Formulation d'un éco-matériau à base de ciment phospho-magnésien : effet de la présence de fines

M. De Campos[1], M. Rivenet[1], J. Garcia[2], C. A. Davy [1]

[1]*Univ. Lille, ENSCL, Centrale Lille, Univ. Artois, CNRS, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France (courriel : matthieu.de-campos@univ-lille1.fr)*

[2]*Orano Group, R&D, 1, Place Jean Millier, 92084 Paris La Défense, France*

RÉSUMÉ. *Les matrices phospho-magnésiennes (MKP pour Magnesium, potassium, K, Phosphate cements en anglais) sont des alternatives écologiques crédibles aux pâtes de ciment Portland, grâce à un temps de prise rapide et à une résistance à la compression élevée à court terme. Toutefois, à la stœchiométrie (i.e. avec un rapport molaire Mg/P de 1), la pâte présente un gonflement significatif. Ce gonflement diminue avec l'augmentation du rapport Mg/P. Ainsi, la littérature rapporte de nombreux travaux à des (Mg/P) très supérieurs à 1. Notre étude analyse le remplacement du MgO sur-stœchiométrique par des fines, de granulométrie et de finesse variables, utilisées pour améliorer à terme les performances mécaniques et la durabilité du MKP. De façon originale, la rhéologie des pâtes cimentaires est mesurée via des micro-essais d'étalement. Les avantages de cette méthode sont sa rapidité et la diminution des quantités de matières premières utilisées. Les premiers résultats donnent le rapport seuil fines/ciment (F/C) au-delà duquel le gonflement du MKP stœchiométrique disparaît.*

ABSTRACT. *Magnesium, potassium, K, Phosphate cements (MKP) are promising durable alternatives to Portland cement pastes, owing to their fast setting time and to a high short term compressive strength. However, in stœchiometric proportions (Mg/P=1), the cement paste swells significantly. This swelling decreases with increasing (Mg/P). The literature reports a number of studies at (Mg/P) significantly higher than 1. Our research presents the replacement of over- stœchiometric MgO by fillers of varying granulometry and fineness, which are used to improve, on the mid-term, the mechanical performance and the durability of MKP mortars. Paste rheology is measured with original micro-slump tests, which are fast, and allow to use small amounts of raw materials. First results provide the threshold mass ratio (F/C) of fines/cement above which swelling of stœchiometric MKP cement is eliminated.*

MOTS-CLÉS : *Ciment phospho-magnésien, Formulation, Rhéologie, Test au micro-cône, Ouvrabilité, Fines.*

KEY WORDS: *Magnesium phosphate cement, Formulation, Rheology, Micro-slump test, Workability, Filler.*

1. Introduction

Les préoccupations environnementales actuelles imposent de diminuer les émissions de gaz à effet de serre. C'est dans ce contexte que l'industrie des matériaux de construction se tourne vers des liants alternatifs émettant moins de CO_2 lors de leur fabrication [WAL 16]. Les ciments phospho-magnésiens (MKP) répondent à ces préoccupations. En effet, la production des matières premières demande moins d'énergie que les ciments Portland, et ils présentent de nombreux avantages : un temps de prise rapide, une résistance à la compression élevée au jeune âge et une bonne stabilité chimique [CHA 11]. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour les réparations routières et pour la solidification/stabilisation de matières dangereuses [WAG 99]. Les ciments MKP sont des matériaux inorganiques constitués de liaisons phosphate. Leur formation provient d'une réaction acide-base entre MgO et KH_2PO_4 selon l'équation de réaction **[1]**. Le produit de réaction est la K-Struvite de formule $MgKPO_4.6H_2O$ (voir réaction ci-dessous). Du fait de son temps de prise rapide, l'utilisation de retardateurs de prise est requise, l'agent le plus utilisée étant l'acide borique H_3BO_3 [LAH 16].

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgKPO_4 \cdot 6H_2O \qquad \textbf{[1]}$$

Cette réaction est caractérisée par un rapport molaire Mg/P de 1 et un rapport massique eau sur ciment E/C (C = MgO + KH_2PO_4) de 0,51. Toutefois, ces caractéristiques ne sont pas respectées dans la majeure partie des travaux de la littérature : la matrice phospho-magnésienne formulée à la stœchiométrie présente un gonflement lors de la prise. Ainsi, d'après les travaux de Weill et Badick [WEI 88], si la quantité de MgO est trop faible, il peut rester des phosphates solubles dans la matrice, ce qui provoque son instabilité (*i.e.* un gonflement, via la formation d'hydrates de phosphate de potassium notamment). D'après les travaux de Ma et al. [MA 14], le Mg/P optimal est de 6. Ce rapport permet d'obtenir des pâtes cimentaires ne gonflant pas et ayant une résistance mécanique en compression de l'ordre de 70 MPa à 28 jours (pour un E/C de 0,2). Une alternative pour diminuer la demande en matière première (*i.e.* MgO) est de mélanger des fines à la matrice stœchiométrique [CAU 14]. Les fines introduites joueraient alors le rôle du MgO sur-stœchiométrique. Cependant, aucune étude systématique portant sur l'effet des fines sur la matrice phospho-magnésienne stœchiométrique n'existe à notre connaissance. C'est ce que nous proposons ici, par une étude à l'état frais (étalement) et par les premiers résultats à l'état durci (présence ou non de gonflement, thermogravimétrie).

2. Matériaux et méthodes

1.1. Matières premières et proportions de mélange

Les réactifs utilisés dans cette étude sont de l'oxyde de magnésium MgO de type *hardburnt* (MAGCHEM 10 CR de Maf Magnesite BV ; pureté : 98,3% ; d_{50} (en nombre) =13,95 µm), le di-hydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 de grade analytique (Acros Organics ; pureté : 98%), l'acide borique H_3BO_3 de grade analytique (VWR ; pureté : 100%) et l'eau déionisée. Les caractéristiques (composition, granulométrie en nombre et surface spécifique) des fines utilisées sont présentées dans le Tableau 1. La formulation de référence est une matrice MKP de paramètres : Mg/P = 1 ; 3% en masse de H_3BO_3 par rapport à la masse de ciment et un rapport massique fines sur ciment (F/C) variant de 0,4 à 1,5, ceci dans l'optique d'obtenir un affaissement de la matrice au final. Ces formulations ont été testées à des E/C de 0,51 et 0,56 pour maintenir l'ouvrabilité. Le protocole de formulation est le suivant : homogénéisation des poudres pendant 2 minutes par agitateur vortex, ajout de la quantité d'eau en fonction du rapport E/C utilisé, homogénéisation de pâte par agitateur vortex pendant 2 minutes. Les mesures d'étalement sont répétées trois fois. Le temps de prise est de l'ordre de quelques heures.

Tableau 1. *Propriétés physico-chimiques des fines utilisées (*d_{10}, d_{50}, d_{90} sont indiqués en nombre ; *SS : surface spécifique mesurée par sorption/désorption d'azote)*

	Composition chimique (% massique)								d_{10}	d_{50}	d_{90}	SS
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	$CaCO_3$	MgO	TiO_2	SO_3	(µm)	(µm)	(µm)	(m^2/g)
Cendres volantes Harnes	43,25	20,37	14,58	7,86	6,58	2,90	2,04	1,02	1,27	5,60	12,28	4,70
Fumée de silice (Condensil S95 DS)	94,86	0,44	0,18	1,48	1,17	0,30	-	0,90	0,36	0,82	1,44	21,37

1.2. Méthodes d'essai et validité

La rhéologie de chaque pâte est mesurée par l'utilisation de micro-essais d'étalement : cette technique est analogue à l'utilisation du cône d'Abrams, mais à l'échelle de la pâte. De nombreux travaux ont montré la validité de son utilisation par comparaison avec les tests à grande échelle (cône) [LI 14], [XU 17], [TAN 17]. Le micro-cône utilisé dans cette étude a des dimensions proportionnelles au cône d'Abrams (hauteur : 36 mm,

diamètre haut : 12.5 mm et diamètre bas : 25 mm). Avant chaque essai, le cône est préalablement huilé. Après remplissage en une couche (sans compactage), on soulève le micro-cône et on mesure la longueur de 2 diamètres orthogonaux de la pâte étalée. L'étalement relatif E_r est égal au rapport du diamètre moyen d'étalement et de la base du micro-cône. Quand les valeurs de E_r se rapprochent de 1, on atteint la transition entre étalement et affaissement. La limite de cisaillement τ_0 des pâtes [TAN 17] est définie par l'équation **[2]**.

$$\tau_0 = \frac{225\rho g\Omega^2}{128\pi^2 R^5} \qquad [2]$$

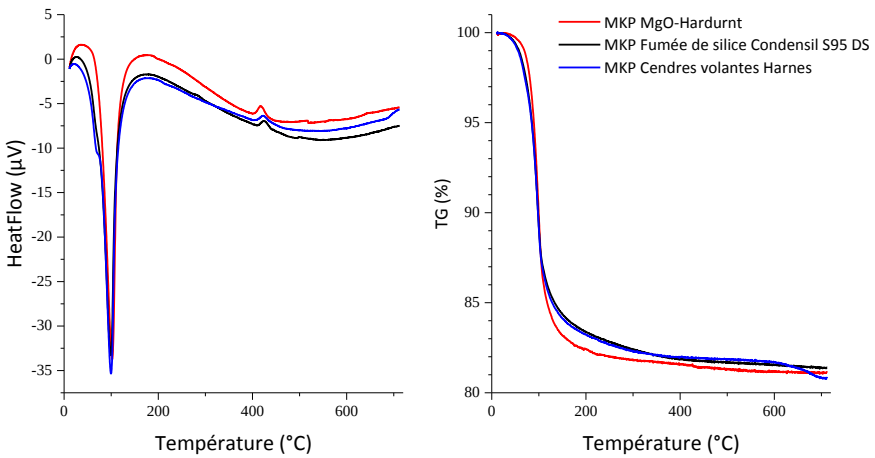
Où ρ est la masse volumique de la pâte, g l'accélération de la pesanteur, Ω le volume du micro-cône et R le diamètre d'étalement. τ_0 est caractéristique de l'ouvrabilité de la pâte : plus τ_0 est élevée, plus la pâte sera difficile à pomper et donc à mettre en œuvre. Pour permettre une ouvrabilité suffisante pour une application industrielle, Er doit être supérieur à 2.5, ce qui correspond à une limite de cisaillement inférieure à 1 Pa.

2. Résultats et discussions

2.1. Gonflement des pâtes

A 7 jours, l'ensemble des pâtes ayant un F/C de 0,4 présente une ségrégation de phases et un gonflement significatif. L'augmentation du F/C permet de diminuer la ségrégation de phase et le gonflement. Celui-ci disparaît dès un F/C de 0,8. Les résultats sont identiques pour un E/C de 0,51 et de 0,56. Cet effet montre bien l'importance des fines dans les ciments phospho-magnésiens. En mettant en corrélation ces résultats et la littérature travaillant à Mg/P sur-stœchiométrique, il est possible de supposer que le MgO sur-stœchiométrique, comme les fines, joueraient un rôle équivalent qui consisterait à limiter le gonflement de la matrice. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses ATG-ATD (*cf.* Figure 1) ont été effectuées sur des matrices comportant la même proportion massique en fines (*i.e.* même F/C).

Figure 1. *Analyses thermogravimétriques à 7 jours des ciments phospho-magnésiens avec différentes fines (formulation Mg/P=1 ; F/C=1 ; E/C = 0.51 ; 3% H_3BO_3).*



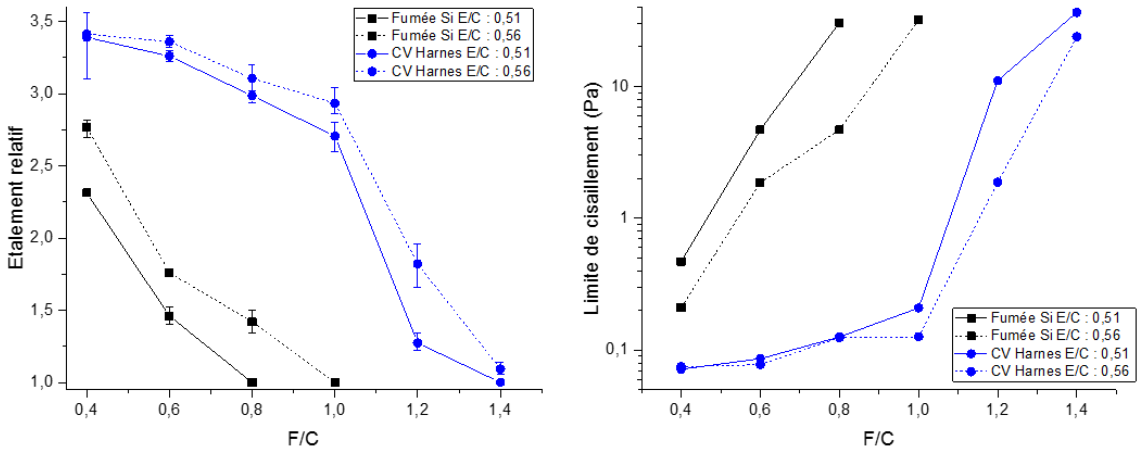
La comparaison de ces courbes thermogravimétriques (en bleu : les fumées de silice, et en noir : les cendres volantes de Harnes, Fig. 1 droite) avec la référence au MgO *hardburnt* (en rouge, Fig. 1 droite), montre que la perte en masse est quasi identique. Cette perte de masse s'explique par la perte des 6 molécules d'eau de la K-Struvite formée. En comparant ces résultats avec la valeur théorique calculée sur la base d'une réaction totale et en prenant en compte les pertes de masses des fines seules, l'avancement de la réaction, R, peut être défini à 7 jours pour les différentes matrices. Les valeurs de R pour la matrice avec le MgO, la fumée de silice et les cendres volantes de Harnes sont respectivement de 46,4%, 43,4% et 40,7% : la quantité de K-Struvite présente dans les différents systèmes est du même ordre. Les petites différences proviendraient de la rétention de molécules d'eau par les fines. Ces résultats confirment notre hypothèse selon laquelle les fines joueraient un rôle analogue au MgO sur-stœchiométrique vis-à-vis du gonflement.

2.2. Rhéologie des pâtes

La mesure de l'étalement permet de mettre en évidence, tout d'abord, l'influence de la quantité d'eau et, ensuite, l'influence de la granulométrie et de la surface spécifique de la fine. Comme attendu, quelle que soit la fine considérée, à F/C donné, l'augmentation du E/C accroit les étalements relatifs (et diminue τ_0). Par ailleurs, l'étalement est d'autant plus faible que la surface spécifique est élevée (et que la granulométrie est fine). Ainsi,

pour un F/C et un E/C donnés (par ex. F/C=0,8 et E/C = 0,51), pour les fumées de silice FS (d_{50} = 0,82 µm, SS=21,37 m^2/g), l'étalement relatif est significativement plus faible que pour les cendres volantes d'Harnes CVH (d_{50} = 5,60 µm, SS = 4,70 m^2/g) : Er = 1,0 (FS) ou 2,99 (CVH) et τ_0 = 30,54 (FS) ou à à 0,13 (CVH).

Figure 2. *Gauche : Evolution de l'étalement relatif de pâte de ciment phospho-magnésien (Mg/P=1 ; 3% H_3BO_3) en fonction du rapport F/C et de la fine utilisée. Droite : Evolution de la limite de cisaillement de ces mêmes pâtes en fonction du F/C. En traits plein : E/C=0,51 ; en traits pointillés : E/C=0,56.*



3. Conclusion

L'ensemble des résultats expérimentaux montre une relation entre le rapport massique F/C et le gonflement des matrices cimentaires de type MKP. Celui-ci est éliminé dès un F/C ≥ 0,8. Par ailleurs, en terme de maintien de l'ouvrabilité, l'utilisation des cendres volantes de Harnes est préférable par rapport à la fumée de silice. En effet, pour un F/C=0,8, la limite de cisaillement est inférieure de plus de 200 fois dans le cas des cendres volantes de Harnes.

Les analyses ATG-ATD mettent en évidence des quantités de K-Struvite du même ordre : les fines ont le même effet d'élimination du gonflement que le MgO sur-stœchiométrique. En perspective, les essais de résistance à la compression permettront de comparer l'effet des fines sur les performances mécaniques. La combinaison de ces informations permettra de valider de façon plus complète le rôle des fines vis-à-vis du MgO sur-stœchiométrique.

Bibliographie

[CAU 14] Cau Dit Coumes, C., Lambertin, D., Lahalle, H., Antonucci, P., Cannes, C., Delpech, S., « Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal », *Journal of Nuclear Materials*, 453, 31–40 (2014).

[CHA 11] Chau, C. K., Qiao, F., Li, Z., « Microstructure of magnesium potassium phosphate cement », *Construction and Building Materials.* 25, 2911–2917 (2011).

[LAH 16] Lahalle, H., Cau Dit Coumes, C., Mesbah, A., Lambertin, D., Cannes, C., Delpech, S., Gauffine, S., « Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid », *Cement Concrete Research.* 87, 77–86 (2016).

[LI 14] Li, J., Zhang, W., Cao Y., « Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement », *Construction and Building Materials*, 58, 122–128 (2014).

[LER 17] Le Rouzic, M., Chaussadent, T., Stefan, L., Saillio, M., « On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes », *Cement and. Concrete Research*, 96, 27–41 (2017).

[MA 14] Ma, H., Xu, B., Liu, J., Pei, H., Li, Z. « Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste », *Materials and Design*, 64, 497–502 (2014).

[TAN 17] Tan, Z., Bernal, S. A., Provis, J. L., « Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes ». *Materials and. Structures*, 50, (2017).

[WEI 88] Weill, E., Bradik, L. J., « Magnesium phosphate cement system », *U.S. Patent No. 4,756,762* (1988).

[WAG 99] Wagh, A. S., Jeong, S., Singh, D., « High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes », *High Strength Concrete*. Proc. 542–553 (1999).

[WAL 16] Walling, S. A., Provis, J. L., « Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? », *Chemical Review*, 116, 4170–4204 (2016).

[XU 17] Xu, B., Ma, H., Shao, H., Li, Z., Lothenbach, B., « Influence of fly ash on compressive strength and micro-characteristics of magnesium potassium phosphate cement mortars », *Cement Concrete Research*, 99, 86–94 (2017).