioning in a cement matrix is being put forward. Within this context, the impact of ionizing radiation produced by the nuclear waste on the confinement matrix ought to be investigated in order to ensure both the integrity of the package and the limitation of the radiolytic gas production. This thesis investigates the behavior of three types of cement compounds with distinct constituents under gamma and electronic radiation. This study deals with both the radiolytic gas production and the physical resistance of the materials using a structural modification examination. A double and complementary approach is used treating cement pastes and synthetic cement compounds together. It clearly appears that the pore water and the hydrates themselves both contribute to the radiolytic hydrogen production, with a significant variation depending on the nature of the materials. As far as radiolysis is concerned, calcium aluminate-based cements and magnesium phosphate cements are of considerable interest in comparison with the usual calcium silicate cements. At very high doses (GGy range), the structural resistance under electron irradiation was evaluated by X-ray diffraction. The constituent hydrates of the three cement types studied exhibit a good structural resistance. Despite the presence of dimensional variations at the unit cell scale as well as microstructural evolution, no amorphization is observed under irradiation, which is an interesting result with respect to the intended industrial application.