



HAL
open science

Etude des ciments phospho-magnésiens pour le conditionnement de l'aluminium métallique

H. Lahalle

► **To cite this version:**

H. Lahalle. Etude des ciments phospho-magnésiens pour le conditionnement de l'aluminium métallique. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM) 2015, Jun 2015, Bagnols sur Ceze, France. cea-02489534

HAL Id: cea-02489534

<https://cea.hal.science/cea-02489534>

Submitted on 24 Feb 2020

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.

Etude des ciments phospho-magnésiens pour le conditionnement de l'aluminium métallique

Nom, Prénom : LAHALLE Hugo
Responsable CEA : CAU DIT COUMES Céline
Directeur universitaire : GAUFFINET Sandrine
Laboratoire d'accueil : UMR 6303 « LICB »
Date de début de thèse : 17/10/2013

Contrat : bourse CEA (CTBU)
Organisme co-financeur :
Université d'inscription : U. de Bourgogne
Ecole doctorale : Carnot - Pasteur
Master : ENSCI – Matériaux pour le nucléaire

I. Contexte

Le démantèlement d'anciennes installations nucléaires a, ou va générer, des déchets radioactifs dont certains contiennent de l'aluminium métallique. Ces déchets doivent être conditionnés avant leur stockage définitif, c'est-à-dire placés sous une forme stable, monolithique et confinante.

Le ciment Portland est largement utilisé pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité. Cependant, sa basicité constitue un obstacle pour le conditionnement de l'aluminium. Ce métal s'oxyde en effet avec production d'hydrogène lorsqu'il est mis en contact avec la solution de gâchage. Sa passivation par dépôt superficiel d'alumine ne se produit que pour des pH compris entre 3 et 9. En milieu plus acide, ou plus basique (cas du ciment Portland), l'alumine est soluble et la corrosion du métal se poursuit jusqu'à épuisement des réactifs. Aussi, la quantité d'aluminium acceptable dans les déchets cimentés est-elle actuellement très faible.

Dans cette thèse, on se propose de d'étudier les potentialités d'un liant phospho-magnésien dont une étude préliminaire a montré qu'il présente une compatibilité chimique avec l'aluminium très supérieure à celle des autres liants testés (ciments silico-calciques usuels, ciments ettringitiques, ciments silico-magnésiens, ciments brushitiques) [1].

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

Un ciment phospho-magnésien est généralement composé d'oxyde de magnésium calciné à haute température et d'un sel de phosphate acide soluble dans l'eau, qui est le plus souvent le monohydrogénophosphate de diammonium. Le principal produit formé, lorsque ce mélange est mis au contact avec de l'eau, est alors la struvite $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, responsable de la prise et du durcissement. Ce système présente l'inconvénient de produire de l'ammoniac.

Ce dégagement de gaz toxique peut être évité en utilisant un sel de phosphate alcalin comme le dihydrogénophosphate de potassium au lieu du phosphate d'ammonium. La phase hydratée $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est alors formée.

III. Problématique de la thèse

La principale limite à l'utilisation des ciments phospho-magnésiens réside dans leur très grande réactivité. Des retardateurs doivent être ajoutés pour contrôler la prise et limiter l'échauffement. Leur mode d'action reste cependant mal connu, de même que leur influence sur la structuration du matériau et sur ses propriétés à plus long terme.

L'étude de la corrosion de l'aluminium dans une pâte de ciment phospho-magnésien se limite quant à elle à des mesures de dégagement d'hydrogène au jeune âge.

La thèse a donc un double objectif :

- identifier les paramètres qui contrôlent la réactivité des ciments phospho-magnésiens, déterminer les processus conduisant à la prise et au durcissement du matériau, et caractériser les propriétés de ce dernier (microstructure, résistance mécanique, stabilité dimensionnelle),
- étudier le comportement électrochimique de l'aluminium métallique dans une pâte de ciment phospho-magnésien au jeune âge, mais également après atteinte d'un avancement réactionnel significatif.

IV. Réactivité du liant

La réaction entre l'oxyde de magnésium (MgO) et le dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) a été suivie en suspension diluée (Eau/ciment = 100) par l'enregistrement de la conductivité et du pH en fonction du temps (Figure 1).

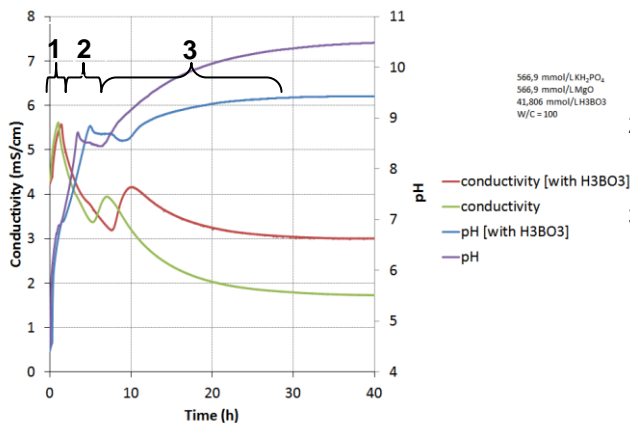


Figure 1 : Evolution de la conductivité et du pH en fonction du temps pour deux systèmes : MgO + KH₂PO₄ + H₂O et MgO + KH₂PO₄ + H₃BO₃ + H₂O (Eau/ciment = 100)

Par ailleurs, l'acide borique retarde l'hydratation du ciment phospho-magnésien (cf Figure 1). Il a été montré que ce retard résulte d'un ralentissement de la précipitation des hydrates plutôt que de la dissolution des réactifs.

V. Comportement électrochimique de l'aluminium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

La stabilité de l'aluminium métallique dans des pâtes de ciment phospho-magnésiens et Portland a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 2) afin de vérifier et compléter les résultats obtenus par des mesures de dégagement d'hydrogène au jeune âge [1].

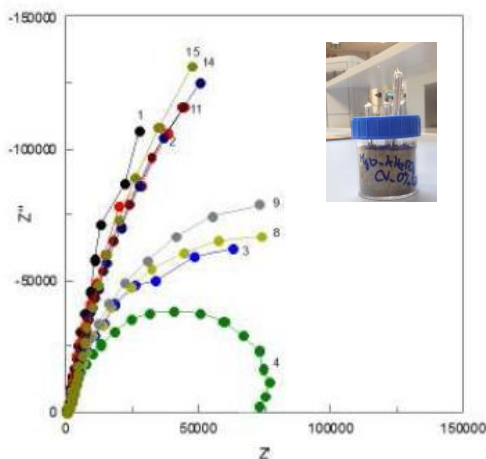
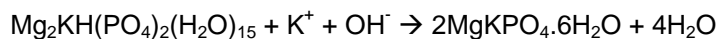


Figure 2 : Evolution de l'impédance électrochimique pour une électrode d'aluminium immergée dans un ciment phospho-magnésien au cours du temps

Un mécanisme en plusieurs étapes est mis en évidence :

- 1) augmentation de la conductivité et du pH traduisant la dissolution de MgO dans la solution de KH₂PO₄ préalablement dissous,
- 2) diminution de la conductivité caractéristique de la précipitation d'un hydrate identifié par diffraction des rayons X (DRX) comme étant Mg₂KH(PO₄)₂.15H₂O,
- 3) Dissolution de Mg₂KH(PO₄)₂.15H₂O et précipitation de 2 phases cristallisées également identifiées par DRX : MgKPO₄.6H₂O (K-struvite) et Mg₃(PO₄)₂.22H₂O (Cattiite). La diminution transitoire de pH s'explique par la prédominance de la réaction



Trois électrodes ont été immergées dans les différentes pâtes de ciment : deux électrodes de platine (une référence et une contre électrode utilisée pour ne pas modifier le potentiel de l'électrode de référence) et une électrode d'aluminium (électrode de travail sur laquelle on mesure le courant de corrosion).

Plus la résistance de transfert de charge (R_t - partie réelle de l'impédance complexe) est faible, plus l'aluminium est corrodé,

Il est intéressant de remarquer qu'initialement (à 1 et 2 jours), l'aluminium métallique ne se corrodé que très peu, ce qui peut être expliqué par la présence initiale d'une couche de passivation à sa surface (alumine : Al₂O₃). Par la suite, la corrosion augmente légèrement (à 4 jours), ce qui témoigne d'une dissolution de cette couche. Puis la corrosion de l'aluminium diminue à nouveau : il y a reformation d'une couche de passivation stable dans la matrice cimentaire dont l'identification est en cours.

1. C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, P. Antonucci, H. Lahalle, C. Cannes, S. Delpech, "Selection of a mineral binder for the stabilization / solidification of waste containing aluminium metal", Journal of Nuclear Materials 453 (2014) 31-40