

Lmcpa

Laboratoire des Matériaux
Céramiques
et Procédés Associés



**Université
Polytechnique**

HAUTS-DE-FRANCE

INSA

INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
HAUTS-DE-FRANCE

**Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés
LMCPA – UPRES EA 2443
Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)**

Habilitation à Diriger les Recherches

***Apport de la RMN dans les matériaux vitreux :
les bioverres et les verres de confinement,
et dans les matériaux cimentaires.***

Présentée par

Cyrille ALBERT-MERCIER

Le 27 Octobre 2021

Devant le jury composé de :

Professeure COMBES Christèle,

ENSIACET – CIRIMAT, Université de Toulouse

Rapportrice

Professeur Le SAOUT Gwenn

C2MA, IMT Mines Alès

Rapporteur

Professeur OUDADESSE Hassane

ISCR, Université de Rennes

Rapporteur

Professeure FOLLET-HOUTTEMANE

LMCPA, UPHF - INSA HdF

Examinatrice

Professeure RIVENET Murielle

Centrale Lille Institut – UCCS, Université Lille

Examinatrice

Chercheuse (HDR) CAU-DIT-COUMES Céline

CEA à Marcoule

Invitée

Maître de Conférences (HDR) TRICOT Grégory

LASIRE, Université Lille

Invité

Remerciements

Je tiens à renouveler mes remerciements à tous les membres de mon jury d'avoir fait l'honneur de juger mon travail de recherche : Céline Cau-Dit-Coumes, Christèle Combes, Gwenn Le Saout, Hassane Oudadesse, Murielle Rivenet et Grégory Tricot, je leur suis très reconnaissante. Un merci particulier à Christèle Combes, Gwenn Le Saout et Hassane Oudadesse qui ont accepté d'être rapporteur(e).

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire pour leur sympathie à mon égard. Je remercie Christian Courtois (directeur du laboratoire) et Yannick (directeur-adjoint) pour leurs conseils à propos de mon projet de recherche, ainsi qu'à Gérard et à Benoit pour la réalisation de toutes les mesures d'EDS et de porosité, à Jean-Christophe, Franck et Edwige pour les études biologiques, et à Carole pour son aide administrative.

Une pensée amicale à tous mes collègues « Ch'timistes » qui se reconnaitront, merci pour tous les bons moments passés ensemble...

Je profite de cette occasion pour te remercier Céline pour la confiance accordée durant ces 10 dernières années en collaborant sur tes projets de recherche.

Merci aussi à Gregory Tricot avec qui j'ai pu collaborer plusieurs fois, merci pour ton aide et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues sur nos domaines de recherche, et sur d'autres sujets également.

Un grand merci à vous Professeur Stuart Hampshire de m'avoir accueillie dans votre laboratoire et de m'avoir initiée au dopage à l'azote dans les verres, ce fut un honneur de travailler auprès de vous, j'ai fortement apprécié toutes les discussions que nous avons eues au laboratoire et au restaurant.

Un grand merci à Bertrand Revel, avec qui je travaille depuis plus de 25 ans !! eh oui déjà !!! je te remercie pour la réalisation de toutes les expériences de RMN et pour ta grande disponibilité, sois assuré de ma gratitude.

Catherine (Davy), il y a quelques années nos chemins se sont croisés lors d'un projet, quelle heureuse rencontre, depuis nous continuons toujours à travailler ensemble. Je te remercie d'avoir fait confiance en me permettant d'encadrer une thèse, je tenais à t'exprimer ma

reconnaissance, et je te remercie pour ta bienveillance à mon égard. Je te remercie aussi pour tous tes messages de soutien lors de la rédaction de mon HDR.

Un ENORME merci à toi Claudine, ma collègue, mon garant et mon amie, pour ton aide et ton soutien SANS FAILLE durant ces 20 années de recherche et d'enseignement, j'ai été contente d'avoir travaillé auprès de toi. Quelle bonne nouvelle quand j'ai su que tu demandais ton éméritat 😊, encore un grand merci pour tout.

Une pensée affective et chaleureuse à ma famille et à mes ami(e)s de la « Ch'tite équipe ».

Et ce dernier message adressé à Didier et à mes enfants : Audrey et Thomas, je peux enfin maintenant répondre à votre leitmotiv durant toute cette période de rédaction de mon HDR : « alors il est fini le chapitre 3 ?! », et oui « ça y est enfin le chapitre 3 est fini !!! », et ouf ! la maison va redevenir une maison et non plus un second bureau ! Je vous remercie de tout cœur pour votre sollicitude et pour votre soutien 😊.

Avant-propos

En 1992, mes activités de recherche ont commencé dans le Laboratoire des Matériaux Vitreux de l'Université Lille 1, dirigé par le Pr. Gérard Palavit. Le thème principal de recherche de ce laboratoire était l'étude des verres de phosphates avec comme objectif de les valoriser en leur trouvant des applications industrielles. En effet, ce sont des verres spéciaux dans la mesure où ils représentent un faible tonnage mondial comparé aux verres de silicates classiques. Ma première recherche a donc commencé lors de mon DEA, qui a consisté à élaborer des composites en associant des verres du système $P_2O_5-V_2O_5-Bi_2O_3$ et une céramique conductrice par ions O^{2-} : $Bi_4V_2O_{11}$. Puis, j'ai poursuivi ma thèse toujours dans ce même laboratoire (période durant laquelle le laboratoire a intégré le laboratoire LCPS-Lille puis l'UCCS-Lille), et toujours sous la direction du Pr G. Palavit grâce à l'obtention d'une bourse ministérielle. Ma thèse concernait la dégradation chimique d'un verre ultraphosphate de zinc suivie par spectroscopie d'impédance, à cette occasion je me suis formée de manière générale sur les propriétés conductrices des verres de phosphate.

Ainsi grâce à ce laboratoire, j'ai pu découvrir le monde des verres qui m'intéressait déjà lors de mes cours suivis en Maîtrise de Chimie, et qui a conforté mon envie, mon intérêt de travailler sur ces matériaux passionnants tant pour leur aspect technique : leur mode de fabrication, et scientifique que pour ceux qu'ils peuvent représenter : l'art du verre. En outre, le verre est un matériau fascinant malgré sa complexité puisqu'étant un matériau désordonné, il est encore extrêmement difficile de modéliser, à l'heure d'aujourd'hui, sa structure mais c'est ce challenge qui est intéressant et motivant encore aujourd'hui. C'est grâce aussi à ce laboratoire que j'ai fait mes premiers pas dans l'utilisation de la spectroscopie RMN qui commençait seulement à l'époque à être utilisée pour caractériser les verres. En effet depuis, la RMN est devenue un des outils indispensables pour étudier leur structure. C'est à partir de cette période que je me suis formée sur cette méthode spectroscopique avec l'aide technique et scientifique apportée par Bertrand Revel (technicien au Centre RMN de Lille, maintenant ingénieur) et avec qui je travaille toujours.

Après ma thèse, début 1997, j'ai eu l'opportunité de faire un post-doc industriel durant 18 mois avec la SGN/Cogema dont le thème de recherche concernait les phosphates de magnésium. Puis durant 6 mois, j'ai été embauchée dans une carrière « Les carrières de Bocahut » fabriquant de la chaux avec une formation tout au long de cette période au Laboratoire des Ponts et Chaussées à Haubourdin (59). Cette expérience professionnelle m'a permis d'aborder différents matériaux : les granulats, les ciments, les bétons, les liants

hydrocarbonés, et d'étudier la mécanique des sols. J'ai ensuite démissionné de ce poste car j'ai été recrutée, en septembre 1999, sur le poste de MCF que j'occupe actuellement.

Lors de mon arrivée en 1999 au laboratoire actuel LMCPA (Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés), j'ai continué à travailler sur les verres de phosphates de cuivre dans le but d'augmenter leur propriété électrique. Mes expériences acquises de 1992 (DEA) à 2002 dans la synthèse et dans la caractérisation physico-chimiques des verres de phosphate m'ont permis d'écrire en 2002 une Review sur l'équilibre redox des métaux de transition dans les verres de phosphates [Mercier et al. 2002].

Toutefois dans ce manuscrit, volontairement, je ne présenterai pas ces travaux de recherche sur les verres de phosphate, ni sur mon post-doc, ni sur l'élaboration de nouveaux composés phosphatés (thèse d'A. Ould Salek que j'ai encadrée de 2015 à 2018) par souci de concision.

A partir de 2002, j'entamais une nouvelle activité de recherche dans l'équipe intitulée « Les bioverres » dirigée par le Pr Claudine Follet. Ces bioverres appartiennent au système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. J'abordais donc une nouvelle thématique très intéressante pour son aspect applicatif : les biomatériaux, et surtout une nouvelle famille de verres : les silicates. Il existait des études sur les bioverres dans lesquelles on étudiait l'influence des constituants des verres sur la bioactivité mais peu concernaient leur structure. Ce fut ainsi mon objectif essentiel durant ma première période de recherche : étudier la structure de ces bioverres pour la relier ensuite à leur bioactivité.

Parallèlement à cette recherche, j'ai eu l'occasion de collaborer, en 2001, avec Florence Bart (ingénieure au CEA) et avec Sophie Schuller (ingénieure aussi au CEA) en 2007 pour analyser la structure des verres de silicate utilisés pour le confinement de déchets radioactifs. Grâce à mes compétences en RMN, j'ai été sollicitée, en 2009, par C. Cau dit Coumes (ingénieure au CEA) pour étudier la structure des phases chimiques issues de l'hydratation de ciment utilisé également pour le conditionnement de déchets radioactifs mais de moindre activité, et comprendre aussi le mécanisme chimique de cette réaction. J'ai commencé alors à utiliser la RMN pour caractériser leurs matériaux et c'est ainsi que je me suis ainsi formée au fil des années. Comme pour les verres, au début le monde cimentier utilisait très peu la RMN pour caractériser leurs matériaux. Cependant, maintenant il est devenu un outil puissant pour établir leur structure puisque certains ciments une fois hydratés, présentent également un désordre structural. En 2014, j'ai eu l'opportunité de continuer à travailler sur ces matériaux cimentaires lors de projets de recherche et, en 2017, lors d'un co-encadrement de thèse avec le Pr Catherine Davy de Centrale Lille Institut/UCCS.

Ce manuscrit présente ainsi une synthèse partielle de mes travaux de recherche, depuis 2002, effectués au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés de l'Université Polytechnique des Hauts-de-France (ex : UVHC, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis) dirigé depuis 2015 par Christian Courtois.

Le présent mémoire s'articule de la manière suivante :

Le Chapitre 1 présente mon parcours professionnel et universitaire.

Le Chapitre 2 présente mes activités de recherche sur le thème de recherche : les dopants dans les verres de silicate à savoir le rôle du phosphore, de l'azote et du molybdène dans les bioverres et dans les verres de confinement.

Le Chapitre 3 expose mes activités de recherche sur l'apport RMN dans les matériaux cimentaires utilisés pour la stabilisation des déchets radioactifs.

Et enfin le dernier chapitre décrit mes projets de recherche actuels et mes perspectives de recherche.

SOMMAIRE

Chapitre 1 - Parcours universitaire et professionnel

I. Etat civil.....	1
II. Situation actuelle.....	1
III. Diplôme/Qualification.....	1
IV. Expériences professionnelles industrielles.....	2
V. Responsabilités administratives.....	2
VI. Activités d'enseignement.....	3
VII. Co-encadrements de thèse.....	4
VIII. Collaborations académiques.....	5
IX. Responsabilités scientifiques de projets.....	11
X. Travaux d'expertise.....	12
XI. Liste des travaux de recherche.....	13

Chapitre 2 - Activités de recherche : les dopants dans les verres de silicate

I. Dopage et rôle du phosphore dans les bioverres du système Si-Na-Ca-O	26
I.1. Contexte et objectifs de l'étude.....	26
I.2. Les bioverres/ La bioactivité.....	27
I.3. Choix, synthèse et analyse structurale par RMN ²⁹ Si et ³¹ P des bioverres dopés au phosphore...	29
I.4. Influence et rôle du phosphore sur la bioactivité des bioverres.....	44
I.5. Bilan.....	48
II. Dopage et rôle de l'azote dans les bioverres du système Si-Ca-Na-O-N et Si-Ca-Na-O-N-F	48
II.1. Contexte et objectifs de l'étude.....	48
II.2. Le dopage à l'azote.....	49
II.3. Synthèse des verres oxynitrurés Si-Na-Ca-O-N.....	52
II.4. Synthèse des verres oxynitrurés et fluorés Si-Na-Ca-O-N-F.....	54
II.5. Caractérisations structurales par RMN du ²⁹ Si et du ¹⁹ F des verres.....	56
II.6. Propriétés physico-chimiques et mécaniques des verres.....	61
II.7. Evaluations de la bioactivité, de la viabilité cellulaire et de la formation de biofilms des verres.....	63
II.8. Bilan.....	68
III. Le phosphore et le molybdène dans les verres de confinement	71
III.1. Contexte et objectifs de l'étude.....	71
III.2. Formulation des verres de confinement.....	71
III.3. Le verre de confinement UMo.....	73
III.4. Le verre de confinement HTC.....	78
III.5. Bilan.....	86

Chapitre 3 - Activités de recherche : apport de la RMN dans les matériaux cimentaires, application à la neutralisation/stabilisation des déchets radioactifs

I. Introduction	88
II. La cémentation des déchets radioactifs	89
III. Impact de la température sur la structure des ciments hydratés	90
III.1. Rappels sur le mécanisme d'hydratation du ciment Portland et la structure des C-S-H/C-A-S-H.....	90
III.2. Influence de la température sur l'évolution chimique et structurale des ciments bas-pH.....	94
III.3. Influence de la température sur le retrait des ciments Portland CEM I et CEM V.....	100

IV. Interaction adjuvant ou déchet ou piégeur avec la matrice cimentaire	104
IV.1. Les déchets boratés dans les ciments sulfo-alumineux.....	104
IV.1.1. <i>Contexte et objectifs de l'étude</i>	104
IV.1.2. <i>Interaction bore-ciment hydraté</i>	106
IV.1.3. <i>Interaction lithium-ciment hydraté</i>	107
IV.1.4. <i>Interaction lithium et bore-ciment hydraté</i>	109
IV.2. Les déchets d'aluminium métalliques dans les ciments phosphate de magnésium.....	111
IV.2.1. <i>Contexte et objectifs de l'étude</i>	111
IV.2.2. <i>Interaction bore- ciment phosphate</i>	112
IV.2.3. <i>Interaction aluminium- ciment phosphate</i>	119
IV.3. Les déchets tritiés dans les ciments Portland.....	122
IV.3.1. <i>Contexte et objectifs de l'étude</i>	124
IV.3.2. <i>Interaction piégeur (MnO₂/Ag₂O)-ciment hydraté</i>	123
V.Bilan	131

Chapitre 4 - Projets en cours et perspectives de recherche

I. Projets en cours	132
I.1. Les matériaux alcali-activés/Les géopolymères.....	132
I.2. Les bétons romains.....	136
I.3. Les ciments oubliés du XIX ^e siècle.....	141
II. Perspectives de recherche	144
II.1. Les matériaux pour la santé.....	144
II.2. Les matériaux pour les transports et le développement durable.....	150

Bibliographie	153
----------------------------	-----

Annexes	160
Annexe 1.....	161
Annexe 2.....	162
Annexe 3.....	163
Annexe 4.....	164
Annexe 5.....	165

CHAPITRE 1

Parcours universitaire et professionnel

I. ETAT CIVIL

Nom : ALBERT- MERCIER

Nom d'usage : MERCIER

Prénom : Cyrille

Née le 20/06/1970 à Quessy (02)

Pacsée, 2 enfants

cyrille.mercier@uphf.fr

03/27/51/18/28



II. SITUATION ACTUELLE

Depuis le 1/09/1999 :

- ✓ Maître de Conférences en Chimie (CNU 33) à l'Université de Polytechnique Hauts-de-France (UPHF) (ex Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis UVHC),
et
- ✓ Chercheure au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (ex : LMP, LAMAC) situé à Maubeuge (35 kms de l'UPHF).

III. DIPLOME/QUALIFICATION

- ✓ **2017** : Promue Maître de Conférences Hors Classe.
- ✓ **1996** : Doctorat en Génie des Procédés Industriels obtenu à l'UTC de Compiègne, thèse réalisée au Laboratoire des Matériaux Vitreux à l'Université de Lille 1 (intégration du laboratoire dans le Laboratoire de Cristalochimie et Physico-chimie du Solide (LCPS), sous la direction du Professeur G. Palavit, de L. Montagne (MCF) et du Professeur J.C. Boivin.

Titre de la thèse : « *Etude par impédancemétrie de la corrosion des verres ultraphosphates de zinc* »

- ✓ **1993** : DEA en Génie des Procédés Industriels à l'UTC de Compiègne, stage réalisé au Laboratoire des Matériaux Vitreux à l'Université de Lille 1 (B).

Titre du stage : « *Elaboration de composites conducteurs anioniques à matrice vitreuse* » sous la direction des Pr. G. Palavit et de L. Montagne.

- ✓ **1992** : Maîtrise de Chimie à l'Université de Lille 1 (AB)
- ✓ **1991** : Licence de Chimie à l'Université de Lille 1 (AB)
- ✓ **1990** : DUT de Chimie à l'Université de Lille 1

IV. EXPERIENCES PROFESSIONNELLES INDUSTRIELLES

- **01/1999 au 06/1999** : **Ingénieure qualité** aux Carrières Bocahut à Avesnes-Sur-Helpe (59).

Fonction : assurer le suivi de la qualité de la production de la chaux issue de carrières calcaires, études de formulation de graves chaux/laitiers - Rédaction du manuel d'assurance qualité avec audit.

Formation de 6 mois en parallèle sur les ciments, bétons, granulats, étude des sols au Laboratoire des Ponts et Chaussées à Haubourdin (59).

- **05/1997 au 09/1998** : **stage post-doctoral industriel** avec la Cogema/SGN (société générale pour les techniques nouvelles, ex Areva et appelé maintenant Orano) au LCPS (devenu UCCS UMR CNRS 8181, Université de Lille).

Etude : « *Minéralisation de déchets phosphatés (solutions composées de TriButylPhosphate=TBP utilisé pour extraire l'Uranium) en présence de magnésie* ».

Compréhension du mécanisme réactionnel entre le TBP et la magnésie, et caractérisation des déchets par RMN du phosphore.

V. RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES

- Membre de la Société Chimique de France et membre du bureau de la section régionale Hauts-de-France de la Société Chimique de France depuis Mai 2019.
- Responsable des stages des Master 1 Sciences et Génie des Matériaux parcours ICM (Ingénierie de la Chimie et des Matériaux) (depuis 2001) et Master 2 ICM (depuis 2011) de l'Institut des Sciences et Techniques de Valenciennes (ex ISTV devenue depuis janvier 2020 INSA Hauts-de-France).
- Responsable pédagogique du Master 1 Mention Sciences et Génie des Matériaux/ parcours ICM de 2003 à 2011 de l'ISTV.

VI. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

VI.1. Volume horaire enseignements

Mon service en moyenne par an se répartit de la manière suivante : 128 h Cours/ 46 h TD/ 51 h TP => 255 h équivalent TD

- *Master Ingénierie de la Chimie et des Matériaux (ICM), formation initiale et par apprentissage (FA : formation par apprentissage, FI : formation initiale)*

Master 1 et Master 2

Ciments et liants hydrauliques (FA)	CM (21 h)	TD (6 h)		Effectif : 15/20
Produits verriers (FA)	CM (21 h)			
Rhéologie, tension superficielle (FA)	CM (12 h)			
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) (FI+FA)	CM (12 h)			
Valorisation des matériaux en fin de vie (FA)	CM (16 h)			
Conduction ionique (FI + FA)	CM (18 h)			
TP verre-ciment-rhéologie (FA)			TP (12 h)	
TP analyses chimiques (FA+FI)			TP (12 h)	
TP caractérisations matériaux (FA+FI)			TP (12 h)	

- *Licence toutes mentions confondues, formation initiale*

Licence 1

Découverte Matériaux (FA)	CM (2 h)		TP (3 h)	
---------------------------	----------	--	----------	--

Licence 3 parcours Chimie et Matériaux

Chimie industrielle (FA)	CM (12 h)	TD (12 h)		Effectif : 25/30
Techniques d'analyses chimiques (FA)	CM (14 h)	TD (4 h)	TP (12 h)	

VI.2. Suivis de projets, de stages et suivi d'apprentis du département Chimie-Matériaux de l'ISTV

En moyenne je suis, toute formation confondue, entre 6 et 8 étudiants en stage/an.

VI.3. Encadrements de stagiaires Master 1 et Master 2 ICM au laboratoire LMCPA et à l'ISTV

Encadrement de stagiaires M2

- 1) « Synthèse et caractérisations chimiques des composés phosphatés $A_2Mg_2Fe(PO_4)_3$ (A=Na, Ag) », F. Abdenour, 2019.
- 2) « Etude des verres oxynitrurés : élaboration de tests biofilms et caractérisation structurale par RMN du solide », J. Rodriguez, 2011.
- 3) « Etude de l'équilibre chimique des entités phosphates existant dans les bioverres du système $SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5$ », A. Bachar, 2008

Encadrement de stagiaires M1

- 4) « Elaboration de bioverres hybrides », O. Aghedu, 2016.
- 5) « Etude bibliographique de matériaux hybrides pour applications médicales », J. Raoul, 2015.
- 6) « Inventaire des produits chimiques – Mise au point d'un TP », N. Van Tai, 2015.
- 7) « Elaboration de ciments injectables à base de phosphate de calcium pour applications médicales », M. El Mardi, 2013.
- 8) « Gestion du stock des produits chimiques », K. Romain, 2013.
- 9) « Élaboration et caractérisation de verres oxyfluoronitrurés », J. Rodriguez, 2010.
- 10) « Mise au point d'un protocole d'utilisation de l'absorption atomique », S. Dai, 2008.
- 11) « Etude de frittage de verres », K. Lounes, 2006.
- 12) « Installation et étalonnage d'instruments à analyses chimiques », M. Crépieux, 2003.

VII. CO-ENCADREMENTS DE THESE

(i) Aurélié Pardini, thèse soutenue le 14/06/2007 à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC).

Thèse intitulée : « *Elaboration et analyses structurales de verres bioactifs macroporeux* »

Directrice de thèse : Claudine Follet (Pr ISTV/LMCPA), co-encadrante : Cyrille Mercier, et co-encadrant : Jean-Christophe Hornez (MCF ISTV/LMCPA).

Thèse financée à 100% par la région Nord-Pas-de-Calais (NPDC).

(ii) Ahmed Bachar, thèse soutenue le 15/02/2012 à l'UVHC.

Thèse intitulée : « *Élaboration et caractérisations de bioverres Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-O-F dopés à l'azote* »

Directrice de thèse : Claudine Follet (Pr ISTV/LMCPA) et co-encadrante : Cyrille Mercier.

Thèse financée par contrat de recherche Oséo Innovation.

(iii) Ahmed Ould Saleck, thèse en cotutelle soutenue le 29/11/2018 à l'UVHC (6 mois en France et 6 mois au Maroc) avec l'Université Mohamed V à Rabat.

Thèse intitulée : « *Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux phosphates de magnésium : $(A'_2 \text{ ou } B'')Mg_2M'''(PO_4)_3$ ($A=Na, Ag$; $B=Ca, Sr, Ba, Pb$; $M=Fe, In$) ».*

Directrice de thèse (France) : Claudine Follet (Pr ISTV/LMCPA), co-encadrante : Cyrille Mercier.

Directeurs de thèse (Maroc) : Mohamed Saadi (Pr, UMV/Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, LCSA) et Abderrazzak Assani (Pr UMV/LCSA).

Thèse financée : bourse du président UPHF.

Prix de thèse de la section régionale de la SCF, décerné en 2019.

(iv) Houda Mechekef, thèse en cotutelle (2016/2018) (7 mois en France et 5 mois en Algérie) avec l'Université Ferhat Abbas (Sétif 1) Algérie.

Thèse intitulée : « *Elaboration et caractérisation d'un verre cellulaire à partir de verre recyclé* ».

Directrice de thèse (France) : Claudine Follet (Pr ISTV/LMCPA), co-encadrante : Cyrille Mercier.

Directeur de thèse (Algérie) : Nourredine Bouaoudja (Pr, Laboratoire des Matériaux Non Métalliques (Setif).

Financement thèse franco-algérien : bourse programme Profas B+.

Cette thèse s'est arrêtée en Octobre 2018 faute d'un encadrement quasi inexistant côté algérien et peu de moyen de travail : défaut de matériel au laboratoire à Sétif. Cette décision a été actée lors d'un comité de suivi de thèse, et fut bilatérale.

(v) Sandy Lanier, thèse soutenue le 15/12/2020 à Centrale Lille Institut.

Thèse intitulée : « *Mise au point d'un mortier à piégeage à réseau poreux contrôlé* ».

Directrice de thèse : Catherine Davy (Pr Ecole Centrale de Lille/UCCS), co-encadrante : Cyrille Mercier et co-encadrant : Victor Duffort (Chargé de recherche/UCCS).

Thèse financée par un appel à projets ANR/ANDRA dans le cadre du Plan d'Investissement d'Avenir (PIA) 2.

VIII. COLLABORATIONS ACADEMIQUES

VIII.1- Collaboration locale

En 2013 : dans le cadre de la thèse d'Ahmed Bachar, une collaboration s'est faite avec Georges Nassar, Pr. au Laboratoire IEMN UMR CNRS 8520 au Département Opto-acousto-

Electronique à l'UPHF. Cette collaboration a consisté en la caractérisation par ultrasons du module d'élasticité de nos bioverres. L'objectif fut de comprendre la relation entre la distribution des propriétés mécaniques mesurées et le phénomène d'adhésion lors des tests biologiques sur ces bioverres. (1 publication, P15)

VIII.2- Collaborations nationales

(i) **En 2001**, une première collaboration a commencé avec Florence Bart, ingénieure de recherche au CEA à Marcoule dans le Département d'étude du traitement et du conditionnement des déchets et vitrification. Cette collaboration s'est réalisée dans le cadre de la thèse de Clémentine Cousi (**2001/2004**), qui concernait la séparation de phase et de cristallisation induites par ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calcique. Cette collaboration s'est poursuivie ensuite via l'encadrement d'un stage post-doctoral effectué par Juliette Van Der-Meer en **2008**. Ce stage concernait l'étude de l'interface de silice mésoporeuse avec des solvants apolaires (pentane et cyclohexane) ou de solvant polaire (eau) par RMN-MAS 1D et 2D (CP-HETCOR) du ^1H et du ^{29}Si . (1 publication, P24)

(ii) **De 2007 à 2010**, une collaboration s'est faite avec Sophie Schuller, ingénieure de recherche au CEA à Marcoule au Laboratoire de Développement des Procédés de Vitrification dans le cadre de la thèse de Magali Magnin (2007/2010). L'étude concernait l'influence du molybdène sur la structure de verres boro-silicatés ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) par RMN utilisés dans la vitrification des déchets radioactifs à haute activité. (1 publication, P22)

(iii) **En 2009**, une collaboration importante et pérenne a commencé avec Céline Cau Dit Coumes, ingénieure de recherche (HDR) au CEA à Marcoule au Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement. Cette collaboration s'est concrétisée dans la réalisation d'expériences de RMN sur des matériaux cimentaires étudiées dans ces 4 thèses suivantes et lors d'un stage post-doctoral :

- Thi Thuy Bach (**2008/2010**) : Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés - Influence de la température et du mécanisme de rétention des alcalins (1 publication, P19).
- Jean-Baptiste Champenois (**20010/2012**) et Mélanie Dhoury (**2013/2015**) : Etude de l'influence du lithium et du bore issus de résines échangeuses d'ions sur l'hydratation de ciment sulfo-alumineux par RMN du ^5B , du ^7Li , du ^{29}Si et de ^{27}Al . (4 publications, P7, P8, P12 et P17).
- Hugo Lahalle (**2014/2016**) : Etude de l'effet retardateur de l'acide borique sur des

ciments phosphates de magnésium par RMN du ^{31}P et du ^{5}B . (1 publication, P5).

- Angélique Rousselet : stage post-doctoral **2017/2018** dont l'étude fut l'influence du nitrate d'aluminium sur l'hydratation du ciment phospho-magnésien. Reprise en 2020 de la suite de ce projet. (1 publication soumise).

(iv) **Depuis 2014**, une autre collaboration scientifique a commencé avec Catherine Davy (Professeure à l'École Centrale de Lille, chercheuse à l'UCCS UMR CNRS 8181 à l'Université de Lille), et Grégory Tricot (MCF au LASIRE UMR CNRS 8516 de l'Université de Lille) sur un projet financé par l'ANDRA. Elle concernait l'étude du mécanisme de retrait de bétons par RMN en fonction de sa température de séchage (1 publication, P9).

Cette collaboration s'est poursuivie dans le cadre de la thèse de Baptiste Marchand (2016/2019) financée par l'entreprise Storengy (confidentielle) avec une étude sur la mise au point de ciments par alcali-activation (géopolymères ou liants à base de verre broyé). (1 publication, P6). **Puis en 2017**, cette collaboration a continué avec C. Davy et s'est concrétisée par le co-encadrement de la thèse de Sandy Lanier.

(v) **Depuis 2018**, collaboration scientifique avec Yannick Mamindy-Pajany (enseignant-chercheur à l'IMT Douai : École Nationale Supérieure Mines-Telecom, ex Ecole des Mines de Douai) dans le cadre de la thèse de Abdelhadi Bouchikhi (soutenue le 04/2020). L'un des objectifs de cette thèse était d'utiliser les déchets de verre comme liant géopolymère en combinaison avec une source d'aluminosilicate, et d'obtenir ainsi des matériaux à faible empreinte carbone pour le développement durable. Je suis intervenue dans cette thèse afin de comprendre le mécanisme d'activation chimique du verre par la soude par RMN du Si et de l'Al, et de déterminer ainsi les conditions de synthèse optimales pour obtenir ces géopolymères. (1 publication, P2).

(vi) **Depuis 2019**, une collaboration a commencé avec Vincent Thiery, Maître-Assistant HDR - géologue à l'IMT de Douai au Laboratoire de Génie Civil et de géo-Environnement (LGCgE) sur le projet CASSIS et porteur du projet : « Cement Archaeometry and Synthesis : Insights from the 19th century binders and their durability ». Ce projet est un projet interdisciplinaire entre l'archéométrie, la minéralogie et l'industrie du ciment. L'objectif de ce projet est de comprendre comment les ciments initiaux présents dans les bâtiments historiques ont été synthétisés entre 1805 et 1939. Ce projet regroupe plusieurs partenaires : le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH à Champs-sur-Marne), l'Association Technique de l'Industrie et des Liants Hydrauliques (ATILH), Centrale Lille Institut, et le LASIRE (UMR CNRS 8516 de Université de Lille. (2 articles dans revue spécialisée + 1 publication en cours).

VIII.3. Collaborations internationales

(i) Entre 2008 et 2014, une collaboration importante s'est faite avec le Professeur émérite Stuart Hampshire, reconnu internationalement dans le domaine de l'élaboration de céramiques nitrurées. Le laboratoire, qu'il a dirigé auparavant, se situe à l'Université de Limerick (Irlande) et se nomme « Materials and Surface Science Institute ». En Décembre 2008, j'ai effectué un séjour de cinq jours dans ce laboratoire pour observer leur protocole opératoire de dopage à l'azote de leurs matériaux.

Leur laboratoire ne disposant pas de spectromètre RMN et de collègues compétents dans ce domaine, j'ai pu proposer des expériences RMN pour caractériser leurs verres azotés en complément de leurs analyses par spectroscopie Raman dans le cadre de la thèse d'Abde Kidari : « Synthesis and Characterisation of Novel M-Si-Al-P-O-N Glasses » soutenue en 06/2009. Ces expériences étaient destinées à étudier la spéciation de l'aluminium et du phosphore dans des verres dopés à l'azote du système : $P_2O_5-SiO_2-Na_2O-K_2O-Al_2O_3$. (cf application de ces verres) par RMN 1D de ^{27}Al , du ^{31}P et du ^{29}Si et par RMN 2D $^{31}P/^{27}Al$ (1 publication, P20).

Cette collaboration s'est ensuite poursuivie en transférant leur procédé d'insertion d'azote sur nos bioverres afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques (thèse A. Bachar soutenue en 2012). Ainsi le Pr. Hampshire est venu plusieurs fois au laboratoire en tant que professeur invité (séjour 1 mois/an) en 2011, 2012, 2013 et 2014. Ces séjours se sont concrétisés par l'écriture de nombreux articles : 9 (P4, P10, P13, P14, P16, P18, P21, P30 et P31) sur ce thème de recherche.

(ii) En 2012 : Mark Towler, Professeur en Ingénierie Biomédicale of Materials Science à Alfred University (New-York) est venu un mois (06/2012) en tant que professeur invité au laboratoire. Son thème essentiel de recherche est d'étudier les moyens scientifiques permettant de lutter contre l'ostéoporose. Ses études concernent l'incorporation de strontium dans les GPC (Glass Polymer Cement). En effet, il est connu que le Sr est un agent thérapeutique intéressant pour lutter contre l'ostéoporose car il permet de réduire les fractures. Nous avons alors eu l'idée d'introduire cet élément dans nos bioverres pour la raison citée précédemment avec toujours aussi l'idée de les doper à l'azote dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques (1 publication, P11).

(iii) Depuis 2017 : une collaboration scientifique a commencé avec le Prof. Paulo JM Monteiro (Department of Civil and Environmental Engineering, University of California, USA). Cette collaboration concerne l'étude de bétons romains antiques provenant de différents sites

et régions : Pompei, Baia, Portus et Caseara. L'objectif de cette étude est de caractériser leur morphologie, leur structure par RMN et ainsi de les comparer aux ciments Portland modernes, pour analyser leurs similitudes ou pas, sachant que les ciments romains antiques ont une empreinte carbone bien plus réduite que celle des ciments Portland modernes due à leur méthode de fabrication, et présentent surtout une bien meilleure durabilité. D'autres partenaires participent à ce projet qui sont : le Pr. C. Davy (Centrale Lille/UCCS) et G. Tricot (Univ. Lille/LASIRE).

Le tableau ci-dessous résume toutes mes collaborations, et la figure 1 retrace l'historique de toutes mes recherches menées tout au long de ma carrière.

Collaborations nationales		Publications
UPHF/IEMN – DOAE, UMR CNRS 8520	Pr. Georges Nassar	1
Université Lille Unité Catalyse et Chimie du solide (UCCS), UMR CNRS 8181 -	Pr. Catherine Davy	3
Université Lille LASIRE, UMR 8516	MCF. Grégory Tricot	2
Ecole Mines-Telecom (IMT) Département de Génie Civil et de géo- Environnement (LGCgE)	EC. Yannick Mamindy MCF. Vincent Thiery	1 2+ 1 en cours
CEA Marcoule Laboratoire d'Etude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement	Ing. Florence Bart Ing. Sophie Schuller Ing. Céline Cau-dit-Coumes	1 6
Laboratoire de recherche des monuments historiques – Pôle scientifique Béton	Ing. Myriam Bouichou Ing. Elisabeth Marie-Victoire	2 + 1 en cours

Collaborations internationales		Publications
Université Mohamed V Rabbat, Maroc Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée (LCSA) -	Pr. Mohamed Saadi	3
University of California, USA Department of Civil and Environmental Engineering,	Pr. Paulo JM Monteiro	1 en cours
University of Limerick (Irlande) Materials and Surface Science Institute	Pr. Stuart Hampshire	9
University, Toronto, Canada Department of Mechanical & Industrial Engineering, Ryerson	Pr. Marck Towler	1

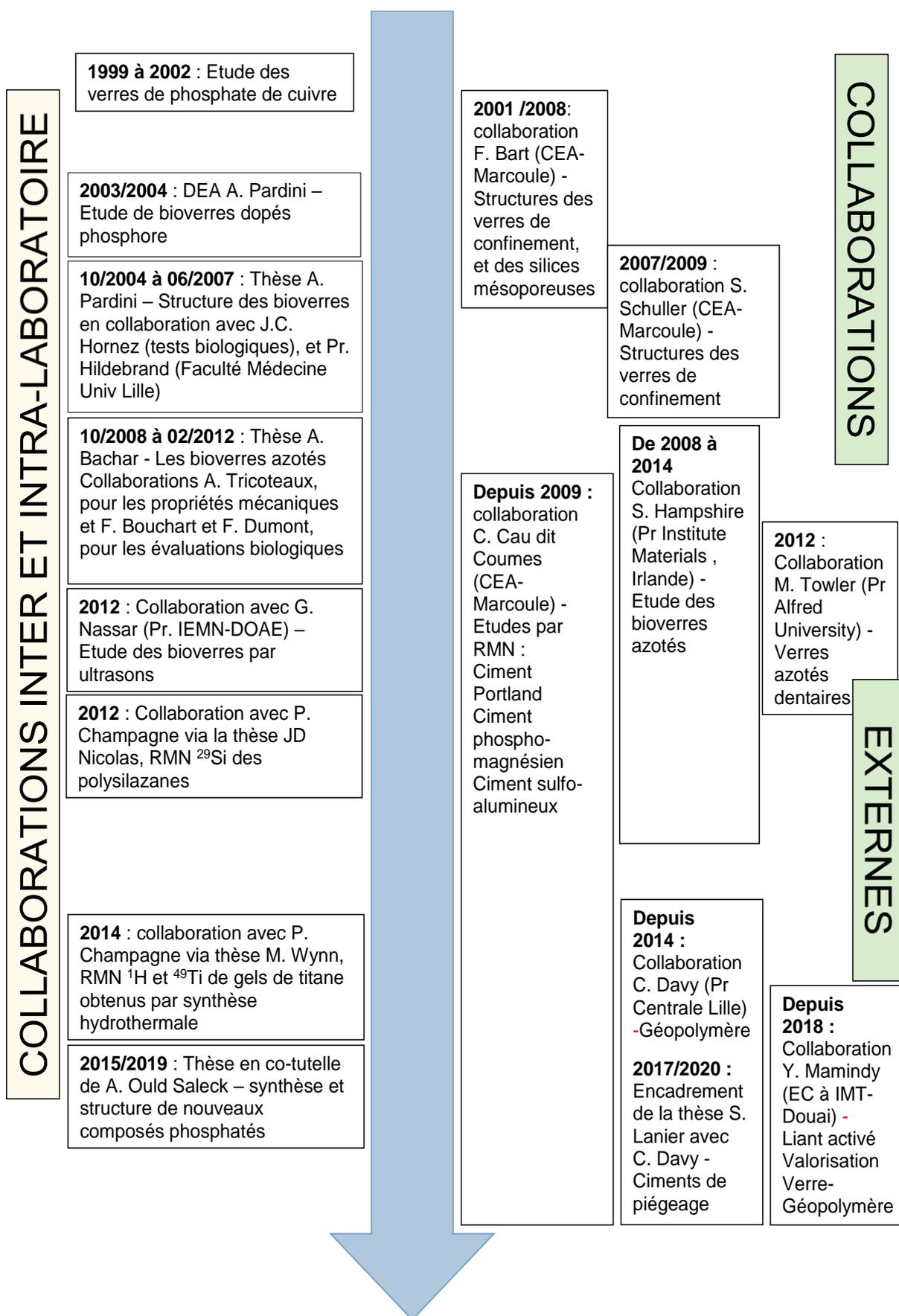


Figure 1 : historique et chronologie de mes activités de recherche.

IX. RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES DE PROJETS

IX.1- Prestation pour la Société Imerys

Depuis Septembre 2018 à aujourd'hui : responsable scientifique d'une étude pour Bruno Espinosa (Directeur technique de la société Imerys Aluminates). Réalisation d'expériences RMN de Si et d'Al sur leurs ciments alumineux. Pour des raisons de confidentialité, je ne peux pas développer cette partie.

IX.2- Prestation pour l'Ecole des Ponts Paristech

Avril/Mai 2015 : responsable scientifique d'une étude demandée par Matthieu Vandamme (MCF au Laboratoire Navier à Champs-sur-Marne).

Objet de la prestation : quantification de la phase AFt par RMN de l'aluminium dans des ciments Portland hydratés. Cette étude s'est réalisée aussi en collaboration avec Gregory Tricot (MCF au LASIRE UMR CNRS 8516 de l'Université de Lille).

IX.3 - Projet OSEO

En Aout 2008, j'ai été porteur et la coordinatrice d'un projet d'une durée de 2 ans intitulé : « Amélioration des propriétés mécaniques des biomatériaux » auprès d'Oséo Innovation. J'ai obtenu un financement de 100 000 € qui a permis ainsi de financer la thèse d'A. Bachar et les expériences associées. Les partenaires principaux étaient : Materials Research Center-University of Limerick (Irlande), Belgian Ceramic Research Centre de Mons (Belgique) et le Laboratoire des Biomatériaux (Université Lille 2).

IX.4 - Projets Matinex

En 2007 et en 2008, j'ai participé à l'obtention de 2 financements avec Sophie Schuller (CEA) auprès de Matinex (MATériaux INnovants en conditions Extrêmes - Groupement de Recherche dont les partenaires sont CEA, CNRS, AREVA et EDF).

Projet Matinex 2007 : subvention de 5000 € qui ont permis de financer les expériences de RMN réalisées au centre Commun de Mesures de RMN à Lille 1 dans le cadre de la thèse de M. Magnin dirigée par Sophie Schuller (CEA).

Projet Matinex 2008 : Suite du projet 2007, subvention de 24 000 € qui a permis l'étude structurale par RMN du ^{95}Mo de verres quaternaires $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ enrichie en oxyde de molybdène.

X. TRAVAUX D'EXPERTISE

X.1- Participation à des jurys de thèse

(i) Thèse intitulée « Etude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation », soutenue le 26/11/2020 au CEA/IMT Lille-Douai par Nicolas Courtois.

(ii) Thèse intitulée « Optimisation de la valorisation des déchets de verre et de sédiments dans les liants recomposés : activation-formulation de mortier – Stabilisation physico-chimique », soutenue le 7/04/2020 à l'IMT-Lille Douai par Abdelhadi Bouchikhi.

(iii) Thèse intitulée « Optimisation de l'efficacité et de durabilité des traitements de puits à base de coulis de géopolymères dans un contexte de réduction des venues de sable », soutenue le 4/12/2019 à l'Ecole Centrale Lille par Baptiste Marchand.

(iv) Thèse intitulée « Etude physico-chimique d'une nouvelle famille de matériaux mixtes et ortho- et pyro-phosphates de calcium à visée biomédicale », soutenue le 24/10/2019 à l'Université de Toulouse (ENSIACET – CIRIMAT) par Laetitia Mayen.

(v) Thèse intitulée « Les ciments brushitiques à base de wollastonite », soutenue le 14/02/2019 au CEA à Marcoule par Priscillia Laniesse.

X.2- Participation à des comités de suivi de thèse (CST)

(i) Hu Hanyu, directeur de thèse : Gregory Tricot (Univ. Lille), thème de la thèse : Caractérisation des matériaux vitreux par RMN, CST le 12/10/2020.

(ii) Nicolas Courtois, directeur de thèse (IMT-Lille-Douai) : David Bulteel, thème de la thèse : Étude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation, CST le 19/06/2019.

(iii) Kadiali Bodiang, directeurs de thèse : François Mear et Laurent Delevoye (Univ. Lille), thème de la thèse : Etude structurale des molybdophosphates par RMN ⁹⁵Mo, CST le 14/11/2018.

X.3- Travaux d'expertise

Nommée experte par l'organisme : Centre Franco-Indien pour la Promotion de la Recherche Avancée (CEFIPRA) afin d'évaluer un projet nommé : « Etude et développement de scellements pour pile à combustible à électrolyte solide (SOFC) basés sur des verres et vitrocéramiques contenant des phosphates » (01/2008).

X.4- Referee

- Journal of Non-Crystalline Solids
- Waste and Biomass Valorization
- Materials Science and Engineering

XI. LISTE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Actuellement, ma liste de travaux de recherche se compose de :

- ✓ 36 publications dont 28 rang A, et 2 soumises
- ✓ 6 communications orales nationales et internationales
- ✓ 31 communications par affiche nationales et internationales
- ✓ 3 chapitres
- ✓ 3 articles dans revues spécialisées

XI.1-. Liste publication (rang A : revue internationale avec comité de lecture, Impact factor >1)

P. « Influence of aluminum nitrate as an alternative retarder to boron compounds on hydration of magnesium potassium phosphate cement: Part I. investigation on diluted suspensions », , A. Rousselet, B. Xu, C. Mercier, S. Gauffinet, C. Cau Dit Coumes, ***Cement and Concrete Research***, soumise.

P. « Novel Portland cement matrices incorporating a hydrogen/tritium getter - Trapping performance after water radiolysis », S. Lanier, C. A. Davy, C. Mercier, Th. Dubois, O. Farcy, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, ***Journal of Hazardous Materials***, soumise.

P1. « Silicate-based emulsions: influence of cetyltrimethylammonium bromide and hydroxide ions on water/dodecane interfacial tension and emulsion stability », M. Bertin, D. Gomes Rodrigues, C. Pierlot, C. Mercier, C. Davy , D. Lambertin, V. Nardello-Rataj, ***Journal of Colloid and Interface Science***, acceptée le 2 Août (**IF=8.13**).

P2. « Use of residual waste glass in an alkali-activated binder - Structural characterization, environmental leaching behavior and comparison of reactivity », A. Bouchikhi, Y. Mamindy-Pajany, W. Maherzi, C. Albert-Mercier, H. El-Moueden, M. Benzerzour, A. Peys, N. Abriak, ***Journal of Building Engineering***, 27 (2020) 100940. (**IF=3.4**)

- P3.** « Synthesis, crystal structure and magnetic behavior of a new calcium magnesium and iron orthophosphate $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ », A. Ould Saleck, C. Follet, A. Assani, M. Saadi, O. Mentré, C. Mercier et L. El Ammari, ***Journal of Solid State Chemistry***, 292 (2020) 121715. **(IF=2.7)**
- P4.** « Mechanical properties, structure, bioactivity and cytotoxicity of bioactive Na-Ca-Si-P-O (N) glasses », A. Mabrouka, A. Bachar, A. Atbir, C. Follet, C. Mercier, A. Tricoteaux, A. Leriche, S. Hampshire, ***Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials***, 86 (2018) 284-293. **(IF=3.2)**
- P5.** « Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid », H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, D. Lambertin, C. Cannes, S. Delpech, S. Gauffinet, ***Cement and Concrete Research***, 109 (2018) 159-174. **(IF=5.4)**
- P6.** « Are calcium silicate hydrates (C-S-H) present in alkali-activated glass cullet cement », B. Marchand, S. Lanier, C. Davy, C. Albert-Mercier, Gr. Tricot, ***Materials Letters***, 219 (2018) 104–108. **(IF=2.5)**
- P7.** « Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement », C. Cau Dit Coumes, M. Dhoury, JB Champenois, C. Mercier, D. Damidot, ***Cement and Concrete Research***, 97 (2017) 50-60. **(IF=5.4)**
- P8.** « Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions », C. Cau Dit Coumes, M. Dhoury, J.B. Champenois, C. Mercier, D. Damidot, ***Cement and Concrete Research***, 96 (2017) 42-51. **(IF=5.4)**
- P9.** « On shrinkage and structure changes of pure and blended Portland concretes », Y. Zhang, F. Brue, C. Davy, G. Tricot, C. Mercier, N. Henry, Fr. Cazaux, M. C. Willemetz, D. Damidot, X. Bourbon, ***Journal of the American Ceramic Society***, 100[9] (2017) 4131-4152. **(IF=2.8)**
- P10.** « Bioactive oxynitride glasses: synthesis, structure and properties », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, A. Leriche, C. Follet, S. Hampshire, ***Journal of the European Ceramic Society***, 36 (2016) 2869-2881. **(IF=3.4)**
- P11.** « Effect of Nitrogen on Properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ Glasses », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, J.C. Hornez, A. Leriche, C. Follet, B. Revel, S. Hampshire, and M. R. Towler, ***Journal of the American Ceramic Society***, 98[3] (2015) 748-757. **(IF = 2.6)**
- P12.** « Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate

cement", J.B. Champenois, M. Dhoury, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, B. Revel, P. Le Bescop, D. Damidot, ***Cement and Concrete Research***, 70 (2015) 83-93. **(IF = 3.5)**

P13. "Effect of Nitrogen on Properties of Na₂O–CaO–SrO–ZnO–SiO₂ Glasses", A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, J.C. Hornez, A. Leriche, C. Follet, B. Revel, S. Hampshire, and M.R. Towler, ***Journal of the American Ceramic Society***, (98)[3] (2015) 748-757. **(IF = 2.63)**

P14. "Effect of nitrogen and fluorine on mechanical properties and bioactivity in two series of bioactive glasses ", A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, S. Hampshire, A. Leriche, C. Follet, ***Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials***, 23 (2013) 133-148. **(IF = 3.42)**

P15. "High frequency ultrasound measurements on a translucent thin bioglass, based on Si, Ca, Na: Study of the distribution of elastic modulus", A. Bachar, G. Nassar, C. Mercier, F. Bouchart, C. Follet, R. Amrousse, M. Kazan, ***Optical Materials***, [36]1 (2013) 75–79. **(IF = 1.981)**

P16. "Effects of nitrogen on properties of oxyfluoronitride bioglasses", A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, A. Leriche, C. Follet-Houttemane, M. Saadi, S. Hampshire, ***Process Biochemistry***, [48]1 (2013) 89-95. **(IF = 2.52)**

P17. "Crystal structures of Boro-AFm and Boro-AFt phases", J.B. Champenois, A. Mesbah, C. Cau Dit Coumes, G. Renaudin, F. Leroux, C. Mercier, B. Revel, D. Damidot, ***Cement and Concrete Research***, [42]10 (2012) 1362-1370. **(IF = 3.1)**

P18. "Effects of addition of nitrogen on bioglass properties and structure ", A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, A. Leriche, C. Follet, M. Saadi, S. Hampshire, ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 358 (2012), 693-701. **(IF = 1.77)**

P19. "Influence of temperature on the hydration products of low pH cements", T.T.H. Bach, C. Cau Dit Coumes, I. Pochard, C. Mercier, B. Revel, A. Nonat , ***Cement and Concrete Research***, 42[6], (2012) 805-817. **(IF=3.1)**

P20. "Synthesis and structure of Na–Li–Si–Al–P–O–N glasses prepared by melt nitridation using NH₃", A. Kidari, C. Mercier, A. Leriche, B. Revel, M.J. Pomeroy, S. Hampshire, ***Materials Letters***, 84 (2012) 38-40. **(IF=2.49)**

P21. “Effects of addition of nitrogen on bioglass properties and structure”, A. Bachar , C. Mercier , A. Tricoteaux , A. Leriche , C. Follet , M. Saadi , S. Hampshire , , ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 358 (2012) 693-701. (IF= 1.48)

P22. “Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ^{95}Mo MAS NMR”, M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trébosc, D. Caurant, O. Majérus, F. Angeli, T. Charpentier, ***Journal of the American Ceramic Society***, 94(12) (2011) 4274-4282. (IF=2.17)

P23. “Influence of P_2O_5 content on the structure of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ bioglasses by ^{29}Si and ^{31}P MAS-NMR”, C. Mercier, C. Follet-Houttemane, A. Pardini, B. Revel, ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 357 (2011) 3901–3909. (IF=1.48)

P24. “Mechanism of Metal Oxide Nanoparticle Loading in SBA-15 by the Double Solvent Technique”, J. Van der Meer, I. Bardez-Giboire, C. Mercier, B. Revel, A. Davidson and R. Denoyel, ***Journal of Physical Chemistry C***, 114 (8) (2010) 3507–3515. (IF=4.5)

P25. « A survey of transition-metal containing phosphate glasses », C. Mercier, G. Palavit L. Montagne, C. Follet-Houttemane, ***Comptes Rendus Chimiques***, 5(11) (2002) 693-703. (IF=1.7)

P26. « Surface alteration of zinc ultraphosphate glass in humid air at 140°C », C. Mercier, L. Montagne, H. Sfihi, G. Palavit, ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 256-257 (1999) 124-129. (IF=1.48)

P27. “Chemical reactions of ultraphosphate glasses with water at various temperature”, G. Palavit, C. Mercier, L. Montagne, M. Drache, ***Journal of the American Ceramic Society***, 81(6) (1998) 1521-1524. (IF = 2.17)

P28. « Local structure of zinc ultraphosphate glasses containing large amount of hydroxyl groups : ^{31}P and ^1H solid state nuclear magnetic resonance investigation », C. Mercier, L. Montagne, H. Sfihi, G. Palavit, J.C. Boivin, A.P. Legrand, ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 224 (1998) 163-172 (IF=1.48)

XI.2. Autres publications avec comité de lecture, impact factor <1

P29. “ $\text{Na}_{1.85}\text{Mg}_{1.85}\text{In}_{1.15}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ag}_{1.69}\text{Mg}_{1.69}\text{In}_{1.31}(\text{PO}_4)_3$ with alluaudite-type structures », A. Ould Salek, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet, and L. El Ammaria, ***Acta Crystallographica E***, 74 (2018) 1358-1361.

- P30.** "Bioactivity and Cytotoxicity of Oxynitride Glasses" A. Mabrouk, A. Bachar, C. Follet, C. Mercier, A. Atbir, L. Boukbir, A. Marrouche, R. Bellajrou, S. Mançour-Billah and M. El Hadek, **Research & Reviews: Journal of Material Sciences**, 5[2] (2017) 83-90.
- P31.** "An introduction of the fluorine and Nitrogen on properties of Ca-Si-Al-O glasses", A. Bachar, C. Mercier, C. Follet, N. Bost, F. Bentiss, S. Stuart, **Journal of Materials and Environmental Science**, 7[1] (2016) 347-355.
- P32.** "Crystal structure of alluaudite-type $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$, A. Ould Salek, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet, and L. El Ammaria, **Acta Crystallographica E**, (2015) 813–815.
- P33.** "Effect of phosphate glass composition on $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{total}}$ ratio", C. Mercier, C. Follet-Houttemane, G. Palavit, **Phosphorus Research bulletin**, 13 (2002) 177-180.
- P34.** "Conductivity and degradation of a zinc ultraphosphate glass exposed to inert and moist atmospheres ", C. Mercier, C. Follet-Houttemane, L. Montagne, G. Palavit, **Phosphorus Research bulletin**, 10 (1999) 658-664.
- P35.** "Short and middle range order in hydrous ultraphosphate glasses", L. Montagne, G. Palavit, C. Mercier, H. Sfihi, Y. Abe, **Proceedings of 18th International Congress on Glass**, San Francisco, California, 5-10 July (1998).
- P36.** « Thermal evolution of $\text{ZnO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ultraphosphate glasses in air", C. Mercier, J.C. Boivin, P. Conflant, M. Drache, L. Montagne, G. Palavit, J.P. Wignacourt, **Phosphorus Research bulletin**, 6 (1996) 249-252.

XI.3- Chapitres de livre

- CH1-** Chapter in book: Biomedical and Therapeutic potential of Bioactive glasses, "Synthesis and characterization of doped bioactive glasses", A. Bachar, R. Catteaux, C. Duée, F. Désanglois, I. Lebecq, C. Mercier and C. Follet-Houttemane, Chapter 3, 1st Edition Editor: Gurbinder Kaur, published by Woodhead Publishing, Elsevier (London, UK), (2019) 69-123.
- CH2-** Chapter in book: Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage, " Prediction of Long-Term Chemical Evolution of a Low-pH Cement Designed for Underground Radioactive Waste Repositories", T. Bach, I. Pochard, C. Cau dit Coumes, C. Mercier, A. Nonat, (2013) 239-249.

CH3- Chapter in book : Environmental issues and waste management technologies in the materials and nuclear industries XII, "Effect of compositional changes on the structure and crystallization tendency of a borosilicate glass containing MoO₃", M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny , C. Mercier, publié par Wiley , copyright : The American Ceramic Society, 59-67. Prix du meilleur article 2008.

XI.4- Revue spécialisée

(i) V. Thiery, M. Bourgaux, M. Jebbawy, C. Davy, M. Bouichou, E. Marie-Victoire, C. Mercier, L. Izoret, M. Moreau, « Naissance et essor de l'industrie du ciment à Boulogne-sur-Mer » dans : *Mines et Carrières*, 291, page 38, Mai 2021.

(ii) V. Thiery, M. Bourgaux, M. Jebbawy, C. Davy, M. Bouichou, E. Marie-Victoire, C. Mercier, L. Izoret, M. Moreau, « A la recherche des ciments oubliés » dans : *Mines et Carrières*, 275, page 22, Décembre 2019.

(iii) « Chimie des Matériaux et Energie » , dans : L'actualité chimique - n° 420, Juillet-Août 2017. Numéro spécial : La Chimie en Hauts-de-France.

XI.5- Séminaires

(i) « Contribution of NMR to understanding of cement hydration mechanism : application to waste neutralization », C. Mercier, 11th users meeting, organisée par IR-RMN (Infrastructure de Recherche en Résonance Magnétique Nucléaire, très haut champ) - Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, 19/11/2019.

(ii) "Synthesis and Characterization of bioglasses", C. Mercier, *Indo-French Workshop on Glasses and Glass-ceramics (IFWGG)*, GDR verres, Lille, 6-8 Juin 2012.

XI.6- Communications nationales orales

C01. « Synthèse et caractérisation physicochimique d'une nouvelle phase alluandite Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ », A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, E. Capoen, C. Follet and L. El Ammari, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2016), Villeneuve d'Ascq, 9-10 Juin 2016, Prix de la meilleure communication orale.

C02. « *Effet du séchage sur la structure de la pâte de ciment et du gel de silicates de calcium hydratés (CSH) : PIM, BET, analyse par RMN à très hauts champs couplée à l'analyse quantitative en DRX par la méthode de Rietveld* », C. Davy, N. Henry, G. Tricot, C. Mercier, D. Damidot, X. Bourbon, Journée annuelle Needs Mipor « Surfin » (Projet financé par CNRS, CEA, IRSN, Andra, Areva, EDF, BRGM) à l'ANDRA le 23 octobre 2014.

C03. « *Elaboration et Caractérisations de bioverres Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-O-F dopés à l'azote* », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, C. Follet-Houttemane, A. Leriche et M. Saadi, JNOEJC 2012, Villeneuve d'Ascq, 7-8 Juin 2012.

C04. "Synthesis and Characterization of oxynitride and oxyfluoronitride bioglasses", C. Mercier, 7th International Symposium on Nitrides, Saint Malo, France, 3-6 June 2012.

C05. « *Influence de l'azote sur les propriétés des bioverres oxyfluoronitrurés* », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, C. Follet, A. Leriche, M. Saadi, XIIIème congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Lille, 29 Novembre-1^{er} décembre 2011.

C06. « *Synthèse et Caractérisation de verres bioactifs du système : Si-Ca-Na-O-N-F* », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, C. Follet, A. Leriche, M. Saadi, Journées annuelles du GFC, Limoges, 21- 23 mars 2011.

C07. « *Elaboration, propriétés de nouveaux bioverres dopés à l'azote* », C. Mercier, A. Bachar, C. Follet, A. Tricoteaux, A. Leriche, F. Bouchart et M. Saadi, Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.

C08. « *Preparation and properties of Si-Ca-Na-O-N glasses* », Journée UgéPE Nord-Pas de Calais, A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, C. Follet, A. Leriche, M. Saadi, Dunkerque, 3 juin 2010.

C09. « *Verres bioactifs et macroporosité* », A. Pardini, J.C. Hornez, M. Descamps, G. Moreau, C. Mercier, C. Follet, A. Leriche, Journées GFC, Cherbourg, 13-15 Mars 2007.

C10. « *Analyse structurale par RMN MAS du ²⁹Si des bioverres du ternaire SiO₂-CaO-Na₂O* », A. Pardini, C. Mercier, C. Follet, I. Lebecq, F. Desanglois, 7^{ème} Journée Jeunes Chercheurs de la SFC, Université des Sciences et Techniques de Lille, Villeneuve d'Ascq, 6 Février 2003.

C11. « *Conductivité ionique dans les céramiques* », C. Mercier, F. Desanglois, C. Follet, 5th European Seminaire Interregional, Propriétés des Céramiques - Ceramic Properties, Nord-Pas de Calais, Maubeuge (France), 6-7 Février 2002.

XI.7- Communications internationales orales

C12. “*Influence of borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement at early age*”, J.B. Champenois, C. Cau dit Coumes, P. Le Bescop, C. Mercier, B. Revel, L. Petit, D. Damidot, 3rd International Workshop Mechanisms and modelling of waste/cement interactions, Ghent (Belgique), 06-08 May (2013).

C13. “*Synthesis & characterization of oxynitride & oxyfluoronitride bioglasses*”, C. Mercier, A. Bachar, A. Tricoteaux, S. Hampshire, C. Follet, A. Leriche and M. Saadi, 7th International Symposium on Nitrides, Saint Malo (France), 3-6 June 2012.

C14. « *Effet de l'azote sur la bioactivité et la cytocompatibilité des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés* », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, C. Follet, A. Leriche, M. Saadi, XII^{ème} Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide (REMCES'XII), Casablanca (Maroc), 21-23 Novembre 2012.

C15. “*High frequency ultrasound measurement in a thin bioglass element, based on Si, Ca, Na, versus different technological parameters: Study on the dispersion of the mechanical properties*”, A. Bachar, G. Nassar, Cyrille Mercier, F. Bouchart, Claudine Follet, International conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Applications (AMPSECA) 2012, El Jadida (Maroc), 5-7th december 2012.

C16. “*Properties of Copper Phosphate Glasses*”, C. Mercier, C. Follet, G. Palavit, 2002 GLASS ODYSSEY, 6th European Society of Glass Conference, Montpellier (France,) June 2-6 2002.

XI.8- Communications nationales par affiche

AF1. « *Elaboration et caractérisation d'un verre cellulaire* », H. Mechekef, C. Mercier, C. Follet, N. Bouaouadja », GFC Journées Annuelles Rennes 21 - 23 mars 2017.

AF2. « *Elaboration et analyse structurale de $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$, nouveau phosphate de type alluaudite* », A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet and L. El Ammari, Matinée des Chercheurs 2016, Université de Valenciennes, 18 Mai 2016.

AF3. « Investigation of the alluaudite-like iron magnesium phosphate : $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ », A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet and L. El Ammari, Journées du GFC 2016, Valenciennes, 22-24 Mars 2016.

AF4. « *Synthesis and characterization of the alluaudite structure type $\text{NaMg}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$* », A. Ould Saleck, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet, A. Assani and L. El Ammari, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2015), Rouen, 11-12 Mai 2015.

AF5. « *Bioglasses engineering* », C. Mercier, C. Follet, F. Désanglois, I. Lebecq, F. Bouchart, Conference AMPTEC 2014 – Advanced materials and pharmaceuticals technologies, Villeneuve d'Ascq (Interreg IV A), 9-11 July 2014.

AF6. « *Effet de l'azote et du fluor sur la bioactivité et la cytocompatibilité des verres* », A. Bachar, C. Follet, C. Mercier, A Leriche, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2013), Le Havre, 27-28 juin 2013.

AF7. « *Elaboration et caractérisation de bioverres dopés à l'azote* », C. Mercier, A. Bachar, C. Follet, A. Tricoteaux, A. Leriche, M. Saadi, Journées Verre 2010 de l'USTV, Nancy, 25 et 26 novembre 2010.

AF8. « *Préparation et propriétés des verres oxynitrurés du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$* », A. Bachar, C. Mercier, C. Follet, A. Tricoteaux, 6^{èmes} Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, 18-19 Mars 2010.

AF9. « *Elaboration et analyses structurales des bioverres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ dopés en présence de fluor et d'azote* », A. Bachar, C. Mercier, A. Tricoteaux, C. Follet, A. Tricoteaux, Université de Valenciennes, Journée des doctorants, Valenciennes, juin 2009.

AF10. « *Study of Equilibrium of Phosphate Entities in the Bioglasses of System : $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$* », A. Bachar, C. Mercier and C. Follet, 5^{èmes} Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Rouen, 18-20 Mai 2009.

AF11. « *Etude de l'équilibre chimique des entités phosphate dans les bioverres du système : $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$* », A. Bachar, C. Mercier, C. Follet, 5^{èmes} Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, juin 2008.

AF12. « *Elaboration d'un verre bioactif macroporeux dans le but de substitution osseuse* », A.

Pardini, C. Mercier, J.C. Hornez, M. Descamps, C. Follet, G. Moreau, A. Leriche, 4^{èmes} Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Caen, 12 - 13 juin 2007.

AF13. « *Elaboration d'un verre bioactif macroporeux* », A. Pardini, C. Mercier, J.C. Hornez, M. Descamps, C. Follet, G. Moreau, A. Leriche, Matériaux 2006, Dijon, 13-17 Novembre 2006.

AF14. « *Analyse structurale par RMN-MAS du ²⁹Si et du ³¹P de verres bioactifs SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅* », A. Pardini, C. Mercier et C. Follet, Symposium Sigma Aldrich Jeunes Chimistes (SAJEC 2005), Lille, 17-19 Octobre 2005.

AF15. « *Etude RMN des bioverres du système SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ en fonction du taux de phosphore* », A. Pardini, M. Descamps, C. Mercier et C. Follet, 2^{ème} Journée du groupement Scientifique Rayons X et neutrons, Douai, 7 Avril 2005.

AF16. « *Mise au point d'un protocole opératoire de broyage d'un verre bioactif* », A. Pardini, M. Descamps, C. Mercier et C. Follet, 9^{ème} Journée Jeunes Chercheurs de la SFC, Université des Sciences et Techniques de Lille, Villeneuve d'Ascq, 24-25 Mars 2005.

AF17. « *Optimisation des paramètres de broyage de verres bioactifs* », A. Pardini, M. Descamps, C. Mercier, et C. Follet, Journées Annuelles du GFC, Paris, 15-17 Mars 2005.

AF18. « *Analyse structurale par RMN MAS du ²⁹Si et du ³¹P des bioverres du ternaire SiO₂-CaO-Na₂O dopés et non dopés par P₂O₅* », A. Pardini, C. Mercier, C. Follet, I. Lebecq, F. Desanglois, 8^{ème} Journée Jeunes Chercheurs de la SFC, Université des Sciences et Techniques de Lille, Villeneuve d'Ascq, 16-17 Mars 2004.

AF19. « *Etude structurale par RMN MAS du ²⁹Si des bioverres du système SiO₂-CaO-Na₂O, dopés et non dopés par P₂O₅* », A. Pardini, C. Mercier, C. Follet, I. Lebecq et F. Desanglois, Journées du GFC, Bordeaux, 16 au 18 Mars 2004.

AF20. « *Etude structurale par RMN MAS du ²⁹Si des bioverres du système SiO₂-CaO-Na₂O dopés et non dopés par P₂O₅* », A. Pardini, C. Mercier, C. Follet, I. Lebecq et F. Desanglois, Journées du GFC, Montpellier, 12 au 14 Mars 2003.

AF21. « *Elaboration 50CuOx-50P₂O₅ glasses* », C. Mercier, C. Follet, L. Montagne, Annual Meeting of the Belgian Ceramic Society, Diepenbeek (Belgique), 15 June 2001.

XI.9- Communications internationales par affiche

AF22. « *Synthesis and crystal structure of the sodium and magnesium based phosphate, $\text{NaMg}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$, with the alluaudite - type structure* », A. Ould Saleck, A. Assani, Mohamed Saadi, C. Mercier, C. Follet, and L. El Ammari, 4th International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Electronics & Optics (ISIAMEO-4-Agadir 2015), Agadir (Morocco), 13-17 September 2015.

AF23. « *Controlling the rate of hydration of calcium sulfoaluminate cements: the case of lithium and borate ions* », M. Dhoury, C. Cau Dit Coumes, J.B. Champenois, C. Mercier, D. Damidot, 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015), At Beijing (China), 13 au 16/10/2015.

AF24. « *Elaboration of macroporous bioactive glass for bone substitutes* », C. Mercier, A. Pardini, J.C. Hornez, M. Descamps, G. Moreau, C. Follet and A. Leriche, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin, 17-21 June 2007.

AF25. « *Etude du broyage de verres bioactifs* », A. Pardini, M. Descamps, C. Mercier et C. Follet, REMCES10, Meknès (Maroc), 27-29 Avril 2005.

AF26. « *^{31}P and ^{29}Si NMR-Mas of bioactive glasses de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$* », A. Pardini, C. Mercier, and C. Follet, I. Lebecq and F. Desanglois, Symposium of 15th Interdisciplinary Research Conference on Biomaterials, GRIBOI 2005, Shanghai (China), 18-20 March 2005

AF27. « *Structural evolution of bioactive glasses de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, versus of phosphorus content* », A. Pardini, C. Mercier, C. Follet, I. Lebecq and F. Désanglois, Annual meeting of the Belgian Ceramic Society, Faculté Polytechnique de Mons (Belgium), 7th December 2004.

AF28. « *Raman Spectroscopy Investigations of the Effects of Copper on Phosphate Glasses Structure* », C. Kinowski, C. Mercier, C. Follet, S. Turrel, XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy, EUCOMS 2002, September 1-6 2002, Villeneuve d'Ascq, France.

AF29. « *Effect of Phosphate Glass Composition on $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{total}}$ Ratio* », C. Mercier, C. Follet, L. Montagne, 4th International Symposium On Inorganic Phosphate Materials '02, Jena (Germany), 10-13 July 2002.

AF30. "Effect of phosphate glasses composition on $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{total}}$ ratio", C. Mercier, C. Follet, G. Palavit, 7th Conference and exhibition of the European Ceramic Society, Brugge (Belgique), 9-13 September 2001.

AF31. "*Conductivity and degradation of a zinc ultraphosphate glass exposed to inert and moist atmosphere*", C. Mercier, C. Follet, L. Montagne and G. Palavit, 3rd International Symposium on inorganic Phosphate Materials, Lille, 14-16 September 1999.

GLOSSAIRE

SBF : Simulated Body Fluid (fluide humain physiologique simulé)

HA : hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

HAC : hydroxyapatite carbonatée, $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$

Test *in vitro* : test effectué dans le SBF ou en milieu cellulaire

Test *in vivo* : test effectué dans un organisme vivant

BO : bridging oxygen (oxygène pontant)

NBO : no bridging oxygen (oxygène non pontant)

MAS : Magic Angle Spinning (rotation à l'angle magique)

CHAPITRE 2 : ACTIVITES DE RECHERCHE

Thème 1 : les dopants dans les silicates

I. Dopage et rôle du phosphore dans les bioverres du système Si-Na-Ca-O

I.1. Contexte et objectifs de l'étude

Contexte

Le laboratoire LMCPA comporte deux axes de recherche : les céramiques techniques thermomécaniques et piézoélectriques, et les biomatériaux utilisés comme substituts osseux. Deux types de matériaux sont synthétisés dans ce dernier axe : les biocéramiques : l'hydroxyapatite (HA) et le tricalcium phosphate (TCP), et les bioverres. L'équipe bioverres a été créée, en 1998, par le Professeure Claudine Follet avec un recrutement en 1998 d'un premier maître de conférence et d'une doctorante, puis d'un MCF supplémentaire en 1999 (mon recrutement). Mes activités de recherche se sont concentrées dans l'axe bioverres jusqu'en 2012. Durant ma thèse et mon DEA, j'ai pu acquérir des connaissances et des compétences dans le domaine de l'élaboration du verre avec leurs caractérisations physico-chimiques et structurales en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide. Ainsi, j'ai été recrutée au laboratoire pour ces compétences afin d'étudier la structure de bioverres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ développés dans cette équipe. A mon arrivée, Isabelle Lebecq effectuait sa thèse au laboratoire, elle étudiait l'influence du taux de phosphore, du silicium, du sodium et du calcium des verres sur la bioactivité ainsi que sur le mécanisme de formation de l'hydroxyapatite par spectroscopie infra-rouge, mais aucune étude structurale approfondie de ces verres et aucune quantification des entités silicates ou phosphate n'avaient été réalisées.

Objectifs

Dans un premier temps, mon travail de recherche a porté sur la suite de cette thèse à savoir l'analyse structurale des verres bioactifs du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ dopés et non dopés par le phosphore par RMN du ^{31}P et du ^{29}Si afin, d'une part, de relier leur structure à la bioactivité *in vitro* pour différentes compositions et d'autre part, de définir le rôle du phosphore dans le mécanisme de la bioactivité. Cette partie relève de la recherche fondamentale, le but essentiel était de mieux comprendre le mécanisme de la bioactivité de ces verres en corrélation avec la structure des verres.

Dans un deuxième temps, ma recherche s'est consacrée à la réalisation d'un verre bioactif macroporeux à porosité contrôlée. En effet, la bioactivité des verres étant un phénomène de surface, la macroporosité engendre une colonisation plus rapide, en permettant ainsi aux cellules osseuses d'atteindre le cœur du matériau. Ce verre bioactif macroporeux a été étudié par une « approche biologique préliminaire » en réalisant des tests tels que la cytotoxicité, la cytocompatibilité et l'adhésion cellulaire. Ces essais biologiques ont été effectués en collaboration avec le Laboratoire des Biomatériaux dirigé par Frédéric Hildebrandt, Directeur de Recherche INSERM de la faculté de Médecine de Lille 2.

Ces travaux de recherche se sont faits dans le cadre de la thèse d'Aurélié Pardini que j'ai co-encadrée de 2004 à 2007 avec le Pr. C. Follet (LMCPA), et avec l'aide de Jean-Christophe Hornez (MCF au laboratoire dans l'équipe biocéramiques) qui a suivi l'évaluation biologique de ces bioverres et du macroporeux.

I.2. Les bioverres/La bioactivité

Les bioverres

Parmi les biomatériaux ostéoconducteurs qui sont couramment utilisés en chirurgie orthopédique, il existe, entre autres, le phosphate de calcium, l'hydroxyapatite, la fluoroapatite, et les verres biologiquement actifs. Ces derniers comportent deux catégories bien distinctes : les bioverres et les vitrocéramiques cristallisées (Bioverit[®], Ceravital[®]...).

Le premier, et le plus connu comme verre bioactif, a été développé au début des années 70 par Hench et ses collaborateurs [*Hench et al. 1971*] suite à une discussion avec un colonel nommé Klinker de l'armée américaine revenant de la guerre du Vietnam qui lui a informé que beaucoup d'amputations se produisaient en raison des rejets d'implants métalliques et plastiques utilisés. Ce colonel lui a donc demandé de trouver un matériau compatible dans le corps humain. Le verre que Hench a ainsi développé, est nommé 45S5 et contient en pourcentage massique 45% de SiO₂, 24,5% de CaO et de Na₂O, et 6% de P₂O₅ (en pourcentage molaire : 46,1%SiO₂-26,9%CaO-24,4%Na₂O-2,6%P₂O₅). Ce bioverre est commercialisé sous le nom de Bioglass[®]. Depuis cette découverte il a été défini qu'un verre est biologiquement actif, par sa capacité, lorsqu'il est en contact avec le tissu cellulaire, à montrer une biocompatibilité *in vitro* et *in vivo*, une absence de procédés inflammatoires et toxiques, et une prédisposition à l'ostéoconductivité en présence de précurseurs ostéogénétiques capables de favoriser un lien biologique à l'interface os/verre. La liaison des bioverres à l'os est due à la formation d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée (HAC) qui est développée sur la surface du verre *in vitro* et *in vivo*. Des études *in vitro* ont établi la cinétique d'une série de réactions à la surface qui mènent à cette formation d'apatite sur les substrats de matériaux.

L'importance de ces verres est liée à leur capacité, en contact avec des fluides de corps, de simuler la croissance d'hydroxyapatite carbonatée sur leur surface. En effet l'hydroxyapatite carbonatée de formule chimique $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ est le composant minéral principal de l'os, et sa croissance est due à un mécanisme d'échange ionique entre la surface du verre et les fluides du corps.

Notion de bioactivité

Selon les compositions des verres bioactifs, les mécanismes, la vitesse de formation et/ou la force des liaisons à l'interface os/implant sont différents. Le taux de formation des liaisons interfaciales peut ainsi être corrélé à la bioactivité du matériau. L.L. Hench a défini un indice de bioactivité noté I_B [Hench et al. 1991], qui est calculé de la manière suivante :

$$I_B = 100/t_{0,5bb}$$

avec $t_{0,5bb}$ qui correspond au temps pour que plus de 50% de l'interface soit liée à l'os.

L'influence de la composition sur l'indice de bioactivité dans les verres du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ dopés au phosphore est montrée sur la figure suivante (figure 1).

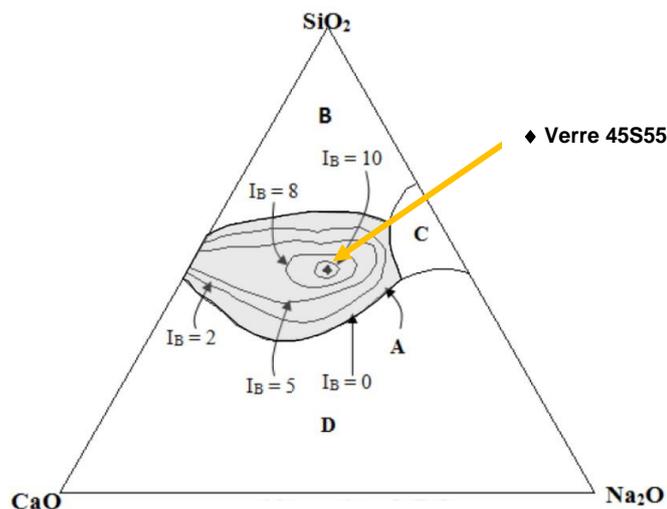


Figure 1 : évolution de l'indice de bioactivité I_B des verres du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ tous dopés avec 6 % massique en P_2O_5 en fonction de la composition selon [Hench et al. 1991].

Dans la zone A, l'indice de bioactivité I_B varie de 2 à 12,5 pour les verres dont leur teneur en silice est comprise entre 40 et 55% en masse. L'indice de bioactivité le plus élevé : 12,5 est obtenu pour le Bioglass®. Cependant, l'introduction d'éléments autres que le calcium et le sodium dans la matrice du verre, provoque de larges modifications de l'indice de bioactivité. A titre d'exemple, [Greenspan et al. 1976] ont montré que l'introduction de 3% d'aluminium supprimait la bioactivité du verre. Les verres situés dans la zone B sont quasi inertes et

donnent lieu à une capsule fibreuse à l'interface implant-tissu. Les verres de la zone C sont totalement résorbés en 10-30 jours dans le corps humain. La région D correspond à des compositions qui ne permettent pas la formation de verre. A noter qu'il existe d'autres indices de bioactivité : RN (Reaction Number) d'après [Andersson et al. 1990], et ISA (Index of Surface Activity) d'après [Brink et al. 1997], ces deux indices étant calculés à partir des compositions massiques des verres.

Durant cette période, de manière générale les études reliaient la bioactivité à une composition de verre, plus exactement à un taux de silice ou elles concernaient l'influence du taux de phosphore sur la structure [Lockyer et al. 1995bis], [Elgayar et al. 2005]. D'autres auteurs ont étudié les relations mais entre structure et propriétés physico-chimiques [Doweidar 2009], [O'Donnell et al. 2008]. Par contre peu de travaux montraient des relations directes de la bioactivité avec la structure des verres. Cela a été mon objectif essentiel pour ce thème de recherche. Ainsi je me suis focalisée essentiellement sur l'influence du phosphore sur la structure des verres par RMN mais aussi son impact sur la bioactivité pour définir son rôle exact dans ces bioverres.

I.3. Choix, synthèse, et analyse structurale par RMN du ^{29}Si et du ^{31}P des bioverres dopés au phosphore

I.3.1. Choix des verres

Afin de mieux évaluer le rôle du phosphore sur la bioactivité, les verres choisis pour le dopage possèdent des bioactivités différentes, et ont été étudiés auparavant dans la thèse d'I. Lebecq [Lebecq 2002] (verres non dopés au phosphore) C1, C2, B5 et B3. Ce sont des verres qui se situent dans la zone A (cf figure 1), c'est-à-dire des verres bioactifs. Les compositions molaires nominales chimiques des verres sont les suivantes : B5 = $55\text{SiO}_2\text{-}22,5\text{CaO-}22,5\text{Na}_2\text{O}$, B3 = $47\text{SiO}_2\text{-}26,5\text{CaO-}26,5\text{Na}_2\text{O}$, C2 = $45\text{SiO}_2\text{-}23,5\text{CaO-}31,5\text{Na}_2\text{O}$ et C1 = $42\text{SiO}_2\text{-}23,5\text{CaO-}34,5\text{Na}_2\text{O}$.

- Les verres C2 et C1 présentent des temps rapides d'apparition de la couche d'hydroxyapatite carbonatée (HAC), respectivement de 12 et de 22 heures.

- Le verre B5 (bioactif en 2,5 jours d'immersion dans le SBF) est un verre de bioactivité moyenne.

- Le verre B3, bioactif en 4 jours, est un verre de moins bonne bioactivité.

Chaque verre (B5, B3, C2 et C1) a été dopé au phosphore avec différents teneurs, tout en conservant pour chaque série de verre un ratio $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ constant, les noms de ces verres deviennent : PZB5, PZB3, PZC2 et PZC1 (Z est le % molaire P_2O_5). Les compositions sont reportées dans le tableau 1.

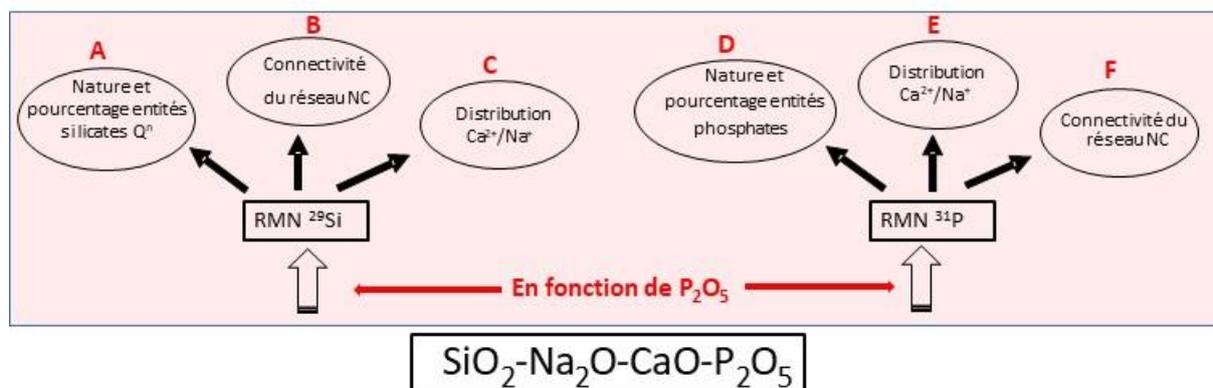
Verre	Composition molaire %			
	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
B5	55.00	22.50	22.50	0
P1B5	54.45	22.27	22.28	1
P2B5	53.9	22.05	22.05	2
P3B5	53.36	21.82	21.82	3
P4B5	52.8	21.60	21.60	4
P5B5	52.26	21.37	21.37	5
B3	47.00	26.50	26.50	0
P1B3	46.54	26.23	26.23	1
P2B3	46.06	25.97	25.97	2
P3B3	45.6	25.70	25.70	3
P4B3	45.12	25.44	25.44	4
P5B3	44.66	25.17	25.17	5
P6B3	44.18	24.91	24.91	6
C2	45.00	23.50	34.50	0
P1C2	44.55	23,26	31.15	1
P3C2	43.65	22.79	31.18	3
P5C2	42.75	22.32	29.92	5
C1	42.00	23.50	34.50	0
P1C1	41.59	23.26	34.15	1
P2C1	41.16	23.03	33.81	2
P3C1	40.75	22.79	33.46	3
P4C1	40.32	22.56	33.12	4

Tableau 1 : compositions molaires nominales des bioverres.

1.3.2. Synthèse des bioverres

Les verres ont été obtenus par fusion directe des réactifs suivants SiO₂, CaCO₃, Na₂CO₃ et (NaPO₃)_n à 1400°C avec un traitement thermique auparavant à 950°C durant 5 heures, puis coulés à l'air à température ambiante, pour être ensuite recuits.

Le schéma ci-dessous résume les différentes étapes de l'étude structurale de ces verres par RMN, chaque étape est représentée par une lettre A, B, C ...



1.3.3. Analyse structurale des verres par RMN du ^{29}Si

Nature et pourcentage des entités silicates Q^n (Partie A)

La figure 2 montre les spectres RMN du ^{29}Si des verres bioactifs des différentes séries. L'absence de liaison de pic entre -33 et -39 ppm indique ainsi l'inexistence de liaison Si-O-P. Le phosphore introduit dans nos verres ne se lie donc pas au réseau silicaté comme ont pu l'observer aussi d'autres auteurs [Lockyer et al. 1995] et [Grussaute et al. 1995].

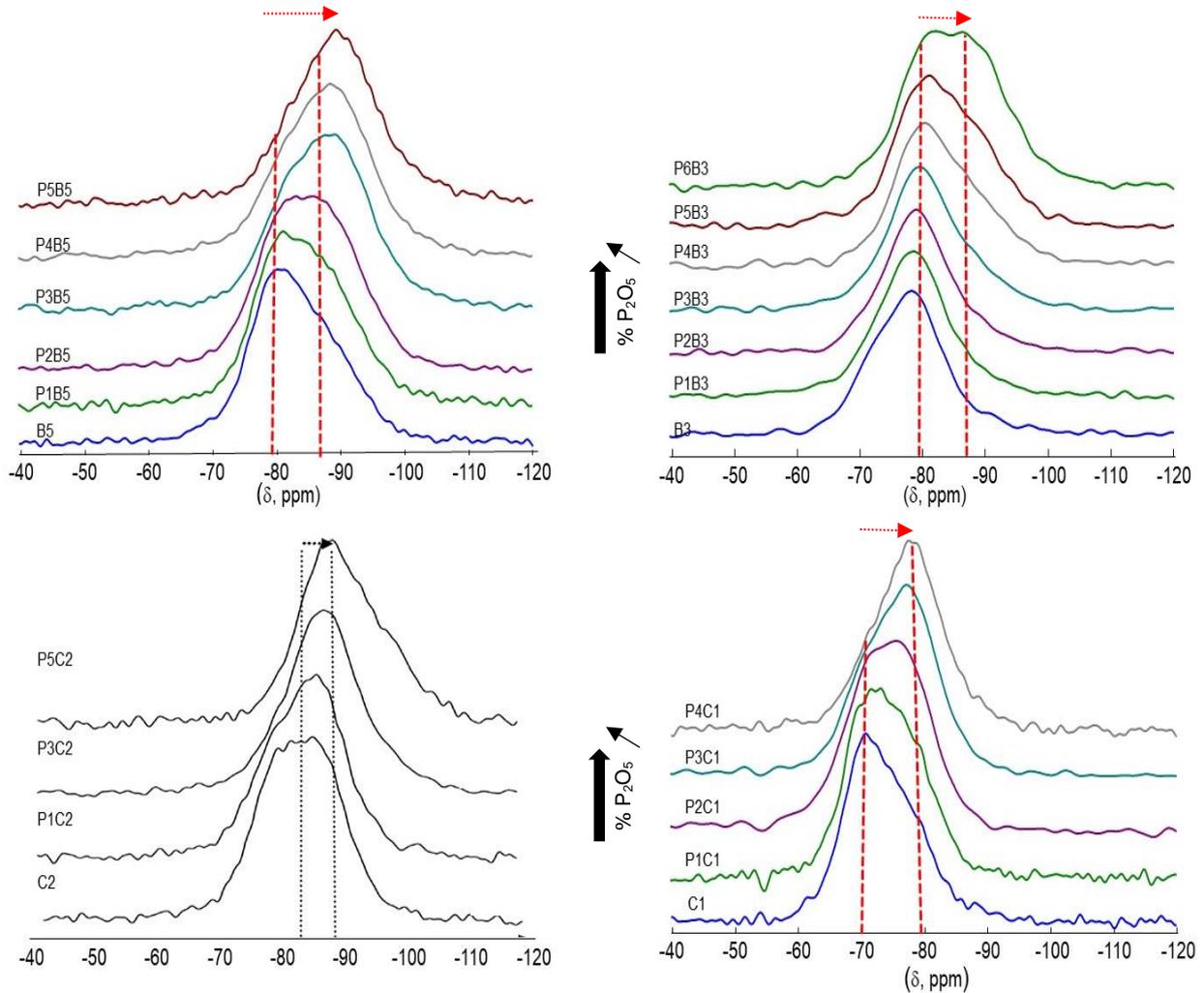


Figure 2 : spectres RMN MAS ^{29}Si (9,4 T) des différentes séries de verre.

L'ajout de P_2O_5 dans les quatre séries de verre entraîne une modification structurale notable du réseau silicate. La décomposition des spectres (figure 3) montre que ces verres sont des systèmes très dépolymérisés et complexes.

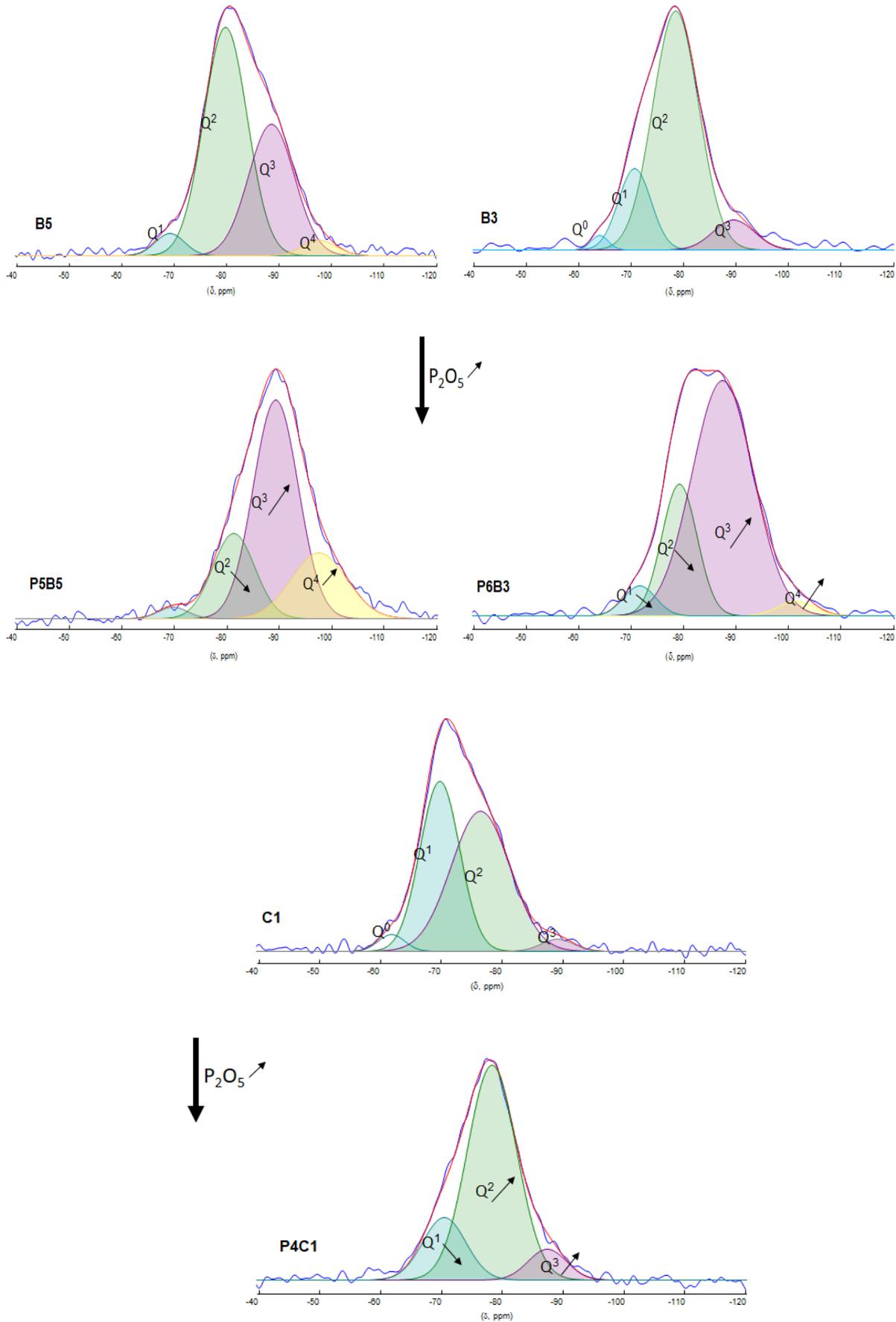


Figure 3 : décompositions des spectres RMN-MAS- ^{29}Si (9,4 T) des différentes séries de verre - Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

En effet, ces verres sont constitués de plusieurs entités silicates Q^n (Q^n : entité tétraédrique SiO_4 liée à n liaisons Si-O-Si avec n allant de 0 à 4) qui assurent toutefois leur cohésion. Les déplacements chimiques et les pourcentages de toutes les entités silicates sont reportés dans le tableau 2.

Verre	δ isotrope (ppm)					% Pourcentage relatif					NBO/T	NC
	Q_{Si^0} ± 1	Q_{Si^1} $\pm 0,5$	Q_{Si^2} $\pm 0,5$	Q_{Si^3} $\pm 0,5$	Q_{Si^4} ± 1	Q_{Si^0} ± 3	Q_{Si^1} ± 3	Q_{Si^2} ± 5	Q_{Si^3} ± 5	Q_{Si^4} ± 3		
B5		-69	-80	-88	-100		3	55	39	3	1,58	2,42
P1B5		-69	-79	-88	-100		2	46	48	4	1,46	2,54
P2B5		-69	-80	-89	-100		2	42	55	1	1,45	2,55
P3B5		-71	-83	-90	-99		2	43	45	10	1,37	2,63
P4B5		-70	-80	-89	-101		3	22	69	6	1,22	2,78
P5B5*			-84	-90	-102			28	62	10	1,18	2,82
B3	-64	-70	-78	-90		2	16	74	7		2,11	1,89
P1B3	-62	-70	-79	-89		5	9	75	11		2,03	1,97
P2B3		-70	-79	-89	-99		6	77	16	1	1,88	2,12
P3B3		-70	-79	-89	-99		7	65	27	1	1,78	2,22
P4B3		-70	-79	-88	-99		3	53	41	3	1,56	2,44
P5B3		-69	-79	-87	-99		4	42	51	3	1,47	2,53
P6B3*		-70	-79	-88	-103		2	28	68	2	1,30	2,7
C2	-62	-71	-78	-86		5	38	53	4		2,44	1,56
P1C2	-63	-71	-78	-87		5	25	60	10		2,35	1,65
P3C2	-64	-72	-79	-87		3	16	63	18		2,05	1,95
P5C2		-70	-80	-88	-97		4	64	29	3	1,69	2,31
C1	-63	-70	-77	-87		5	52	38	5		2,57	1,43
P1C1	-62	-70	-77	-89		2	47	50	1		2,50	1,5
P2C1	-62	-70	-77	-87		3	37	58	2		2,41	1,59
P3C1	-61	-71	-78	-85		2	34	56	8		2,30	1,7
P4C1*		-72	-79	-86			29	60	11		2,18	1,82

Tableau 2 : déplacements chimiques et pourcentages des entités silicates Q^n et NBO/T calculés à partir de l'équation 1 page 34. * : présence d'une faible opalescence.

Pour les séries PZB5 et PZB3, les entités silicates majoritaires sont Q^2 et Q^3 , et elles sont associées aux cations modificateurs Ca^{2+} et Na^+ . Lorsque le taux de phosphore augmente, il se forme de plus en plus de Q^3 et de moins en moins de Q^2 , traduisant ainsi une polymérisation du réseau silicate. Pour des faibles taux de phosphore, les verres des séries PZC1 et PZC2 sont composés essentiellement d'entités Q^1 et Q^2 . Pour des taux importants en phosphore et pour les verres PZC1, les entités Q^2 augmentent, quant aux verres PZC2, la quantité de Q^1 diminue de manière importante à l'opposé de Q^3 . Dans toutes les séries, l'ajout de P_2O_5 dans ces verres entraîne une diminution du pourcentage de l'entité Q^n ayant le « n » le plus petit, en faveur de l'entité Q^n correspondant au « n » supérieur. Ainsi le réseau silicate se condense par ajout de phosphore dans ces verres.

Connectivité du réseau (NC) (Partie B)

Pour confirmer effectivement que le réseau se condense par l'ajout de P₂O₅ dans les verres, nous avons d'abord calculé le rapport NBO/T (NBO : oxygène non pontant, T : tétraèdre SiO₄) en utilisant les données de la RMN du ²⁹Si (tableau 2) grâce à l'équation 1. L'état de polymérisation de ces bioverres est déterminé à partir des proportions des entités silicates constitutives du réseau, obtenues par la décomposition des spectres RMN du ²⁹Si.

$$\text{NBO/T}_{(29\text{Si NMR})} = [\sum (\%Q^n_{\text{Si}})_{\text{NMR}} * (\text{NBO/T})_n] / 100 \quad (\text{éq. 1})$$

avec (NBO/T)=4 pour Q⁰_{Si}, (NBO/T)=3 pour Q¹_{Si}, (NBO/T)=2 pour Q²_{Si}, (NBO/T)=1 pour Q³_{Si} et (NBO/T)=0 pour Q⁴_{Si}.

On détermine ainsi la connectivité du réseau (NC) à partir de NBO/T en effectuant ce calcul :

$$\text{NC} = \text{BO/T} = 4 - \text{NBO/T}.$$

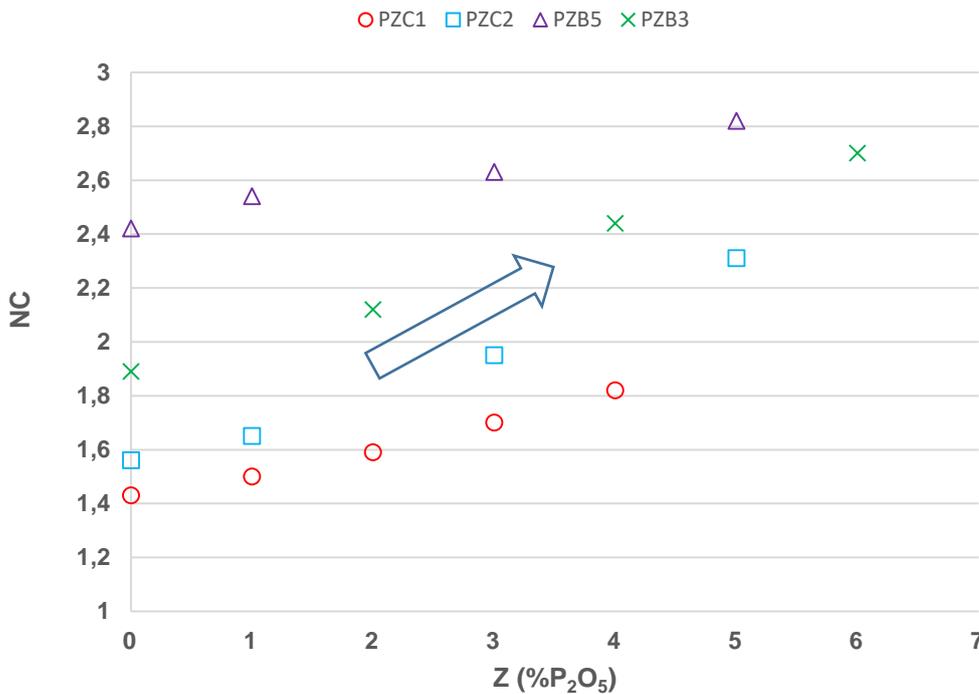


Figure 4 : évolution de la connectivité (NC) du réseau silicate en fonction du taux de P₂O₅ des quatre séries de verre.

D'après la figure 4, pour chaque série de verres, la valeur de NC donc la connectivité augmente avec le taux P₂O₅, traduisant ainsi une fois de plus, une polymérisation du réseau silicate.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'environnement chimique de ces entités silicates Qⁿ présentes dans le réseau, afin de déterminer si elles s'associaient préférentiellement aux ions calcium ou aux ions sodium, ou aux deux.

Distribution $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ - Environnement chimique des entités silicates Q^n (Partie C)

Pour étudier leur environnement, les valeurs de déplacement chimique de chaque entité silicate ont été comparées aux données de la bibliographie : les lignes horizontales rouge représentées en pointillés sur la figure 5 représentent les valeurs de δ de Q^n dans des verres binaires $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ avec des taux de silice proches de nos verres. Pour chaque série, nous avons ainsi représenté l'évolution des déplacements chimiques de chaque entité Q^n , obtenue par la décomposition de nos spectres, en fonction du taux de phosphore introduit dans les verres (figure 5).

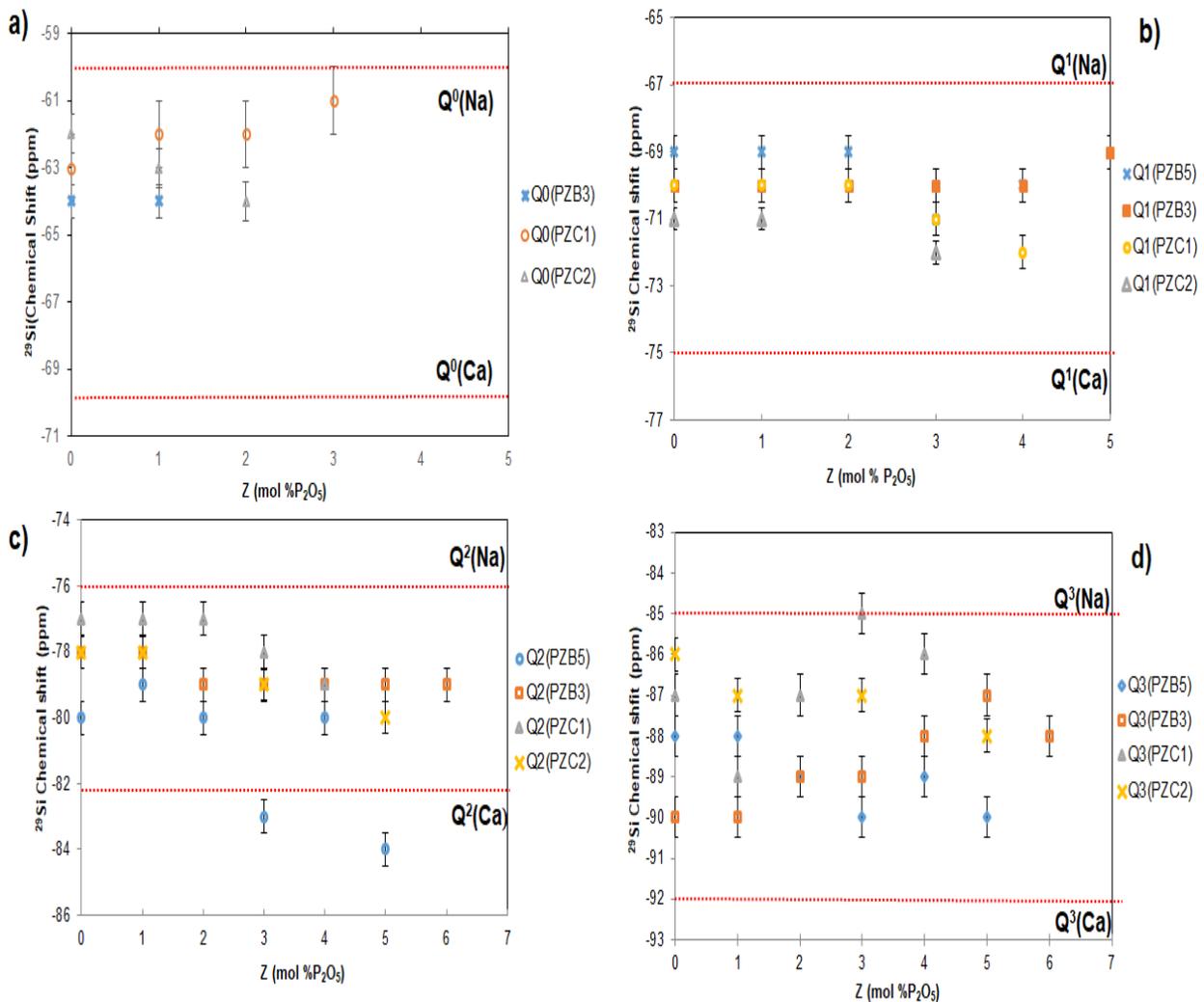


Figure 5 : évolution des déplacements chimiques du Si des entités silicates Q^n
 a) Q^0 b) Q^1 , c) Q^2 et d) Q^3 en fonction du taux de P_2O_5 – Les droites horizontales en pointillés rouge représentent pour chaque Q^n les valeurs limites de ces entités en considérant les systèmes vitreux binaires correspondants : $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $Q^0(\text{Ca})=-70$ ppm [Lockyer et al. 1995 bis], [Hayashi et al. 1994], $Q^1(\text{Ca})=-75$ ppm [Grimmer et al. 1984], $Q^0(\text{Na})=-60$ ppm $Q^1(\text{Na})=-67$ ppm et $Q^2(\text{Na})=-76$ ppm et $Q^3(\text{Na})=-85$ ppm [Maekawa et al. 1991], $Q^2(\text{Ca})=-82,6$ ppm et $Q^3(\text{Ca})=-91,8$ ppm [Schneider et al. 2003].

Pour toutes les séries des verres, les déplacements chimiques des entités silicates sont situés entre ceux des $Q^n(\text{Ca})$ et des $Q^n(\text{Na})$ pour $n = 1, 2$ et 3 . Ces entités ont donc des environnements chimiques mixtes en calcium et en sodium. L'évolution des déplacements chimiques des entités silicates constatée suite à l'ajout de phosphore, signifie alors que leur environnement chimique est modifié. Pour certains verres, les déplacements chimiques des entités Q^0 sont proches d'un $Q^0(\text{Na})$ indiquant ainsi la présence d'orthosilicate de sodium (Na_2SiO_4). Quant aux entités Q^4 (tableau 2), nos valeurs de déplacements chimiques (-97 à -103 ppm) tendent vers celle de la silice pure, indiquant ainsi dans nos verres des zones très riches en celle-ci. Toutefois toutes les variations des déplacements chimiques observées n'étant pas linéaires, il est alors délicat d'affirmer l'existence d'une préférence des cations Na^+ et Ca^{2+} à s'associer à un type d'entité Q^n lorsque le pourcentage de phosphore augmente. La seule affirmation possible est que les entités silicates majoritaires constitutives du réseau silicate des séries PZB5, PZB3, PZC2 et PZC1 ont donc des environnements mixtes en Ca^{2+} et Na^+ avec toutefois une modification de leur environnement chimique lorsqu'on augmente le taux de phosphore. En revanche pour [Lockyer et al. 1995 bis] et pour [Elgayar et al. 2005], ces auteurs ont observé une affinité des Q^3 avec Na^+ et des Q^2 avec Ca^{2+} mais en faisant varier leur taux de calcium dans leur verre. Récemment, [Mathew et al. 2015] ont montré dans ces mêmes systèmes que la distribution des ions Na^+ et Ca^{2+} vis-à-vis des entités silicates était statistique à l'exception des Q^3 et Q^1 qui manifestent une très légère préférence pour Na^+ et Ca^{2+} , respectivement. Ces faibles préférences sont essentiellement indépendantes des teneurs en Si et en P du verre, elles sont principalement en corrélation avec la quantité totale de modificateurs de réseau. En outre à mesure que cette dernière augmente, la distribution Na/Ca vis-à-vis des entités Q^1 et Q^2 associés plutôt avec Ca^{2+} tend à devenir une distribution aléatoire, tandis que la tendance des Q^3 à s'associer avec Na^+ est renforcée. Ces constatations font suite à des expériences de RMN avec la séquence REDOR (Rotational Echo Double Resonance) : $^{23}\text{Na}\{^{29}\text{Si}\}$, et REAPDOR (Rotational Echo Adiabatic Passage Double Resonance) $^{29}\text{Si}\{^{23}\text{Na}\}$, et par simulation dynamique moléculaire (MD).

1.3.4. Analyses structurales par RMN MAS du ^{31}P

Nature et pourcentage des entités phosphates (Partie D)

Selon les séries, le déplacement chimique global évolue de manière différente en fonction du taux de phosphore (figure 6). Pour les verres des séries PZB5 et PZB3, le déplacement chimique diminue légèrement avec le taux de P_2O_5 . Quant aux verres PZC2 et PZC1, le déplacement chimique n'évolue pratiquement pas.

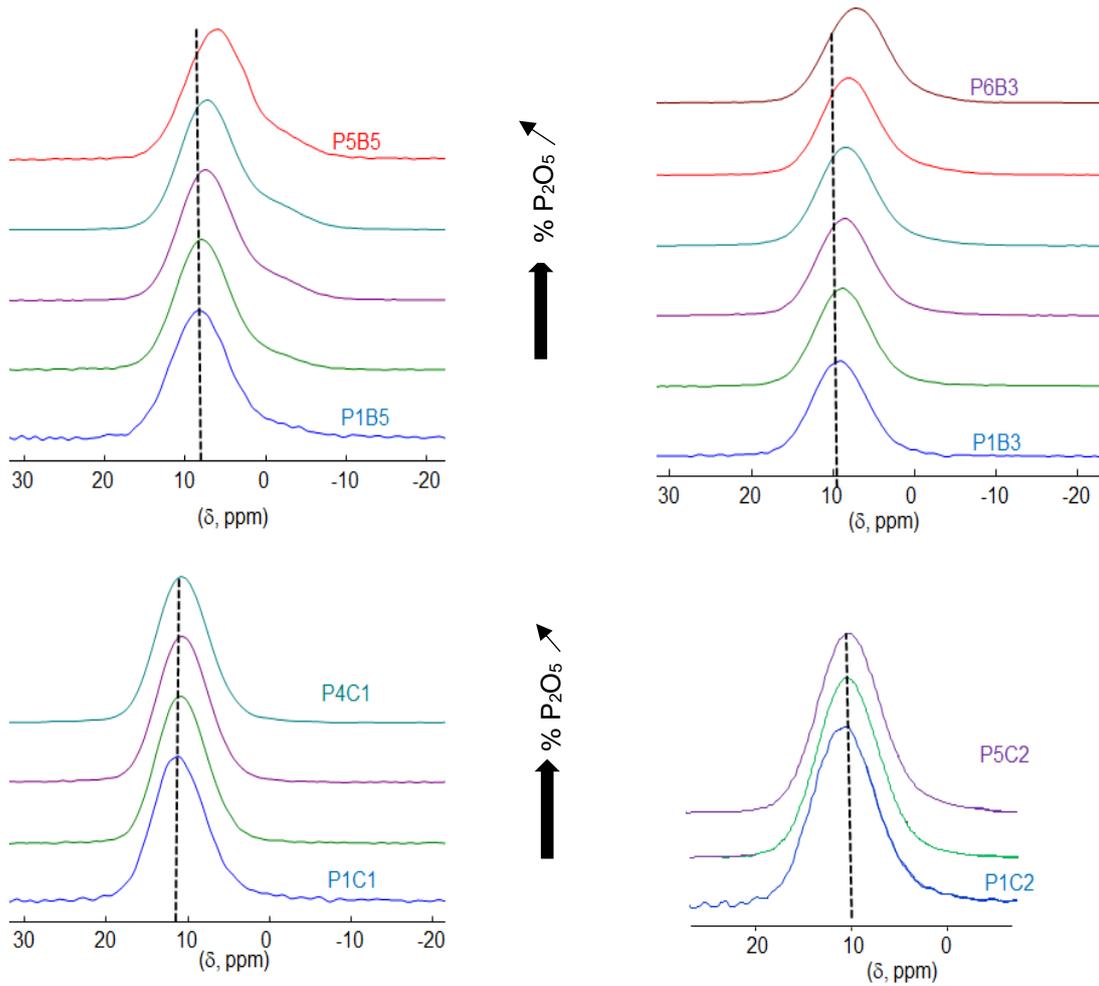


Figure 6 : spectres RMN MAS ^{31}P des verres PZB5, PZB3, PZC2 et PZC1 (9,4 T).

En décomposant les spectres (figure 7) et au vu des valeurs de déplacement chimiques des différentes composantes (tableau 3), le phosphore introduit dans ces bioverres se présente majoritairement sous la forme de complexes orthophosphates [Lockyer et al. 1995 bis] ayant un environnement mixte en calcium et sodium, accompagnés ou non, de la présence minoritaire de complexes pyrophosphates mixtes (calcium et sodium).

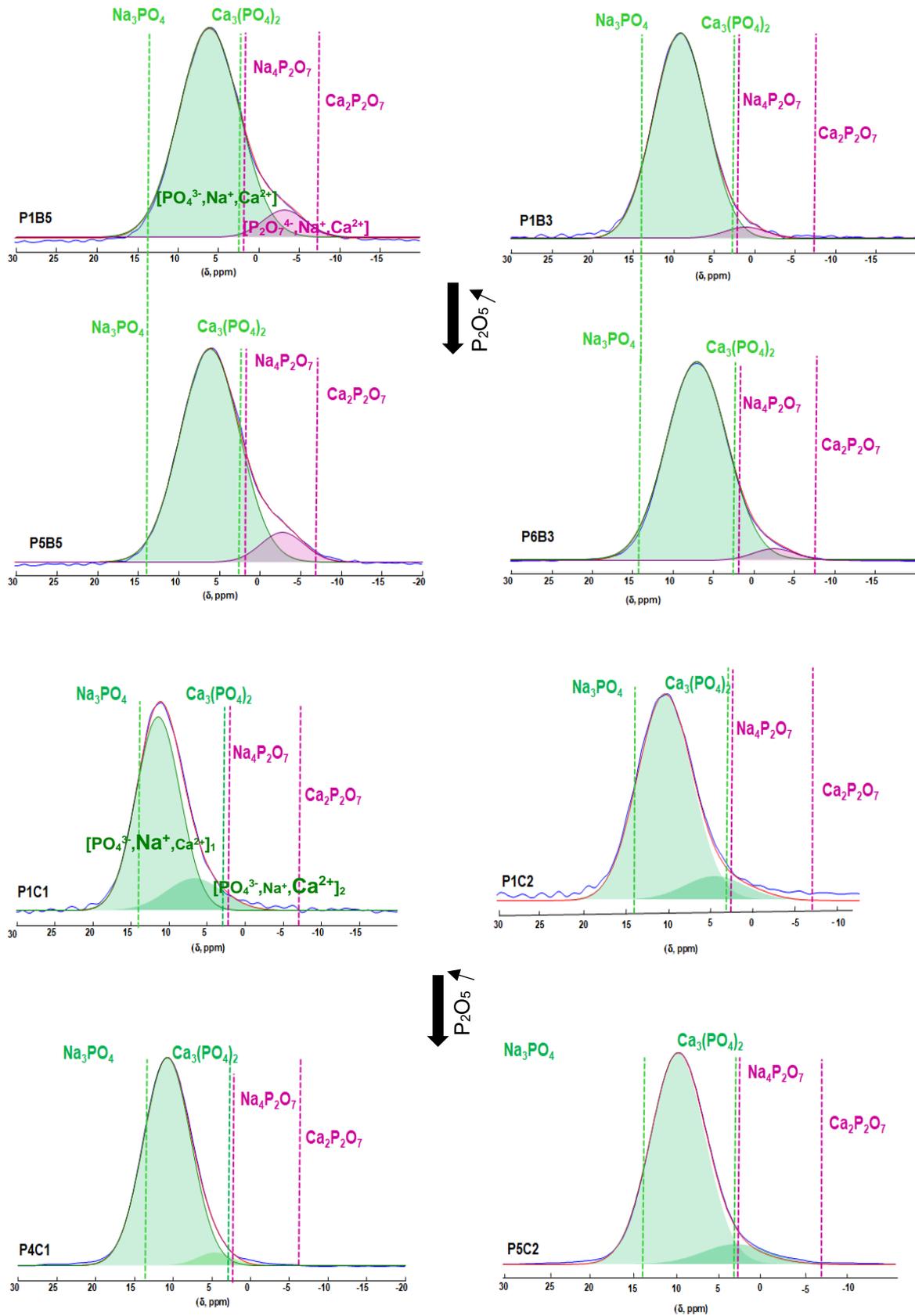


Figure 7 : décompositions des spectres RMN MAS ^{31}P des différentes séries de verres PZB5, PZB3, PZC2 et PZC1, les lignes verticales en pointillées correspondent aux déplacements chimiques des composés cristallisés $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\delta = 2,4$ ppm [Grimmer et al. 1984], Na_3PO_4 ; $\delta = 14,1$ ppm [Cody et al. 2001], $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\delta = -7$ ppm [Grimmer 1992] et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\delta = 2$ ppm [Cody et al. 2001] - Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

Les verres des séries PZB5 et PZB3, contenant entre 47 et 55 % molaires de SiO_2 contiennent majoritairement des complexes orthophosphates mixtes : $[\text{PO}_4^{3-}; \text{Na}^+; \text{Ca}^{2+}]$, et minoritairement des complexes pyrophosphates mixtes : $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}; \text{Na}^+; \text{Ca}^{2+}]$. Quant aux verres des séries PZC1 et PZC2 contenant respectivement 42 et 45 % de SiO_2 , ils sont composés de deux complexes différents d'orthophosphates mixtes : les uns enrichis en sodium nommés $[\text{PO}_4^{3-}; \text{Na}^+; \text{Ca}^{2+}]_1$ et les autres en calcium nommés $[\text{PO}_4^{3-}; \text{Na}^+; \text{Ca}^{2+}]_2$ indiquant probablement un début de séparation de phase.

Verre	δ (ppm)		Pourcentage (%)		NBO/T ^{31}P RMN
	$[\text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]$ ($\pm 0,5$)	$[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]$ (± 1)	$[\text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]$ (± 1)	$[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]$ (± 3)	
P1B5	8,2	-0.9	91	9	1,45
P2B5	7,9	-0.2	89	11	1,26
P3B5	7,5	-0.5	84	16	1,21
P4B5	7,4	-0.7	83	17	1,18
P5B5	6,1	-2.8	91	9	1,08
P1B3	9,2	2,2	97	3	2,22
P2B3	8,9	1	96	4	1,65
P3B3	8,6	0,4	95	5	1,80
P4B3	8,4	0,8	93	7	1,76
P5B3	8,1	0,3	92	8	1,50
P6B3	7,1	-2	95	5	1,28
	$[\text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]_1$ ($\pm 0,5$)	$[\text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]_2$ (± 1)	$[\text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]_1$ (± 1)	$[\text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}]_2$ (± 3)	
P1C2	10,9	6,3	82	18	2,32
P3C2	10,2	5,5	89	11	2,05
P5C2	9,8	3,3	92	8	1,76
P1C1	11,5	6,9	81	19	2,83
P2C1	11,2	6,7	87	13	2,25
P3C1	10,8	5,5	94	6	2,30
P4C1	10,8	5,5	93	7	2,02

Tableau 3 : déplacements chimiques et pourcentages des entités phosphates, et valeurs de NBO/T calculées selon l'équation 2 page 41 en fonction de P_2O_5 .

[Dupree et al. 1988] ont constaté que P_2O_5 , ajouté dans des verres $2\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, ne s'organise que sous forme orthophosphate, quel que soit le taux de phosphore introduit. Par contre, lorsqu'il est ajouté dans des verres $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $2\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, le pourcentage relatif des espèces orthophosphates diminue légèrement alors que celui des pyrophosphates augmente lorsque le taux de P_2O_5 augmente de 1 à 5 % molaire en P_2O_5 . Ces auteurs avancent alors deux hypothèses afin d'expliquer l'apparition de ces entités pyrophosphates :

- soit la structure du verre contenant P_2O_5 montre une tendance à la séparation de phase, alors deux réseaux silicates se forment, l'un riche en silice, l'autre riche en entités phosphates.

- soit il existe un encombrement stérique, moteur de la nature des entités phosphates formées. En effet, lorsque le rayon du cation R augmente ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$), les entités orthophosphates deviennent moins stables thermiquement.

Deux tendances différentes (tableau 3) sont observées selon la série de verres : pour des verres riches en SiO_2 (plus de 47% : PZB5 et PZB3), le pourcentage d'orthophosphate diminue avec le taux de phosphore (sauf pour P5B5 et P6B3), et pour les verres moins riches en silice (PZC2 et PZC1), le taux d'orthophosphate majoritaire augmente.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la distribution des cations vis-à-vis des phosphates.

Répartition des cations Ca^{2+} et Na^+ vis-à-vis des entités phosphates selon le taux de P_2O_5 (Partie E)

Pour cela nous avons tracé le déplacement chimique des entités phosphates majoritaires donc des orthophosphates en fonction du taux de phosphore. D'après la figure 8, pour les quatre séries de verres, les complexes mixtes phosphates s'enrichissent en calcium de manière significative avec le taux de phosphore pour un ratio $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ donné, attestant ainsi de la forte affinité chimique des ions calcium avec les entités phosphates.

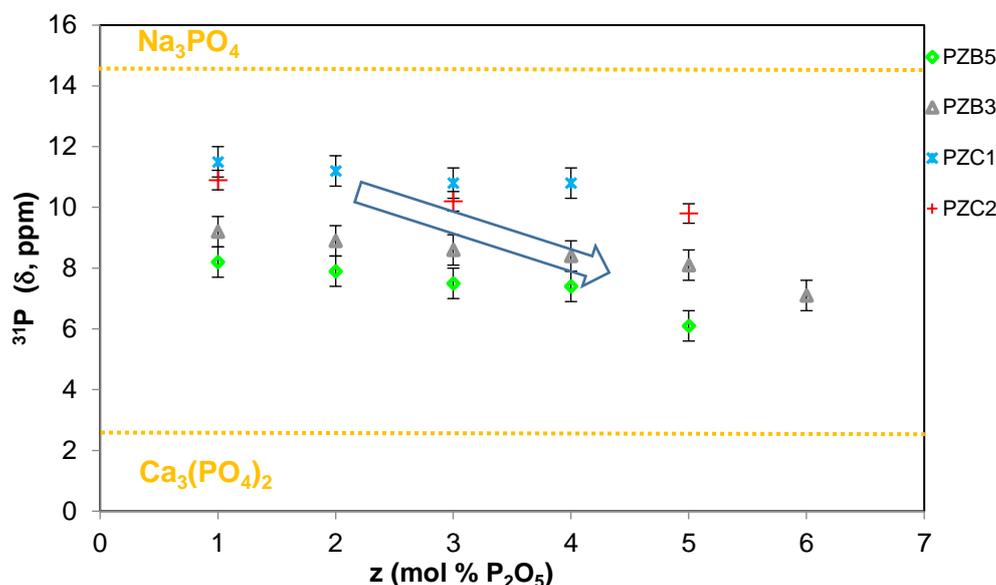


Figure 8 : évolution du déplacement chimique des complexes orthophosphates en fonction du taux de P_2O_5 (les droites en pointillées orange correspondent aux déplacements chimiques des composés cristallisés $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2,4 ppm) et Na_3PO_4 (14,1 ppm).

[Fayon et al. 2013] ont révélé l'existence de zones riches en phosphore dispersées dans un verre SiO_2 - CaO dopé avec 2,6% molaire en P_2O_5 . Ils ont montré en effet la présence d'hétérogénéités chimiques et structurales de taille nanométrique dans ce bioverre mise en évidence pour la première fois par des expériences RMN du ^{31}P en appliquant le spin-counting (comptage des spins voisins du phosphore). Ces hétérogénéités se présentent sous la forme

de clusters composés de cinq et six unités tétraédriques PO_4 associés au calcium et dispersés dans le réseau de silicate polymérique. Et plus récemment en 2020, [Fabian et al. 2020] ont montré aussi dans des verres $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ contenant des taux élevés en P_2O_5 (5% en mole) une inhomogénéité structurale à l'échelle nanométrique par la formation d'amas riches en Ca-P révélée par imagerie à résolution atomique (HR-TEM) (figure 9).

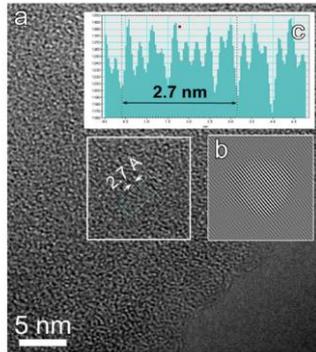


Figure 9 : a) image obtenue par HR-TEM d'un verre de composition molaire $45\text{SiO}_2\text{-}25\text{CaO}\text{-}25\text{Na}_2\text{O}\text{-}5\text{P}_2\text{O}_5$ montrant la présence de domaines nanocristallisés b) Transformée de Fourier inverse de la zone encadrée : nanocristal inséré dans le verre c) périodicité du réseau du nanocristal 2,7 Å d'après [Fabian et al. 2020].

Connectivité du réseau - Addition P_2O_5 sur la structure du réseau silicate (Partie F)

L'état de polymérisation de ces verres a été à nouveau déterminé, mais à partir des données issues de la décomposition des spectres RMN du ^{31}P . Nous avons alors calculé le nombre moyen de NBO par Tétraèdre de SiO_4 , nommé T, par la relation suivante :

$$\left(\frac{\text{NBO}}{\text{T}}\right)_{31\text{P}} = \frac{2((\% \text{CaO} + \% \text{Na}_2\text{O}) - (3m + 2n)\% \text{P}_2\text{O}_5)}{\% \text{SiO}_2} \quad \text{équation 2}$$

Cette équation est valable en considérant que Ca^{2+} et Na^+ sont les cations modificateurs de réseau, c'est-à-dire que 1 NBO est généré par Na^+ , et 2 NBO sont générés par Ca^{2+} . Les valeurs « m » et « n » représentent les fractions des complexes orthophosphates (m) et des complexes pyrophosphates (n). Les valeurs NBO/T sont reportées dans le Tableau 3 page 39.

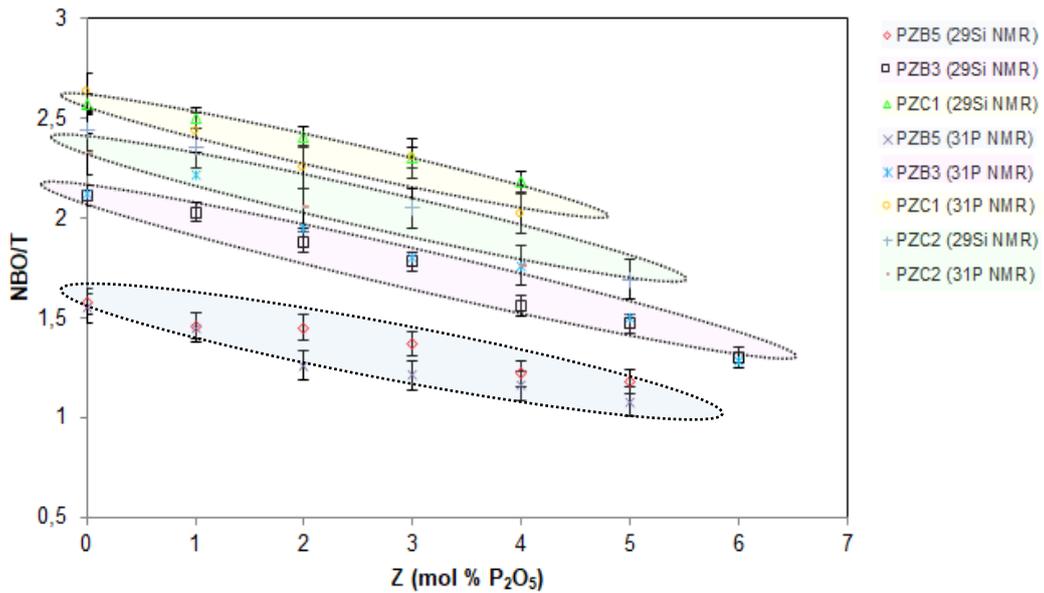


Figure 10 : évolution des valeurs NBO/T déterminées par RMN ^{29}Si et du ^{31}P en fonction de z % P_2O_5 des quatre série de verre.

Pour tous les verres, le rapport NBO/T diminue avec l'ajout de P_2O_5 (figure 10), indiquant une polymérisation du réseau silicate, et confirme une fois de plus le rôle du phosphore dans la structure des verres de silicate. Les valeurs de NBO/T obtenues par RMN du ^{29}Si et celles par RMN du ^{31}P étant assez proches, la détermination des pourcentages des Q^n atteste ainsi notre modèle structural appliqué sur nos bioverres.

Le mécanisme d'insertion du phosphore dans nos bioverres peut alors se décrire de la manière suivante (figure 11) : lorsque le phosphore s'introduit dans les interstices du réseau silicate, il s'associe aux ions Ca^{2+} et Na^+ , et afin d'assurer la neutralité des charges du système, des liaisons Si-O^- se condensent pour former des liaisons Si-O-Si d'où la repolymérisation du réseau silicate.

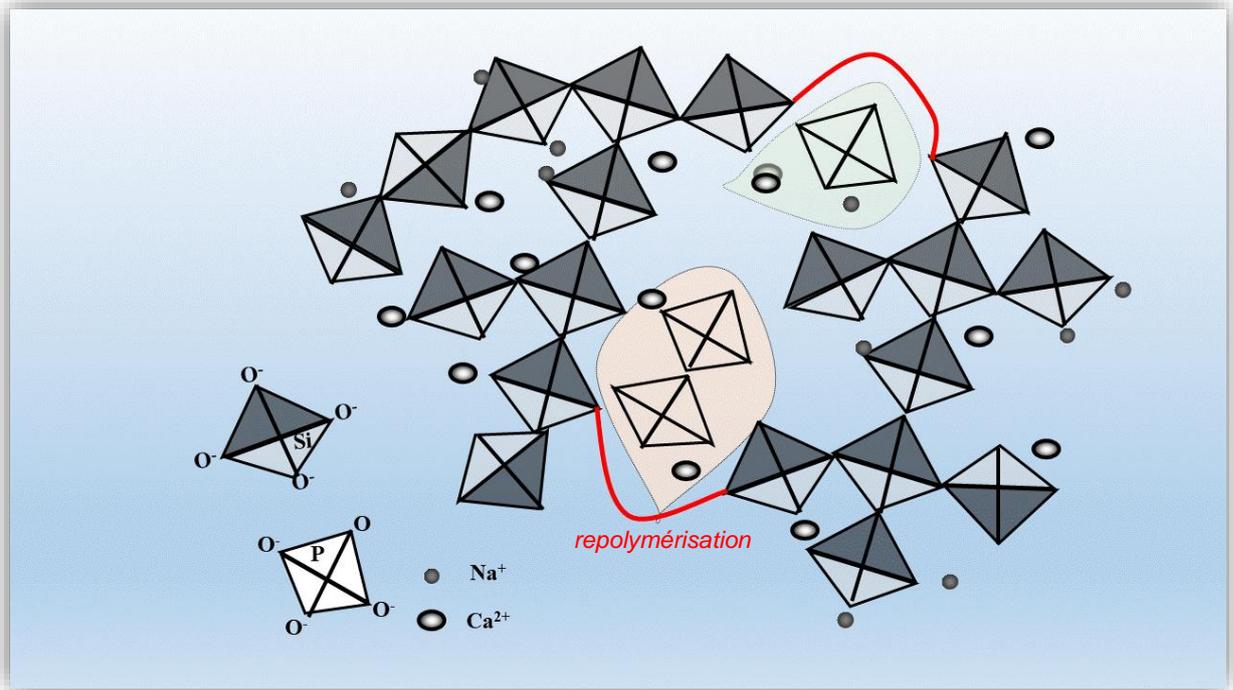


Figure 11 : représentation schématique de l'insertion des complexes phosphates : orthophosphate (vert) et pyrophosphate (orange) dans le réseau silicate.

Cette repolymérisation induite par P_2O_5 a été aussi mise en évidence en étudiant l'évolution de la température de transition vitreuse de ces verres en fonction du taux de phosphore (figure 12).

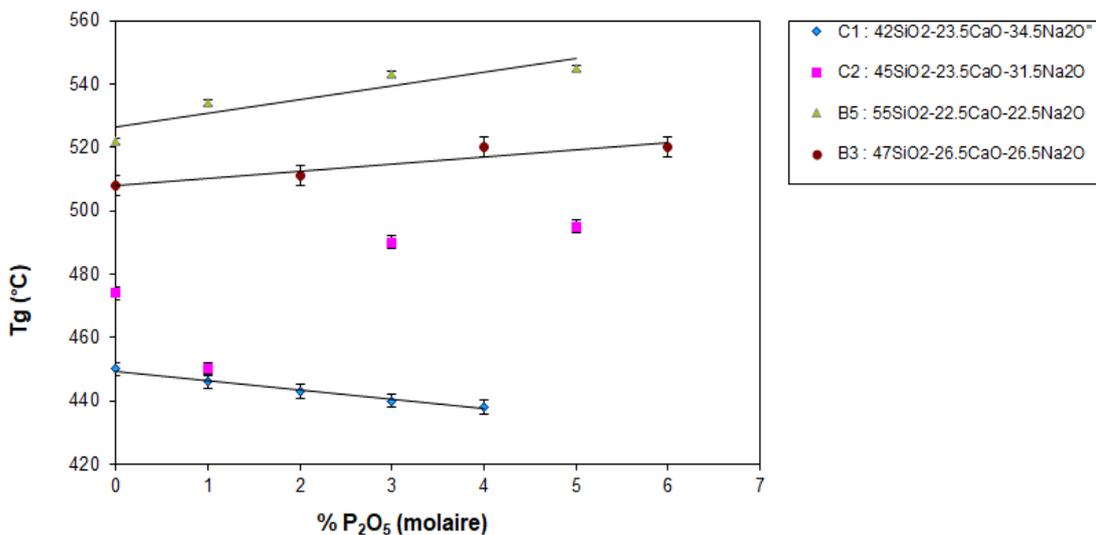


Figure 12 : évolution du T_g en fonction du taux de P_2O_5 dans les séries de verre PZC1, PZC2, PZB5 et PZB3.

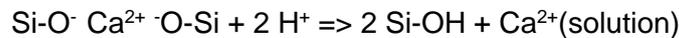
Selon le taux de SiO_2 , nous pouvons observer trois types d'évolution : le T_g qui augmente avec P_2O_5 pour des taux de SiO_2 > à 47%, le T_g qui diminue puis augmente avec P_2O_5 pour les verres avec 45% SiO_2 , et enfin le T_g qui diminue avec le P_2O_5 pour les verres contenant 42% SiO_2 . Ces trois évolutions confirment l'effet antagoniste du phosphore sur la structure silicate :

un effet repolymérisant alors le Tg augmente car la structure du réseau silicate est plus condensée, et un affaiblissement de la structure dû aux complexes phosphates qui diminue le Tg en raison de la plus faible énergie de liaison P-O-Ca²⁺ par rapport à celle de Si-O-Si.

I.4. Influence et rôle du phosphore sur la bioactivité

Suite à l'ajout de phosphore, et afin de comprendre l'influence de ces observations de modifications structurales sur le mécanisme de bioactivité des verres, rappelons les premières étapes de ce mécanisme (figure 13) lorsqu'un bioverre est immergé dans une solution simulant le fluide physiologique humain (SBF, composition chimique reportée en Annexe 1) qui sont :

- la première étape est un échange des ions Na⁺ et Ca²⁺ du verre sain (étape A) avec les ions H⁺ de la solution de SBF selon les réactions suivantes :



Cette étape produit alors des groupements silanols à la surface du verre avec un milieu alcalin environnant la surface de l'échantillon.

- la deuxième étape est la perte de silice du réseau sous la forme de Si(OH)₄, résultant de la rupture des liaisons Si-O inter-tétraèdres et produisant de nouveaux groupements silanols à la surface du verre avec un pH basique. Conjointement, cette étape est accompagnée par le relargage des complexes orthophosphates (majoritaire) et pyrophosphates (étape B).
- la troisième étape consiste en la condensation des groupements silanols des deux étapes précédentes, produisant ainsi une couche riche en silice à la surface du verre appauvrie en cations alcalins et alcalino-terreux à pH alcalin (étape C).

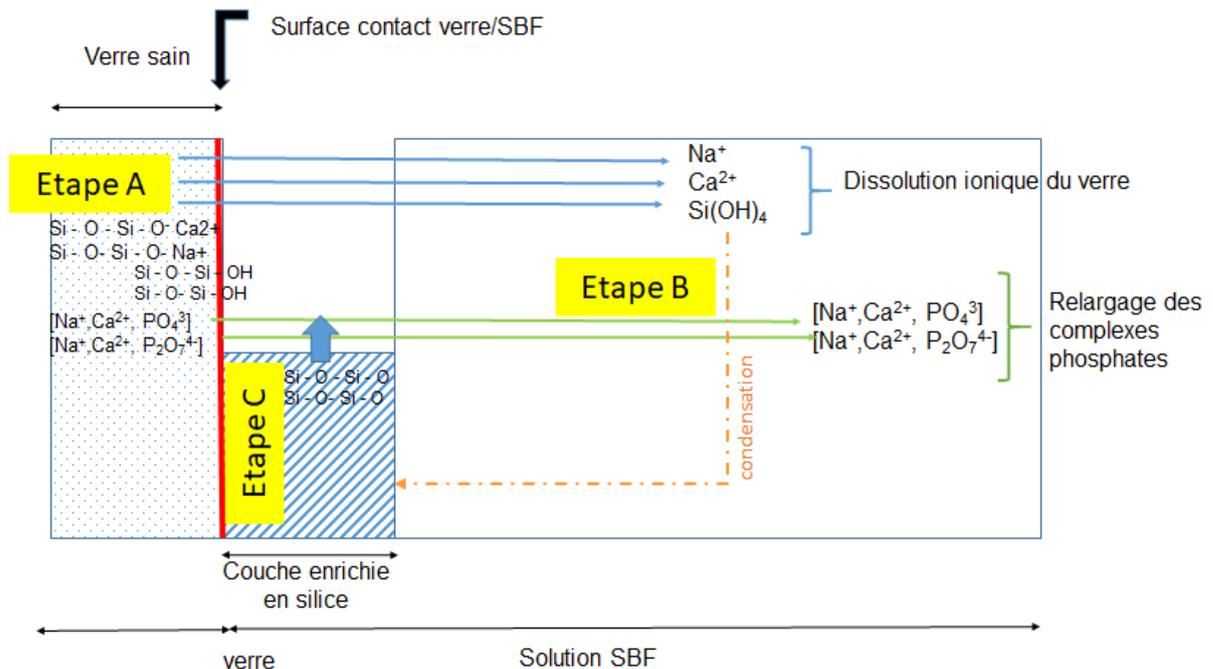


Figure 13 : premières étapes du mécanisme de formation de l'apatite d'un bioverre immergé dans du SBF

- la quatrième étape (figure 14) est la migration des ions phosphates et calcium (étape D), formant ainsi une couche supplémentaire à la surface du verre : une couche de phosphate de calcium amorphe (CaP amorphe) (étape E).
- enfin la dernière étape est la cristallisation de la couche de CaP amorphe en apatite carbonatée (HCA) selon la réaction : (étape F).

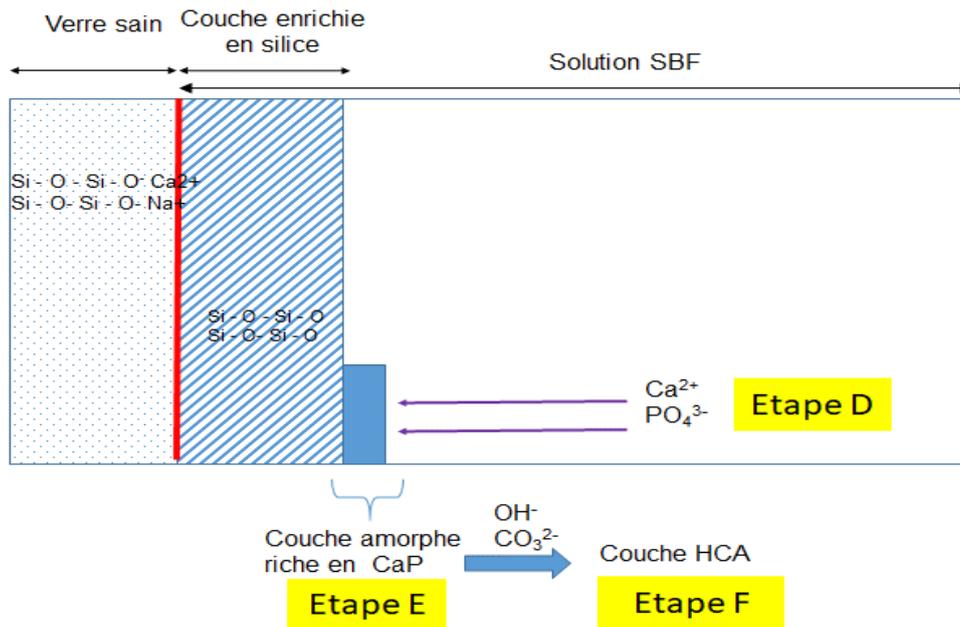
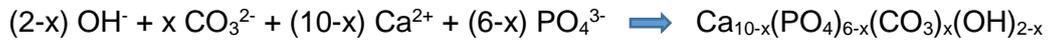


Figure 14 : suite du mécanisme de formation de l'apatite d'un bioverre immergé dans du SBF.

Quels sont alors les impacts de P₂O₅ sur la bioactivité ?

- Les deux premières étapes A et B étant des réactions de dissolution du verre, la condensation du réseau silicate par ajout de P₂O₅ ralentit le mécanisme de bioactivité. Ainsi, l'état de polymérisation (NBO/T) du verre est un premier paramètre à tenir compte pour l'évaluation de la bioactivité. Ci-dessous sont reportés dans le tableau 4 les différents temps de formation de l'apatite développée sur nos bioverres.

Verre	% Pourcentage relatif		% Pourcentage relatif					NBO/T	NBO/T	Temps de formation de l'apatite (HAC)
	[PO ₄ ³⁻]	[P ₂ O ₇ ⁴⁻]	Q _{Si} ⁰ ± 3	Q _{Si} ¹ ± 3	Q _{Si} ² ± 5	Q _{Si} ³ ± 5	Q _{Si} ⁴ ± 3	²⁹ Si RMN	³¹ P RMN	
B5				3	55	39	3	1,58		2,5 jours
P1B5	91	9		2	46	48	4	1,46	1,45	2 jours
P2B5	89	11		2	42	55	1	1,45	1,26	
P3B5	84	16		2	43	45	10	1,37	1,21	3 jours
P4B5	83	17		3	22	69	6	1,22	1,18	
P5B5*	91	9			28	62	10	1,18	1,08	2 jours
B3			2	16	74	7		2,11		4 jours
P1B3	97	3	5	9	75	11		2,03	2,22	
P2B3	96	4		6	77	16	1	1,88	1,65	14 heures
P3B3	95	5		7	65	27	1	1,78	1,80	
P4B3	93	7		3	53	41	3	1,56	1,76	10 heures
P5B3	92	8		4	42	51	3	1,47	1,50	
P6B3*	95	5		2	28	68	2	1,30	1,28	6 heures
	[PO ₄ ³⁻] ₁	[PO ₄ ³⁻] ₂								
C2			5	38	53	4		2,44		12 heures
P1C2	82	18	5	25	60	10		2,35	2,32	2 jours
P3C2	89	11	3	16	63	18		2,05	2,05	14 heures
P5C2	92	8		4	64	29	3	1,69	1,76	14 heures
C1			5	52	38	5		2,57		22 heures
P1C1	81	19	2	47	50	1		2,50	2,83	10 heures
P2C1	87	13	3	37	58	2		2,41	2,25	12 heures
P3C1	94	6	2	34	56	8		2,30	2,3	16 heures
P4C1*	93	7		29	60	11		2,18	2,02	16 heures

Tableau 4 : temps de formation de l'apatite d'après I. Lebecq. Valeurs NBO/T, pourcentages des entités silicates et phosphates des différentes séries de verre issues de la thèse A. Pardini.

* : présence d'une faible opalescence

D'après le tableau 4, les temps d'apparition de la couche d'HAC les plus longs (2,5 ou 2 jours pour les verres B5 et P1B5) correspondent aux structures dont les espèces majoritaires sont Q² et Q³, c'est-à-dire aux systèmes les plus condensés, dont les valeurs NBO/T (RMN ³¹P) sont les plus faibles de 1,08 à 1,45. A l'opposé, les temps les plus faibles (10 heures ou 14 heures pour les verres P1C1 et P3C2 respectivement), correspondent à des verres très dépolymérisés contenant majoritairement les entités silicates Q¹ et Q², avec des valeurs élevées de NBO/T allant de 1,76 à 2,83.

➤ La présence des complexes orthophosphates accélèrent aussi la formation de l'apatite puisque lorsqu'ils sont relargués avec les ions Ca²⁺ et Na⁺ dans le SBF (étape B) à l'inverse des pyrophosphates selon [Tilocca et al. 2007], il se produit alors une sursaturation de la solution à la surface du verre qui va favoriser ainsi la formation de l'apatite. En effet, pour la série de verres PZC1, le temps d'apparition de la couche d'HAC passe de 22 h (C1) à 16 heures (P4C1). Pour la série de verres PZB3, ce temps passe de 4 jours (B3) à 6 heures (P6B3). En ce qui concerne la série PZB5, le temps d'apparition de la couche d'HAC est de 2,5 jours pour les verres ayant un taux faible de P₂O₅, et de 2 jours pour le verre P5B5. Quant

aux verres PZC2, l'ajout de phosphore augmente le temps de formation de HAC pour ensuite rediminuer. La bioactivité dépend alors de la quantité de ces complexes orthophosphates, qui est un deuxième paramètre à tenir compte.

D'une manière générale, et pour une composition donnée, l'introduction de phosphore dans ces verres entraîne une diminution du temps d'apparition de la couche d'HAC, avec des effets plus ou moins importants grâce à la présence de ces complexes orthophosphates. La bioactivité ne suit pas une loi monotone en fonction du phosphore car au-delà d'une certaine concentration (> 3 %), l'effet « repolymérisant » l'emporte sur l'effet « accélérateur » et « activateur » des complexes orthophosphates sur la formation de l'apatite, et donc la bioactivité diminue légèrement.

La figure 15 ci-dessous relie les deux paramètres intervenant dans le mécanisme de bioactivité : le NBO/T et le % P_2O_5 avec le temps de formation de l'apatite des quatre séries de verre.

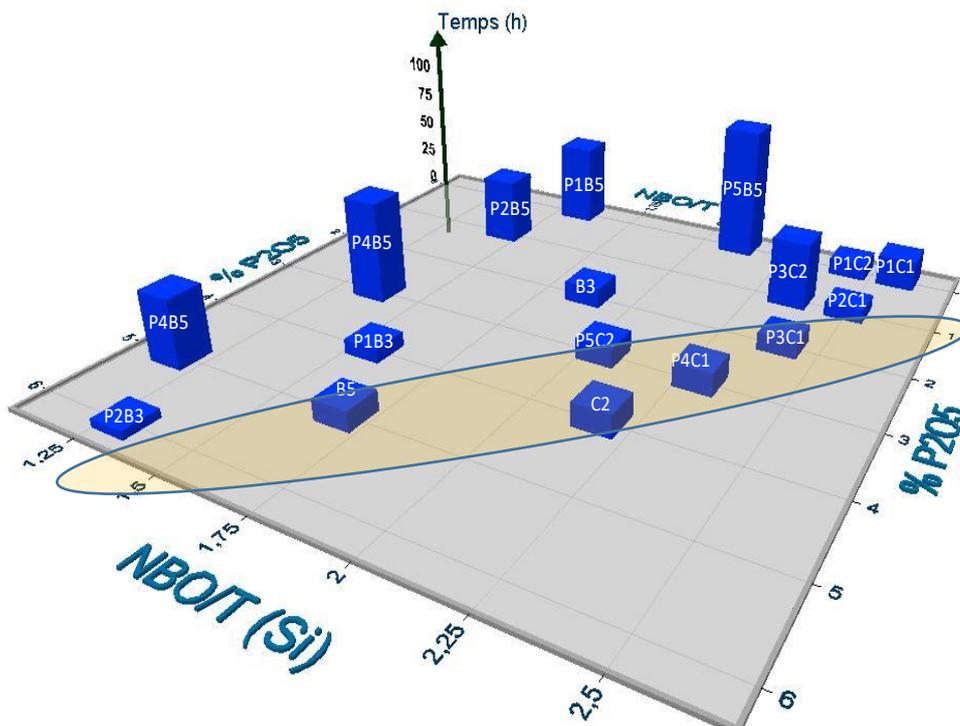


Figure 15 : évolution du temps de formation de l'apatite (bioactivité) en fonction du taux de P_2O_5 et du NBO/T des bioverres.

Cette figure révèle effectivement qu'il existe bien une corrélation entre la structure via NBO/T, le pourcentage de P_2O_5 avec le temps de formation de l'apatite, et montre ainsi une zone optimale de bioactivité (zone représentée par l'ovale). Depuis, quelques articles ont traité cette relation structure-bioactivité. Par exemple [Yu et al. 2018] a relié aussi la bioactivité à la

connectivité du réseau de silicate et avec la teneur en (ortho) phosphate ainsi que [Mathew et al. 2014] mais avec un paramètre supplémentaire : le rapport molaire $n\text{Na}/n\text{Ca}$.

I.5. Bilan sur la relation composition/structure/bioactivité et rôle P_2O_5 dans les bioverres

Pour rappel, l'objectif de mon travail était d'établir la structure de verres bioactifs à base de SiO_2 , CaO , Na_2O et P_2O_5 obtenue par RMN, pour ensuite la relier à la bioactivité. Ce travail a permis de montrer que l'addition de phosphore dans ces verres produit deux effets sur la structure de ces bioverres : une polymérisation progressive du réseau silicate et la formation de complexes orthophosphates enrichis en calcium. Toutefois, ces deux effets ont des conséquences opposées sur la bioactivité. En effet, lors de la polymérisation du réseau silicate, la bioactivité diminue en raison d'une solubilité moindre du réseau. Au contraire l'existence de complexes orthophosphates dans le verre favorise la formation de l'apatite, alors la bioactivité augmente.

Une relation entre l'état de condensation du réseau silicate, le taux de phosphore et la bioactivité a pu être établie, il est ainsi possible d'évaluer et de prévoir la bioactivité de bioverres appartenant au même système dans un milieu *in vitro*. Des études récentes confortent et corroborent ainsi les résultats de cette étude.

Il aurait été intéressant de poursuivre cette étude en complétant les expériences avec d'autres compositions de verres pour valider ainsi le modèle prédictif composition-structure-bioactivité, puisque nous avons étudié 22 compositions mais avec des faibles variations en pourcentage absolu (par exemple 15% maximum pour le taux de silice).

Ce travail a donné lieu à la production : 1 publication [Mercier et al. 2011], 1 chapitre (CH1 : Chapter in book: Biomedical and Therapeutic potential of Bioactive glasses), 2 communications orales et 9 affiches.

Même si ces verres sont performants d'un point de vue bioactivité, ils sont peu utilisés comme substituts osseux car leur faille est leur faible propriété mécanique, d'où l'idée : comment peut-on l'améliorer ? C'est ce qui a constitué mon second objectif dans la suite de ma recherche.

II. Dopage et rôle de l'azote dans les bioverres

II.1. Contexte et objectifs de l'étude

L'application actuelle des bioverres en massif se fait principalement dans le domaine des implants auditifs. Toutefois, leur application comme substituts osseux (domaine

orthopédique) est en suspens en raison de leurs faibles propriétés mécaniques par rapport aux biocéramiques. Les bioverres ont une résistance mécanique en flexion de l'ordre de 15 MPa, et une ténacité d'environ $K_{1c} = 1 \text{ MPam}^{1/2}$. Quant à l'os, sa résistance mécanique en flexion se situe entre 50 et 150 MPa (variable selon la nature de l'os) et sa ténacité se situe entre 5 et 10 $\text{MPam}^{1/2}$.

Suite à un séjour du Professeur Stuart Hampshire (directeur à l'époque du laboratoire Materials and Surface Science Institute, Irlande) au LMCPA en tant que professeur invité, un séminaire a été organisé se portant sur les travaux de recherche de son laboratoire dont le thème de recherche principal était le dopage à l'azote de céramiques cristallisées et de verres alumino-silicatés. Après discussion avec les membres de mon laboratoire et Stuart Hampshire, nous avons eu l'idée de s'inspirer de leur procédé de dopage en l'adaptant à la composition de nos bioverres. Afin de me former à la synthèse des verres azotés, j'ai alors effectué en 2008 un séjour au laboratoire du Professeur S. Hampshire. Dès mon retour, j'ai déposé un projet auprès d'Oséo Innovation en 2008, portant sur l'amélioration des propriétés mécaniques des bioverres en les dopant à l'azote. Le succès de cette demande a permis de financer la thèse d'Ahmed Bachar en 2008. Sur cette thématique, j'ai aussi recruté deux stagiaires de Master 1 et 2 ICM.

L'objectif de la thèse fut alors d'établir un protocole opératoire pour effectuer ce dopage sur nos bioverres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$, et d'étudier leurs structures par RMN, et de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques en lien avec leur structure. Les propriétés mécaniques ont été menées au laboratoire LMPCA en collaboration avec le Professeur Arnaud Tricoteaux pour ses compétences dans l'évaluation des propriétés mécaniques. Ensuite, il a fallu vérifier après dopage que ces verres conservaient leur bioactivité. Nous avons par la même occasion étudié l'effet bactéricide éventuel de l'azote en réalisant des tests biofilms puisqu'il existe des méthodes de stérilisation de matériel médical par plasma utilisant l'azote [Mrad 2007]. Ces tests de biofilm ont été menés par Franck Bouchart et Frédéric Dumont (MCF au LMCPA). Enfin une étude du module d'élasticité mesurée par ultrasons a été réalisée en collaboration avec le Professeur Georges Nassar de l'IEMN-DOAE UMR CNRS 8520, afin de relier la distribution des propriétés mécaniques et le phénomène d'adhésion lors des tests biologiques.

II.2. Le dopage à l'azote

Les verres contenant l'élément azote sont nommés verres oxynitrurés, ce sont des verres spéciaux. Ils ont été découverts dans les années 80 comme phase intergranulaire dans les composés à base de nitrure de silicium densifiés en présence d'additifs de frittage (Y_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O ...) [Jack et al. 1976]. La phase liquide, formée avec la silice et les

additifs nécessaires au frittage permettant une dissolution-diffusion-précipitation de β - Si_3N_4 , se retrouvait aux joints de grains sous forme de verre (figure 16).

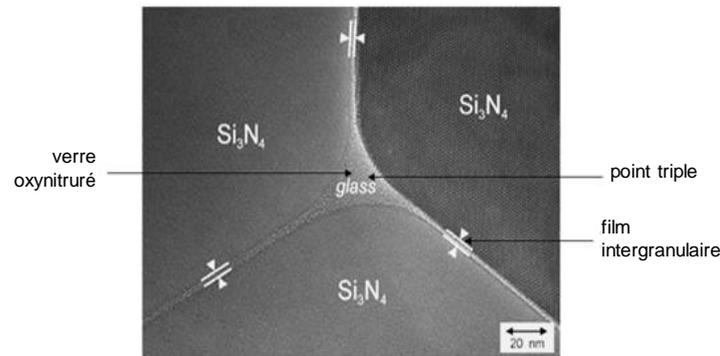


Figure 16 : micrographie haute résolution (HR-TEM) du nitrure de silicium fritté [Painter et al. 2002].

Depuis, des travaux ont été menés sur ces verres oxynitrurés, et ont montré que de faibles ajouts d'azote conduisent à une augmentation de la température de transition vitreuse, du coefficient de dilatation thermique, de la densité, de la viscosité, du module d'élasticité, de la dureté et de la ténacité du verre. Ces résultats ont été obtenus par [Jin et al. 1994] et par [Hampshire et al. 1984] sur des verres du système Y-Al-Si-O-N], par [Pomeroy et al. 2003] sur les verres du système Si-Al-O-N. Néanmoins, leurs applications ne sont pas encore bien identifiées. D'autres études ont été faites sur le dopage de verres Na-Si-O-N, Na-Ca-Si-O-N et Na-B-Si-O-N par [Coon et al. 1983], mais aucune sur les bioverres. De manière générale, la synthèse de ces verres oxynitrurés est très complexe pour plusieurs raisons :

- Des raisons techniques :

Pour effectuer la fusion de ces verres, il est nécessaire d'avoir un vide poussé dans le four et un système très étanche pour éviter l'oxydation des composés nitrurés. L'ensemble doit être bien sûr opérationnel à très hautes températures de 1300 à 1500°C.

- Des raisons scientifiques :

Leur élaboration dépend fortement des conditions de synthèse :

- les réactifs : nature chimique différente des agents dopants utilisés comme source d'azote : soit sous forme gazeuse : N_2 ou NH_3 , soit sous forme solide cristallisé : SiO_2N_2 , AlN , Mg_2N_2 , Ca_3N_2 et Si_3N_4 ...

- l'atmosphère : la nécessité d'une très faible teneur en oxygène au cours de la fusion pour éviter l'oxydation du verre.

- la température : la nécessité de hautes températures pour la fusion et l'homogénéisation des réactifs.

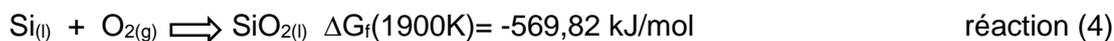
- les creusets : l'inertie chimique.

De manière générale, la synthèse de ces verres doit s'effectuer en plusieurs étapes [Wusirika 1984], il n'est pas du tout possible de les obtenir par fusion directe des réactifs dû à des réactions parasites. En effet, lorsque les verres sont préparés en une étape, il se produit une volatilisation d'azote plus importante en raison de l'oxydation de Si_3N_4 par le CO_2 issu de la décomposition thermique des carbonates. Un exemple de réaction est donné avec CaCO_3 comme réactif ci-dessous :

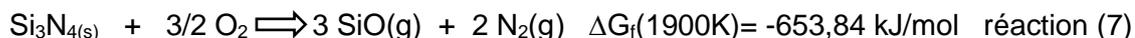


Par exemple, la préparation des verres oxynitrurés du système Si-Ca-Na-O-N contenant du sodium est encore plus complexe à cause de la volatilisation du sodium sous forme de Na_3N . Ces systèmes sont préparés en trois étapes [Frischat et al. 1980] : la première étape consiste à élaborer un verre d'oxyde de base, puis la deuxième étape est de le refondre avec du nitrure de silicium, et enfin la dernière étape est d'ajouter Na_2O sous une pression réduite d'argon.

En raison de la nature des composés utilisés pour la synthèse des verres oxynitrurés et des températures élevées nécessaires pour leur fusion et leur homogénéisation, la stabilité chimique des réactifs entrant dans la composition des verres est un autre facteur important à tenir compte. Considérons par exemple le système simple Si-O-N : la stabilité chimique des composants SiO_2 et Si_3N_4 entrant dans la composition peut être calculée par l'énergie libre de Gibbs [Loehman 1983], à 1900K, selon les réactions suivantes :



La combinaison des réactions (3) et (4), et (3) et (5) donne :



La valeur élevée de ΔG_f de la réaction 6 implique que l'oxydation active du nitrure de silicium sous atmosphère normale est inévitable. La réaction 7 indique aussi clairement que Si_3N_4 réagira avec n'importe quelle quantité d'oxygène présente dans l'atmosphère du four pour former soit SiO soit SiO_2 . Ainsi, les conditions de réduction sont absolument nécessaires pour la synthèse des verres oxynitrurés.

En plus de la stabilité chimique des composés azotés et de la silice, des réactions d'oxydo-réduction éventuelles avec d'autres composés entrant dans la composition du verre peuvent avoir lieu, donnant ainsi lieu à des réactions de décomposition (figure 17).

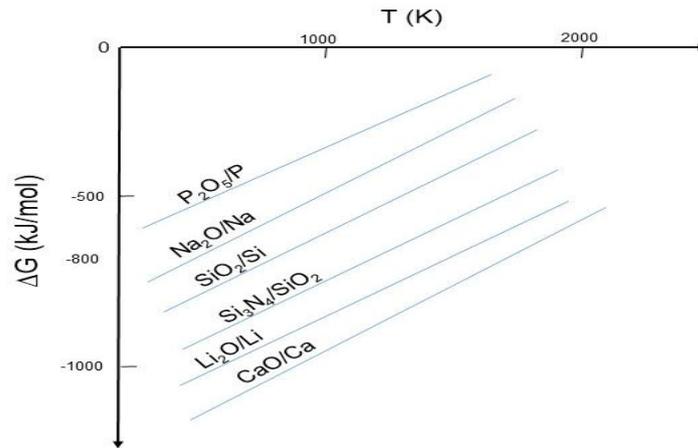


Figure 17 : diagramme d'Ellingham simplifié de quelques oxydes.

Par exemple, d'après la figure 17, l'oxyde CaO est un constituant stable dans les verres nitrurés tandis que d'autres oxydes comme Na₂O et P₂O₅ sont réduits par le nitrure de silicium. Ces réactions d'oxydo-réduction sont rencontrées pour d'autres composés nitrurés tels que : Li₃N, Ca₃N₂ et Mg₃N₂, utilisés également dans la préparation de verres oxynitrurés.

II.3. Synthèse des verres oxynitrurés du système Si-Ca-Na-O-N

La synthèse de ces bioverres dopés à l'azote fut donc très difficile et délicate à élaborer pour les nombreuses raisons à la fois techniques et scientifiques. Il a fallu un nombre important d'essais pour établir un protocole opératoire bien précis de leur synthèse.

Ainsi pour les raisons citées précédemment, nous avons dû concevoir un four sur mesure qui a pris quelques mois nécessaires à sa réalisation. Nous avons dû faire appel aussi à une entreprise de mécanique générale pour sa mise en œuvre. La figure 18.a représente ce four qui a été utilisé pour le dopage de nos bioverres.

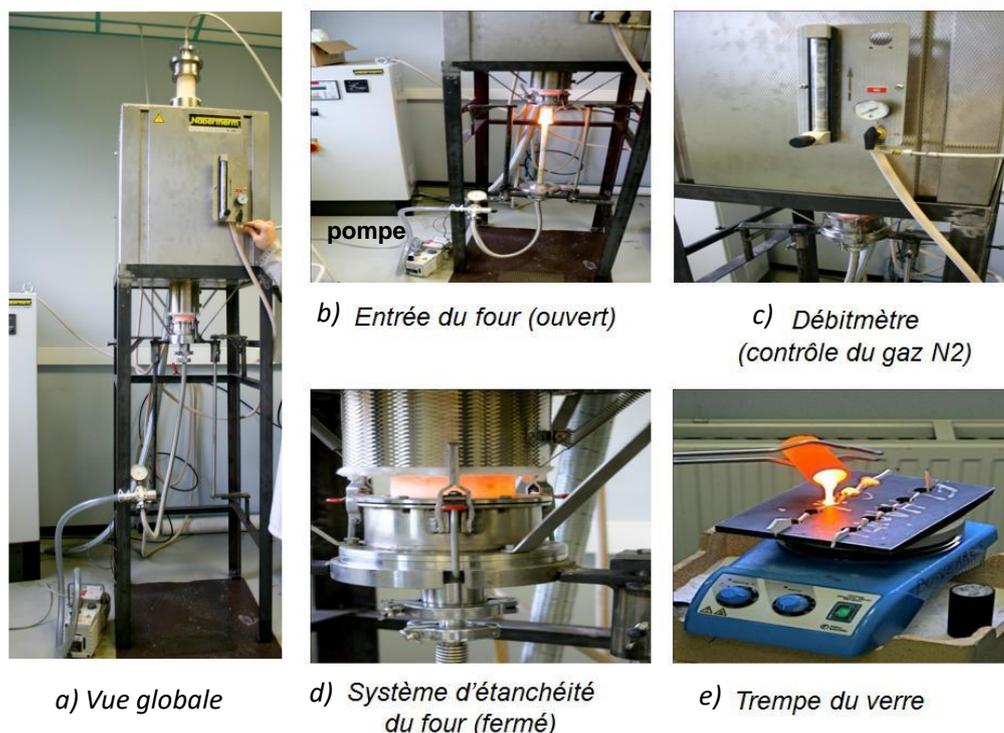


Figure 18 : photos du four utilisé pour le dopage de nos bioverres : a) vue globale du four b) entrée du four (ouvert) et pompe à vide, c) débitmètre (contrôle du gaz N₂), d) système d'étanchéité (fermé) et e) coulage du verre.

Le four est vertical et possède aux extrémités du tube en céramique un système d'étanchéité (Figure 18.d) qui permet de maintenir les conditions de réduction. Un ascenseur permet de déplacer le creuset de la température ambiante à l'intérieur du tube (Figure 18.a). Un débitmètre à la sortie du four permet également de contrôler le débit de l'azote (Figure 18.c). Deux circuits de gaz peuvent être isolés par des vannes d'arrêt situées avant et après l'écoulement du gaz. Un système de refroidissement est lié à l'entrée et à la sortie de la colonne. L'azote est amené dans la zone chaude et, à l'aide d'un tube en acier inoxydable, la sortie de la colonne est connectée à un tuyau afin d'évacuer les gaz dégagés à l'extérieur de la salle. Une pompe à vide permet d'évacuer l'air présent à la fois dans le circuit et dans la colonne (Figure 18.b).

Dans le but de minimiser les pertes en azote, le dopage de nos bioverres s'est effectué en plusieurs étapes. De plus, nous avons dû enlever le phosphore dans notre bioverre initial car il nous a été impossible de le conserver durant la synthèse, dû à la réaction indésirable de la réduction de P₂O₅ en P₂, même après maints essais. Pour le sodium, nous l'avons conservé malgré sa possible réduction car il est en plus grande quantité comparé au phosphore.

Nous avons sélectionné un verre de composition molaire 55SiO₂-13,5CaO-31,5Na₂O qui a été étudié dans la thèse de [Duée 2007], et qui présente une bonne bioactivité puisque le temps de formation de l'apatite a été évaluée à 12 heures. Le dopage de ce verre à l'azote correspond à une formulation molaire du type : (55-3x)SiO₂-13,5CaO-31,5Na₂O-xSi₃N₄, avec x

représentant le pourcentage molaire de nitrure de silicium. L'ajout de Si_3N_4 s'est toujours fait de façon à conserver les rapports des cations Si/Ca, Si/Na et Na/Ca constants pour obtenir comme variable N/O dans la composition des verres. Les verres obtenus sont notés GNx. Pour élaborer ces verres, nous avons utilisé les réactifs suivants : SiO_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , et le nitrure de silicium (Si_3N_4) ; notre agent dopant. Le dopage par l'azote s'est alors effectué de la manière suivante :

1^{ère} étape : Préparation des verres de base

Pour chaque dopage, c'est-à-dire, pour chaque taux de nitrure de silicium introduit, il a été nécessaire d'élaborer un verre de base afin de conserver un taux de silicium constant. Les réactifs ont été, dans un premier temps, décarbonatés pendant 5 heures à 950°C , puis ensuite broyés une seconde fois avant d'être mis en fusion à 1400°C pendant 4 heures. Enfin, une trempe a été réalisée en coulant le verre en fusion sur une plaque d'acier préchauffée à 250°C .

2^{ème} étape : Mélange du verre de base avec l'agent dopant Si_3N_4

Les verres de base ont été broyés et mélangés avec différentes quantités de nitrure de silicium.

3^{ème} étape : Pressage

Le mélange, comprenant le verre de base et le nitrure de silicium, a été placé dans un moule en caoutchouc et pressé de manière isostatique dans un bain d'huile jusqu'à 3000 bar. Le but de cette étape est de former des pastilles de 10 à 15 mm de diamètre et d'épaisseur 10 mm afin d'améliorer la réactivité chimique du nitrure de silicium avec le verre de base lors de l'étape suivante.

4^{ème} étape : Fusion des verres oxynitrurés

Les pastilles ont été placées dans des creusets de graphite recouverts de nitrure de bore (BN). L'utilisation du BN permet non seulement de maintenir les conditions de réduction mais aussi de faciliter l'élimination du verre des parois du creuset lors de la coulée. Les verres ont été fondus à 1350°C sous balayage d'azote pendant 15 minutes après avoir fait auparavant le vide et une purge avec l'azote. Le creuset a été retiré rapidement du four et son contenu a été coulé dans un moule d'acier (figure 18.e), les verres ont ensuite été recuits.

II.4. Synthèse des verres oxynitrurés et fluorés du système Si-Ca-Na-O-F-N

Intérêt de l'ajout de fluor dans les bioverres

Etant donné que l'ajout du fluor dans les verres permet de diminuer les températures de fusion et de réduire fortement la viscosité [Stamboulis et al. 2006] [Hampshire et al. 2007], l'idée a donc été d'en ajouter à nos bioverres afin d'y conserver le maximum d'azote.

Cet ajout de fluor permet par la même occasion d'élargir le champ d'applications de ces verres oxynitrurés fluorés. En effet, d'après [Hench et al. 1988] et d'autres auteurs [Stanley et al. 1976], [Liu et al. 2016], il est connu que l'addition de fluor dans les bioverres accélère le temps de formation de l'hydroxyapatite. Par exemple, les Bioglass® fluorés développés par L.L. Hench possèdent l'avantage de réduire l'apparition de caries par le relargage des ions fluorures du verre, qui renforcent ainsi l'émail des dents constitués de fluoroapatite plus insoluble. Actuellement ces verres sont introduits dans des dentifrices commercialisés sous le nom BioMin®F. Toutefois, il existe une concentration maximale de fluor que l'on peut introduire dans ces bioverres car au-delà de cette concentration, elle peut entraîner la formation de taches blanches ou brunes et d'une porosité, nommée fluorose. Le taux de substitution maximal correspond à 40% de CaO du verre 45S5. Sa composition chimique molaire devient alors $46,1\text{SiO}_2-16,14\text{CaO}-24,4\text{Na}_2\text{O}-10,76\text{CaF}_2-2,6\text{P}_2\text{O}_5$, verre nommé 46SF.

Nous avons procédé au même calcul approximatif de Hench en substituant 40% de CaO par du CaF_2 présent dans notre verre de composition initiale :



la composition molaire de nos verres dopés devient alors la suivante :



(NB : la valeur calculée étant de 5,4% CaF_2 nous l'avons arrondie à 5%). Les verres se nomment GFNx. Les teneurs en Si_3N_4 et CaF_2 ont encore été calculées de façon à conserver les teneurs en silicium et en calcium constantes ainsi que le rapport Ca/Na.

Synthèse des verres oxyfluorés nitrurés Si-Ca-Na-O-F-N

Comme pour les verres oxynitrurés, il a fallu tout d'abord élaborer les verres de base pour ensuite les doper. Les réactifs utilisés sont SiO_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 et CaF_2 . La synthèse est identique à celle des verres du système Si-Ca-Na-O, le seul changement est la température de fusion qui est de 1200°C au lieu de 1350°C. Les étapes suivantes sont identiques aux verres oxynitrurés, la différence est la température de fusion du mélange du verre de base avec le nitrure de silicium (plusieurs températures ont été testées : 1200, 1300 et 1400°C) mais seul à 1400°C le nitrure se dissolvait complètement garantissant une réaction totale.

Dosage azote - Analyses chimiques des verres Si-Ca-Na-O-N et Si-Ca-Na-O-F-N

L'azote étant un élément léger, il est très difficile de le doser d'autant plus lorsqu'il est présent en faible quantité. L'analyse chimique élémentaire de l'azote a été effectuée par

microsonde (WDS, expériences réalisées par Séverine Bellayer, Ingénieur Recherche à l'UMET/Université de Lille). La quantification des autres éléments chimiques : Na, Ca, Si et F a été réalisée par analyses MEB-EDS dans notre laboratoire par G. Moreau (Ingénieur de recherche).

Elément	Si		Ca		Na		O		N	
	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A
GN0	19.2	19.2	4.7	4.7	22.0	21.9	54.1	54.2	0	0
GN1	19.3	19.2	4.7	4.8	22.1	21.7	52.4	53.1	1.4	1.2
GN2	19.5	19.8	4.8	5.0	22.3	22.5	50.6	52.6	2.8	2.1
GN3	19.6	20.4	4.8	5.2	22.5	21.4	48.8	50.3	4.2	2.7
GN4	19.8	20.7	4.8	5.1	22.6	21.6	47.1	49.2	5.7	3.3

T – Théorique ; A - Analysé

Tableau 5 : pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux des verres oxynitrurés GNx (Incertitude +/- 0.1 à 0.4 % selon l'élément chimique).

Elément	Si		Ca		Na		O		N		F	
	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A
GFN0	18.9	21.9	4.6	3.9	21.6	22.9	51.5	49.0	0	0	3.4	2.4
GFN1	19.0	22.5	4.7	3.3	21.8	22.2	49.8	48.0	1.4	1.3	3.5	2.7
GFN2	19.1	22.8	4.7	3.2	21.9	21.9	48.3	46.7	2.5	2.3	3.5	3.0
GFN3	19.3	22.9	4.7	3.6	22.1	21.9	46.2	45.1	4.2	3.8	3.5	2.8
GFN4	19.4	23.0	4.8	3.6	22.3	21.6	44.4	44.6	5.7	4.5	3.5	2.8

T – Théorique ; A - Analysé

Tableau 6 : pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux des verres oxynitrurés fluorés GFNx (Incertitude +/- 0.1 à 0.4 % selon l'élément chimique).

Pour les verres oxynitrurés, les teneurs en Na et en N sont légèrement inférieures à celles prévues en raison d'une volatilisation de Na₃N inévitable qui s'opère lors de la fusion à 1350°C (tableau 5). Pour les verres oxynitrurés fluorés (tableau 6), l'introduction de fluor a permis effectivement de conserver beaucoup plus d'azote si on compare avec les valeurs des verres oxynitrurés GNx. Les taux de fluor sont quasi-identiques dans tous les verres, et sont inférieurs aux taux théoriques en raison d'une faible perte de fluorure.

II.5. Caractérisations structurales des verres Si-Ca-Na-O-N et Si-Ca-Na-O-F-N par RMN du ²⁹Si et du ¹⁹F

Etude par RMN du ²⁹Si

L'ajout progressif d'azote dans les deux séries de verres entraîne une modification importante de l'allure des spectres (figure 19), deux nouvelles raies de résonance apparaissent : en premier à -70 ppm pour GN1 jusqu'à -72 ppm pour GN4, et en second à -59 ppm pour GFN1 jusqu'à -63 ppm pour GFN4, et sont attribuées respectivement aux entités silicates [SiO₃N] et [SiO₂N₂] [Lofaj et al. 2004] [Dauce et al. 2007] révélant ainsi la formation de liaisons Si-N.

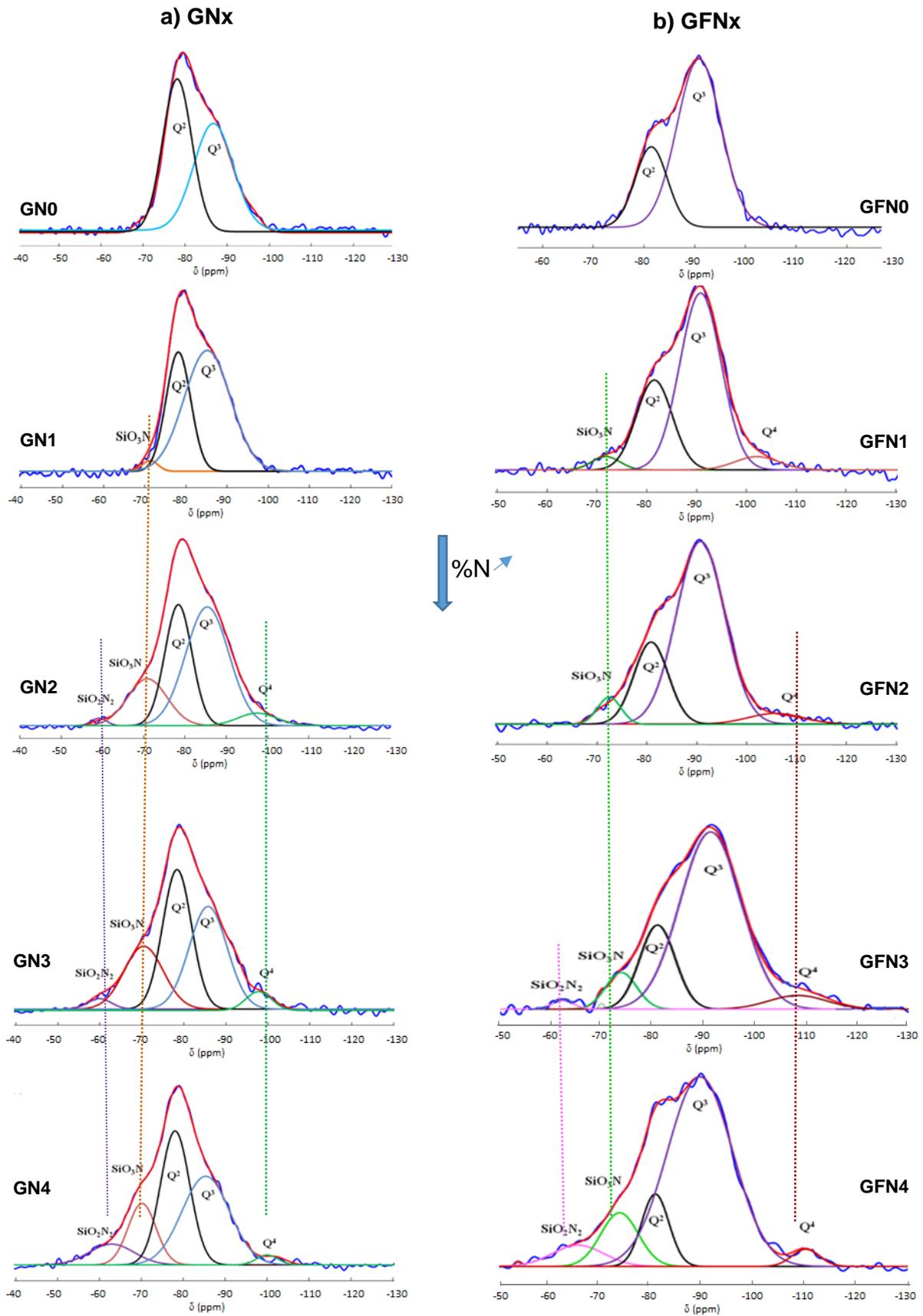


Figure 19 : spectres RMN MAS ^{29}Si des verres a) oxynitrés (GNx) et b) oxynitrés fluorés (GFNx) (9,4 T) avec leurs décompositions – Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

La formation de la liaison Si-N présente dans les entités $[\text{SiO}_3\text{N}]$ et $[\text{SiO}_2\text{N}_2]$ s'explique par le fait qu'un atome d'azote peut remplacer un oxygène non pontant selon les réactions suivantes et schématisées par la figure 20.a et b.

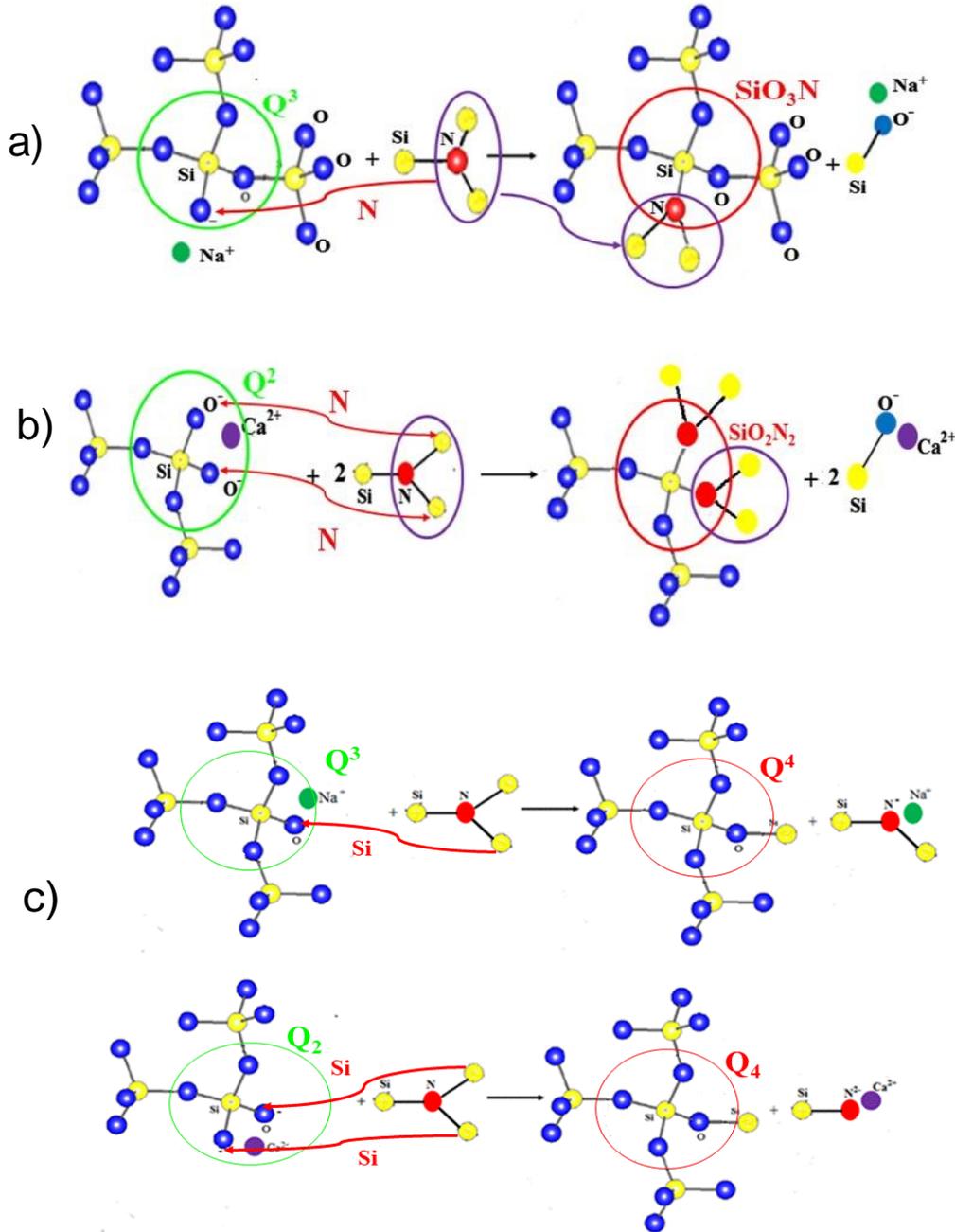


Figure 20 : mécanisme de formation des entités a) $[\text{SiO}_3\text{N}]$ et b) $[\text{SiO}_2\text{N}_2]$ et c) Q^4 .

Les verres GN3 et GN4 présentent en plus des espèces $[\text{SiO}_3\text{N}]$ et $[\text{SiO}_2\text{N}_2]$ des entités silicates de type Q^4 qui se sont formées grâce à la réaction (figure 20.c). Les résultats de la décomposition des spectres sont reportés sur la figure 21.

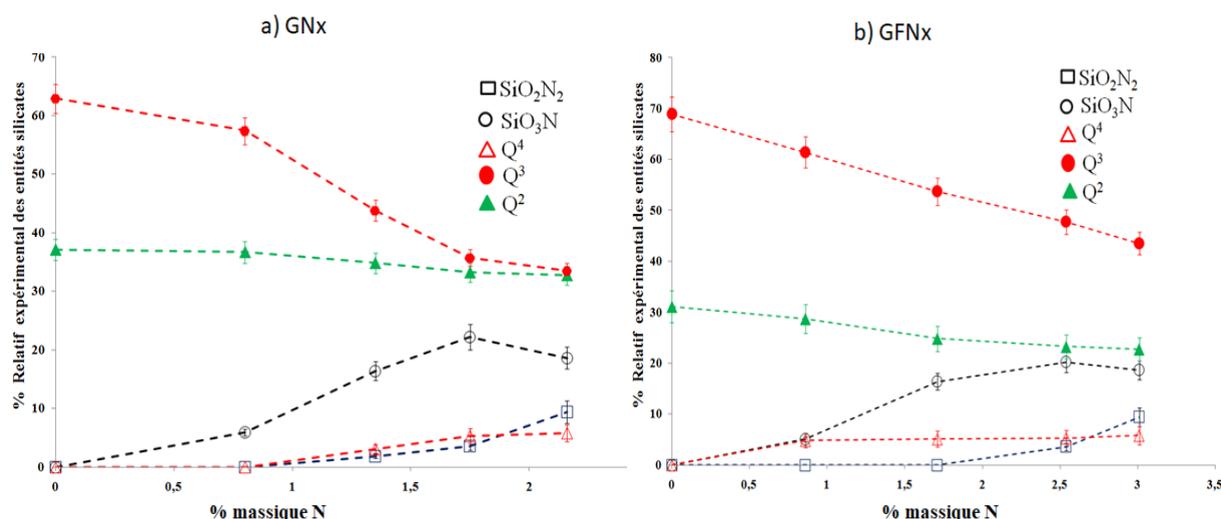


Figure 21 : évolution du pourcentage des entités silicates en fonction du taux massique équivalent azote dans les verres a) oxynitrurés GNx et b) oxynitrurés et fluorés GFNx.

D'après la figure 21, les évolutions des pourcentages des entités silicates sont identiques pour les verres GNx et GFNx. Les pourcentages relatifs des Q² et Q³ diminuent lorsque le taux massique équivalent azote augmente dans le verre. Par contre, les pourcentages relatifs des entités [SiO₃N], [SiO₂N₂] et Q⁴ augmentent avec le taux d'azote. En effet, plus le verre contient du nitrure de silicium, plus l'équilibre est déplacé dans le sens de formation des entités [SiO₂N₂], [SiO₃N] et Q⁴ selon les réactions décrites précédemment.

Etude par RMN du ¹⁹F

La figure 22 représente la décomposition des spectres RMN du ¹⁹F des verres GFNx. De manière générale, chaque spectre contient des zones distinctes de déplacements chimiques indiquant ainsi la présence de plusieurs environnements chimiques différents du fluor. La décomposition des spectres nous a permis d'identifier pour chacun des pics l'environnement chimique dans lequel se trouve le fluor inséré dans les verres :

- de -100 à -108 ppm : le fluor est associé au Ca pour former des complexes de type [F-Ca(n)] avec n=4 (configuration tétraédrique), nommé donc [F-Ca(4)].
- entre -110 et -210 ppm le fluor est entouré de Na et de Ca pour former des complexes mixtes nommés [F-Na/Ca(n)] : les pics vers -175 ppm et -142 ppm sont associés aux complexes [F-(Na)4(Ca)1], et [F-(Na)3(Ca)1] ou [F-(Na)2(Ca)2], respectivement. [Brauer et al. 2009]
- vers -220 ppm le fluor est associé au Na pour former des complexes de type : [F-Na(6)], et à -224 ppm nous avons la présence de NaF cristallisé en très faible quantité dispersé dans le réseau vitreux.

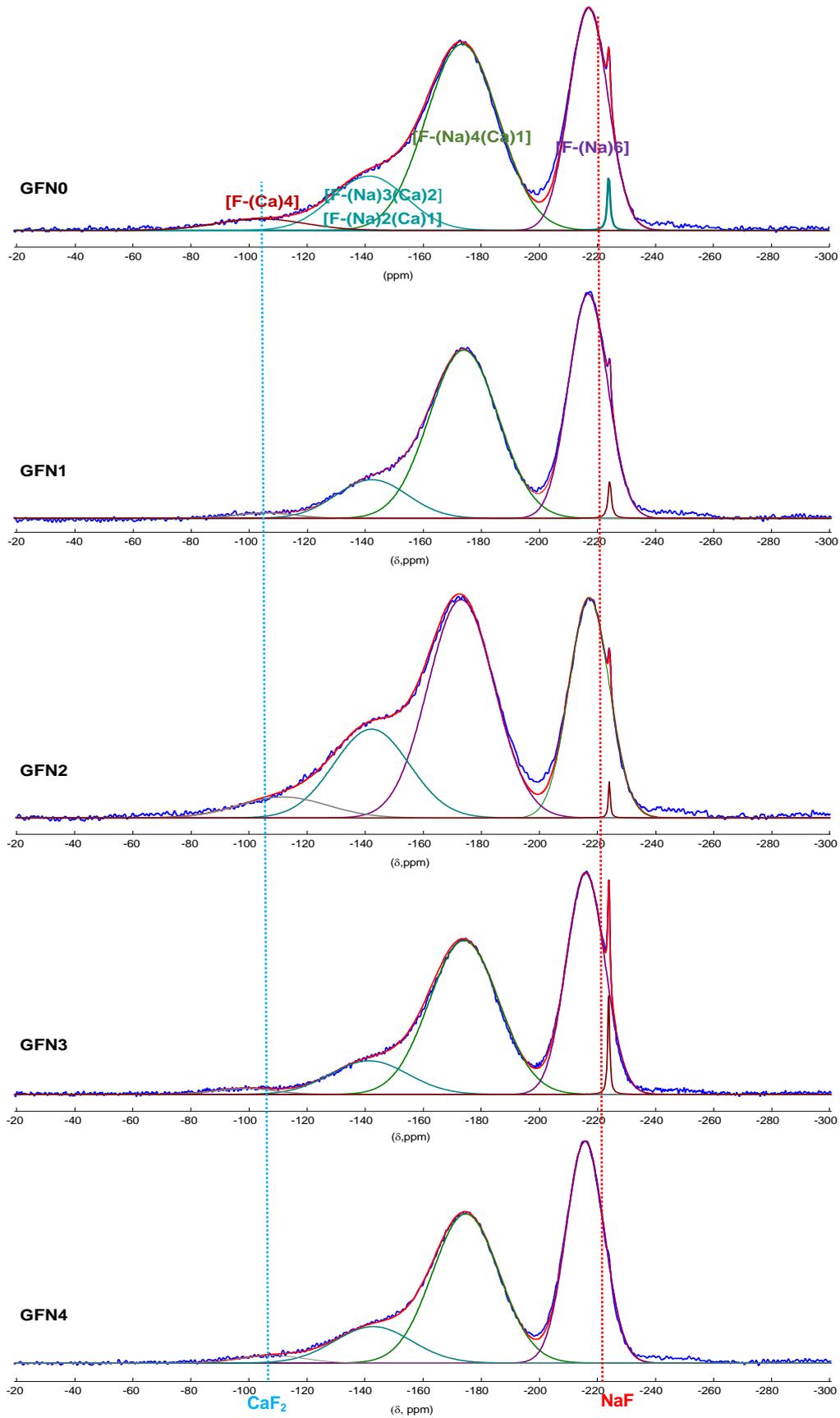


Figure 22 : décomposition des spectres RMN MAS ^{19}F (18,8 T) des verres GFNx. Les lignes verticales en pointillés correspondent aux déplacements chimiques de NaF (-221 ppm, [Stebbins et al. 2000]) et de CaF_2 cristallisés (-107 ppm, [Miller 1996]). Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

Ainsi ces complexes fluorés ne sont pas liés au réseau silicate mais sont insérés dans les interstices du réseau silicate comme pour le phosphore. Ces résultats rejoignent les travaux de [Hayashi et al. 2006] et de [Brauer et al. 2009] sur des systèmes similaires Si-Na-Ca-O-F mais non dopés à l'azote.

II.6. Propriétés physico-chimiques et mécaniques des verres Si-Ca-Na-O-N et Si-Ca-Na-O-F-N

La figure 23 montre que l'incorporation d'azote dans les deux systèmes GNx et GFNx augmente la densité et la température de transition vitreuse.

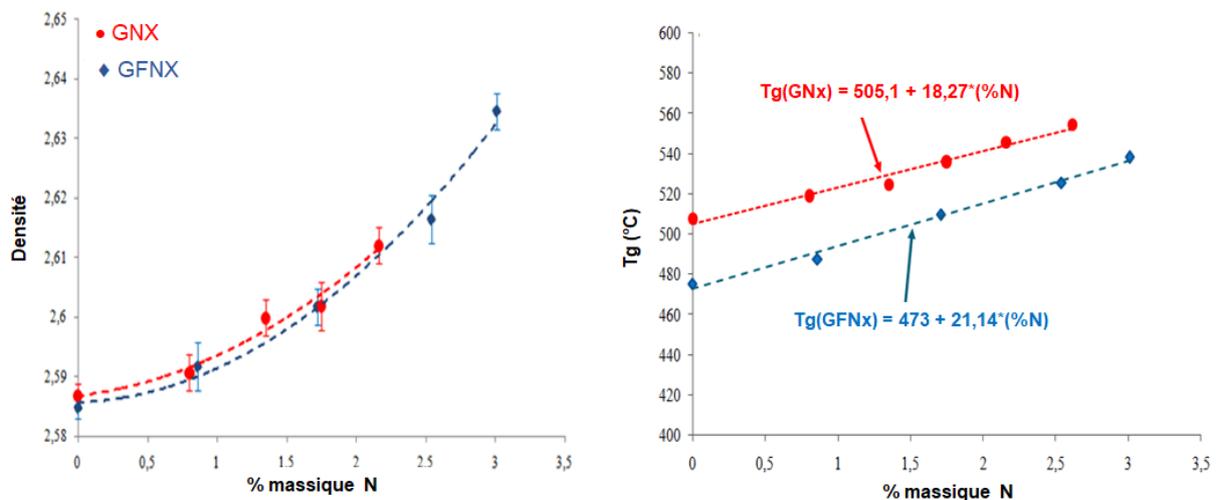


Figure 23 : évolution de la densité et des Tg des verres GNx et GFNx en fonction du taux massique d'azote.

En comparant les séries GNx et GFNx et en tenant compte de l'incertitude expérimentale, l'influence du fluor est négligeable sur la densité. En effet, la substitution de l'oxygène par le fluor influe peu sur la densité étant donné que les rayons ($r(\text{O}^{2-}) = 0,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et $r(\text{F}^-) = 0,57 \pm 0,03 \text{ \AA}$), et les masses atomiques de l'oxygène et du fluor sont assez proches. Par contre, l'introduction du fluor diminue sensiblement les températures de transition vitreuse, ceci est dû à la présence de ces complexes fluorés qui affaiblissent la structure du réseau silicate.

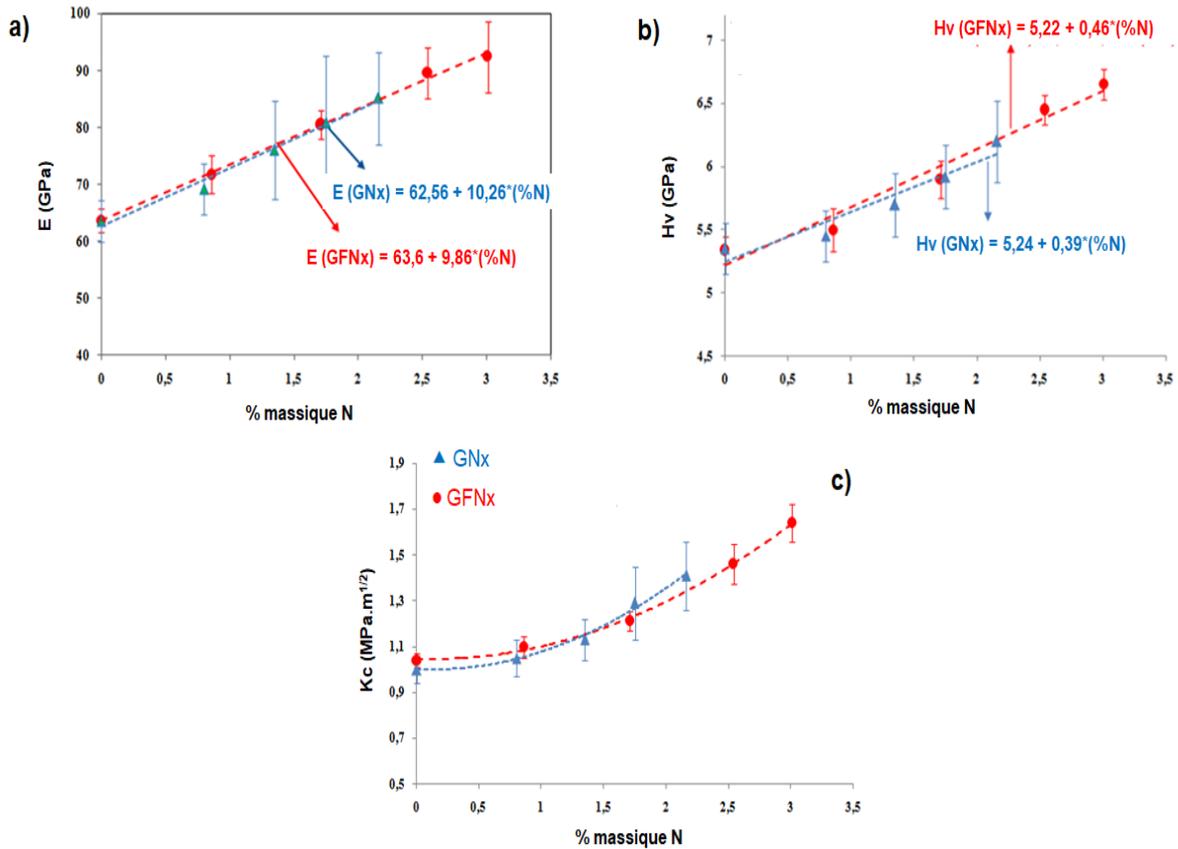


Figure 24 : évolution des propriétés mécaniques des verres GNx et GFNx en fonction du taux massique de N a) Module de Young (E) b) Dureté (Hv), et c) Ténacité (Kc).

L'incorporation d'azote dans les verres augmente aussi leurs propriétés mécaniques (figure 24) puisque le module d'Young évolue de $E=64$ GPa pour GN0 à $E=85,2$ GPa pour GN4, et de $E=64$ GPa pour GFN0 à $E=92,5$ GPa pour GFN4 (figure 24.a). Le module de Young donne une vision globale, souvent macroscopique de la rigidité du matériau. Il dépend directement des énergies de liaison et de la connectivité des liaisons qui varient beaucoup avec la composition des verres. En effet l'énergie de déformation de la liaison Si-N est nettement plus élevée que la liaison Si-O : $97,3$ N/m contre $9,6$ N/m, respectivement [Murakami et al. 1988]. De plus en remplaçant l'oxygène divalent par de l'azote trivalent, la réticulation du réseau augmente et conduit ainsi à un accroissement de cette rigidité. Concernant la dureté (figure 24.b), la valeur de Hv augmente aussi avec le taux d'azote puisqu'elle évolue de $5,3$ GPa pour le verre GN0 à $6,2$ GPa pour GN4, et de $5,3$ GPa pour GFN0 à $6,7$ GPa pour GFN4. L'ajout de l'azote dans les verres améliore aussi la ténacité (figure 24.c) puisqu'elle évolue de $0,93$ pour le verre GFN0 à $1,7$ MPa.m^{1/2} pour le verre GFN4. Selon l'os, on rappellera que la ténacité se situe entre 2 et 10 MPa.m^{1/2}. L'augmentation de la réticulation du réseau vitreux, par la formation d'entités silicates Q⁴ aux dépens des entités Q² et Q³, explique également l'augmentation des propriétés mécaniques. Globalement, les propriétés mécaniques des verres avec et sans fluor sont à peu près identiques.

II.7. Evaluations de la bioactivité, de la viabilité cellulaire et de la formation de biofilms des verres Si-Ca-Na-O-N et Si-Ca-Na-O-F-N

Bioactivité

Le deuxième objectif de cette étude de dopage était de vérifier si les verres dopés GNx et GFNx conservaient leur bioactivité. Cette dernière a été évaluée lors de tests *in vitro* dans le SBF (Simulated Body Fluid) en fonction du taux d'azote inséré. Les figures 25 et 26 présentent l'état de surface des verres immergés GNx et GFNx dans le SBF, respectivement, avec une analyse EDS des éléments chimiques suivants : le P, le Ca et le Si.

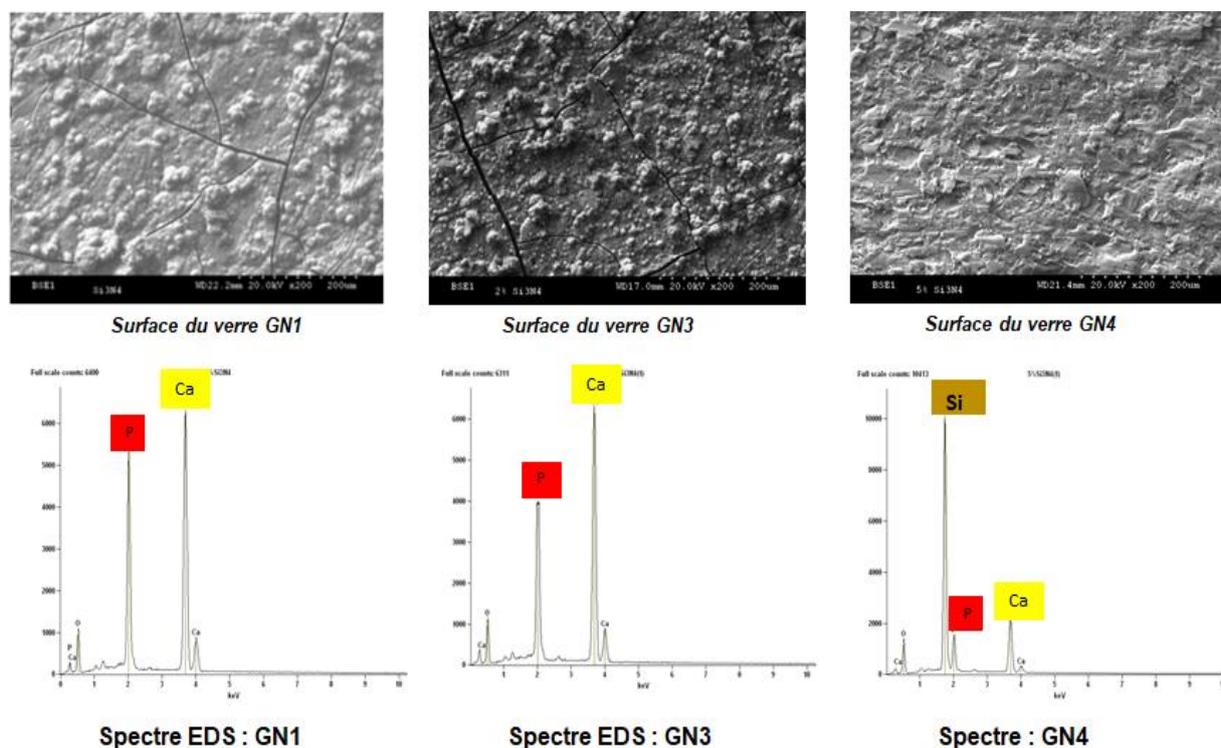


Figure 25 : spectres EDS et photos MEB des surfaces des verres oxynitridés GNx après 15 jours d'immersion dans le SBF.

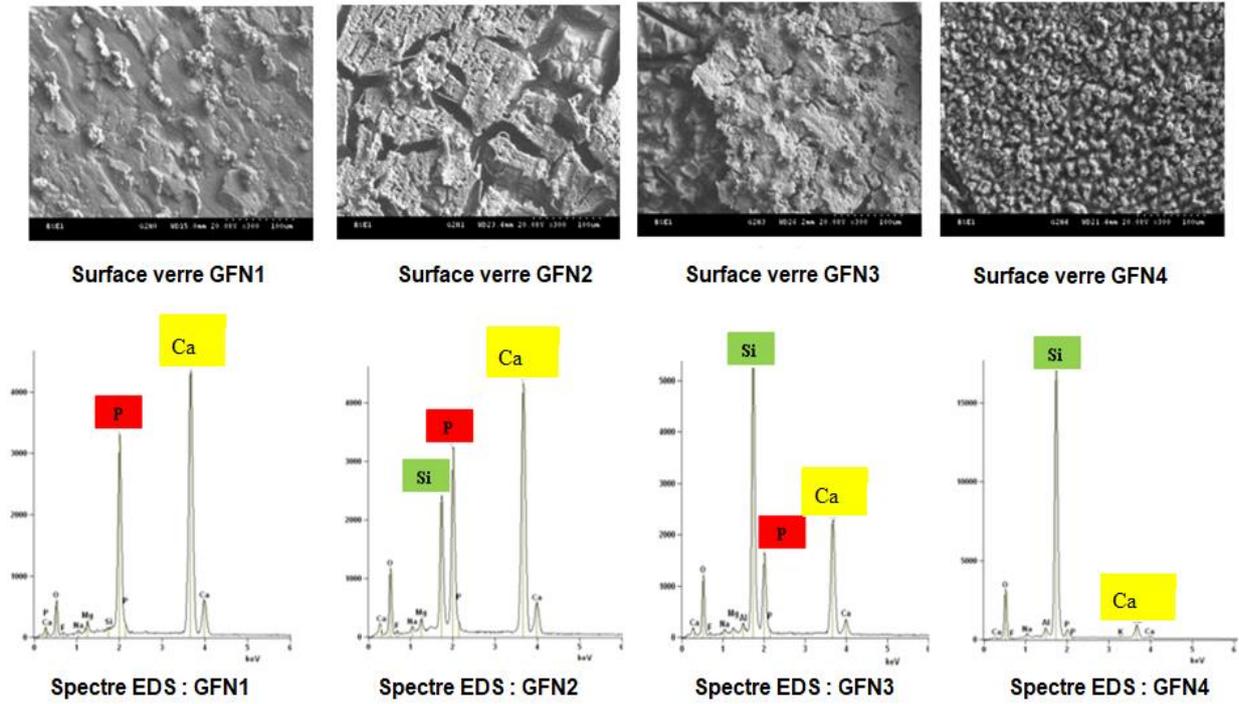


Figure 26 : spectres EDS et photos MEB des surfaces des verres GFNx après 15 jours d'immersion dans le SBF

La présence de Ca et de P à la surface des verres immergés dans le SBF indique la formation d'une couche de phosphate.

De plus une analyse par diffraction des RX du dépôt prélevé à la surface de chaque verre (figure 27) révèle que cette couche de phosphate correspond bien à la formation d'apatite.

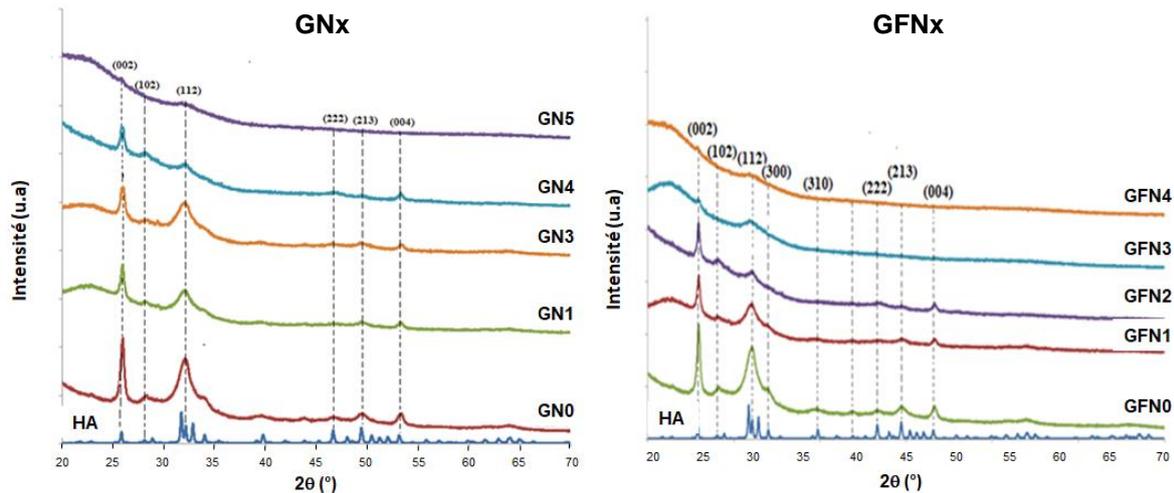


Figure 27 : diffractogrammes des dépôts prélevés en surface des verres GNx et GFNx immergés durant 15 jours dans le SBF en fonction du taux d'azote, et de l'hydroxyapatite (HA)

L'ensemble des résultats présentés montrent que la bioactivité des verres est avérée par la formation d'une couche de phosphate de calcium à leur surface justifiée par la présence du Ca et du P, mais que cette bioactivité diminue légèrement avec l'augmentation du taux d'azote.

Viabilité cellulaire

Les études *in vitro* dans le SBF ont été complétées par des études *in vitro* en milieu cellulaire (figure 28). Des tests de cytotoxicité ont été réalisés sur ces verres dans le but de déterminer leur influence sur la viabilité cellulaire. Pour ce test de cytotoxicité, les cellules L132, correspondant à des cellules épithéliales embryonnaires de poumon humain, ont été utilisées. En effet ces cellules sont très sensibles aux substances toxiques et réagissent avec une reproductibilité très constante. Le positif est le nickel pur en poudre. Ces tests biologiques *in vitro* ont été réalisés suivant la norme ISO 10993-5/EN 30993-5.

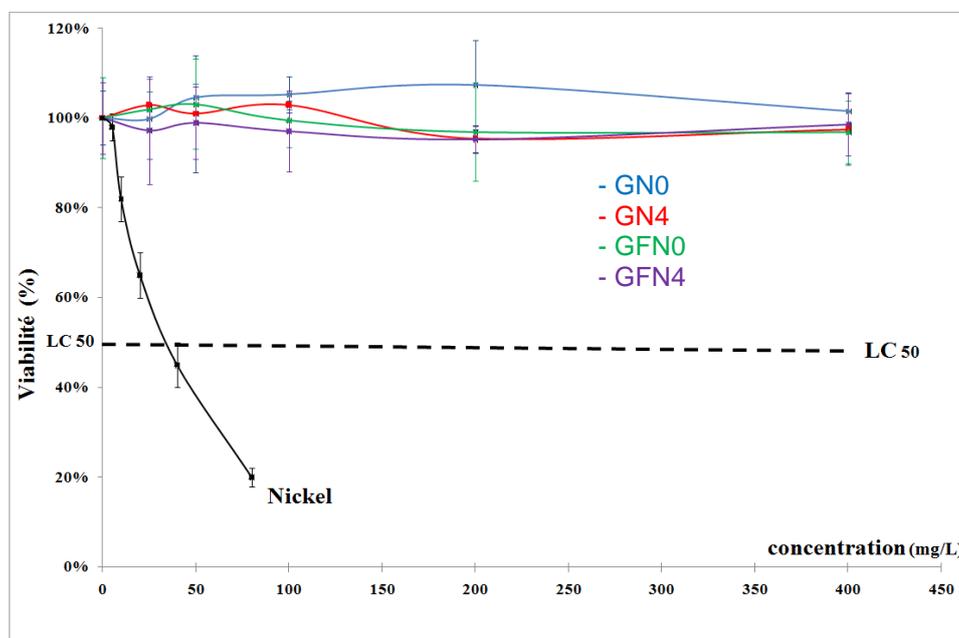


Figure 28 : tests de viabilité des verres GNx et GFNx en fonction de leur concentration massique - LC50 correspond à la concentration à partir de laquelle 50% des cellules sont mortes, Nickel : témoin positif

Ces résultats mettent en évidence la non-cytotoxicité des bioverres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés quel que soit le taux d'azote introduit et jusqu'à une concentration massique en verre de 450 mg/L.

Biofilms

Nous nous sommes ensuite intéressés à la possibilité de formation de biofilms sur ces bioverres. Lors d'interventions chirurgicales orthopédiques, la contamination par des bactéries des substituts osseux peut s'effectuer même si toutes les précautions ont été prises (désinfection du bloc opératoire, asepsie du patient ...). Ces bactéries peuvent alors se

développer sous forme de biofilms et développer alors des maladies nosocomiales. Les biofilms sont des groupements complexes de microorganismes reliés par une matrice organique de nature polysaccharidique et attachés à une surface. Ce phénomène s'exerce dans les habitats naturels car les bactéries préfèrent se reproduire au niveau des surfaces plutôt que dans les phases liquides. En effet, les biofilms forment une structure protectrice contre les stress environnementaux. Il a été montré que plus de 99% des bactéries se développent en biofilms [Donlan et al. 2002] sur une grande variété de surfaces telles que les métaux, les plastiques, les tissus vivants (tissus humains, feuilles et racines des végétaux), les surfaces minérales (pierres, bétons). Un biofilm peut être constitué d'une seule espèce bactérienne ou de plusieurs espèces de bactéries mais également de cellules eucaryotiques tels que les champignons microscopiques, algues et protozoaires.

La formation d'un biofilm bactérien sur une surface solide est un phénomène complexe dans lequel des processus physiques, chimiques et biologiques sont impliqués [Characklis 1990]. La constitution d'un biofilm mature nécessite plusieurs étapes (figure 29) :

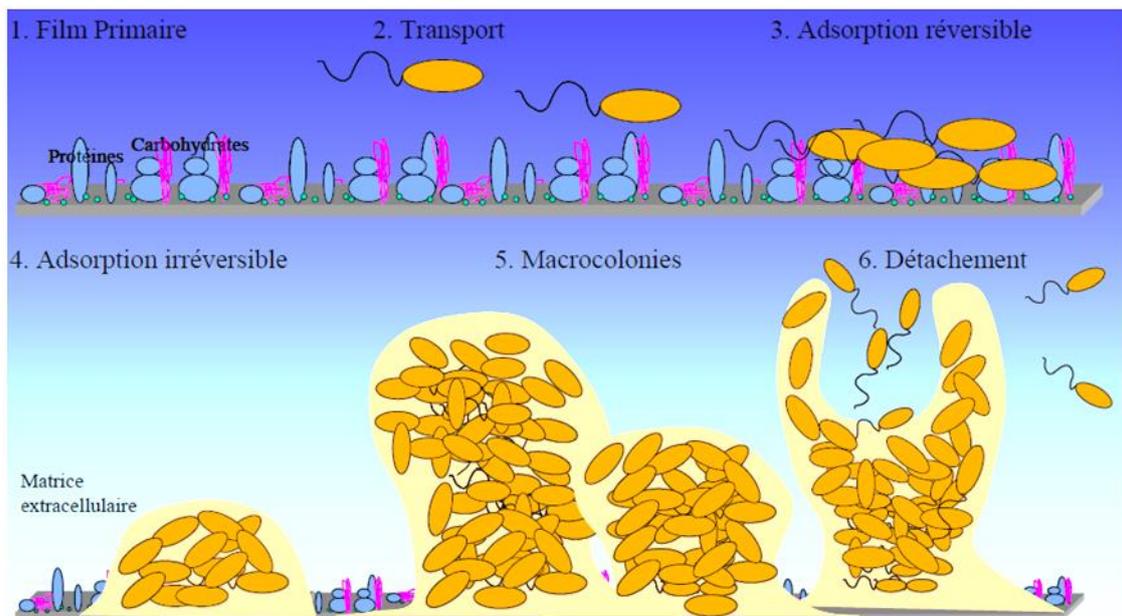


Figure 29 : représentation schématique de la formation des biofilms selon [Characklis 1990].

(i) Le transport des bactéries sur les surfaces, par diffusion (mouvements browniens) ou par convection (flux turbulent du milieu) et enfin par leur mobilité propre (Flagelles bactériens).

(ii) L'adsorption réversible : pratiquement instantanée, elle entraîne une modification physico-chimique des surfaces. Cette étape est très rapide et n'impose pas que la particule soit «vivante». L'adhésion initiale est la résultante de différents types de forces opérant entre

la surface inerte et la surface de la bactérie elle-même : les forces d'attraction de Van der Waals, les forces électrostatiques (souvent répulsives car la plupart des bactéries et des surfaces inertes sont chargées négativement), les interactions hydrophobes pouvant conduire à une attraction ou à une répulsion, les interactions stériques toujours répulsives. La faible énergie de ces liaisons explique la notion de « réversibilité » par simples mouvements Browniens des bactéries. La bactérie peut être facilement enlevée par simple rinçage.

(iii) L'adsorption irréversible ou l'adhésion : un phénomène important pour l'étape d'adhésion des bactéries est le conditionnement des surfaces. En effet, l'immersion d'un support vierge de toute contamination dans un liquide est immédiatement suivie par une adsorption de sels, de protéines et de glycoprotéines. Cette adsorption peut être en partie conditionnée par les propriétés physico-chimiques de la surface et des molécules. La formation rapide d'un film, contenant des matières organiques, entraîne une modification des propriétés de surface, et éventuellement une modification de l'affinité des bactéries pour cette surface. L'adhésion devient irréversible nécessitant des forces plus importantes pour retirer les bactéries (raclage, brossage). L'adhésion irréversible des bactéries implique le fait que les organismes immobilisés soient vivants, capables de reconnaître leur contact avec une surface. Lors de cette étape, les bactéries vont synthétiser des structures (lypopolysaccharides, pilis, exopolysaccharides...) qui seront en contact direct avec la surface impliquant des liaisons plus fortes de types covalente.

(iv) La colonisation (formation des macromolécules) : elle peut durer de quelques heures à quelques mois en fonction des conditions dans lesquelles se trouvent les micro-organismes. Lorsque ceux-ci ont adhéré à la surface, ils sont capables de produire des polymères extracellulaires et de se reproduire à l'intérieur de la matrice ainsi formée. C'est cette colonisation qui aboutit à la formation d'un biofilm, d'où l'intérêt de s'intéresser à des solutions préventives plutôt que curatives en développant des biomatériaux qui empêcheraient le développement de biofilms.

Nous avons procédé ensuite à l'évaluation des biofilms sur nos bioverres dopés (figure 30). Les souches bactériennes utilisées pour l'évaluation des biofilms sur nos bioverres ont été *Escherichia Coli* et *Serratia Marcescens*, toutes deux sont de type Gram négatif. Le protocole opératoire est donné en Annexe 2.

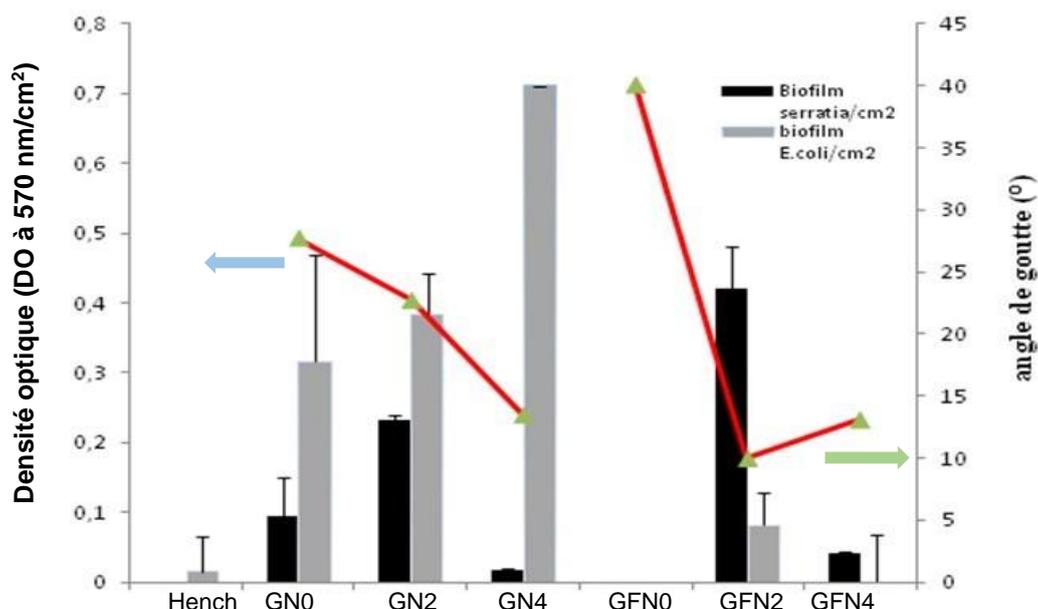


Figure 30 : étude de la formation de biofilms en présence d'*E. Coli* et de *S. Marcescens* sur les verres GNx et GFNx : évolution de la densité optique ramenée par unité de surface (cm²) et de l'angle de goutte en fonction du taux d'azote des verres GNx et GFNx. (La densité optique étant proportionnelle au nombre de bactéries présentes dans la cellule de mesure, cf annexe 2).

L'étude bactériologique a montré des résultats contrastés et non cohérents. En effet, la formation de biofilms à la surface est quasi-inexistante pour les verres GFN0 et GFN4, tandis que pour les autres verres les résultats sont moins bons que le verre de référence Hench. Des tests de mouillabilité (figure 30) ont été réalisés sur ces verres puisque la première étape de la formation d'un biofilm étant l'adhésion des cellules, nous avons vérifié son impact, mais les résultats ne sont toujours pas cohérents.

En conclusion, la formation de biofilms à la surface des matériaux dépend de l'association de nombreux facteurs, qui n'ont pas encore tous été étudiés. Dans le cas des verres des systèmes GNx et GFNx, la présence de bactéries sous forme de biofilms semble être influencée par l'association de deux facteurs prépondérants : la réactivité des verres et la teneur en azote. De même, la nature de la bactérie semble également avoir de l'importance.

II.8. Bilan

L'étude de l'incorporation de l'azote dans des bioverres du système SiO₂-Na₂O-CaO a été abordée selon une approche globale de la synthèse des bioverres oxynitrurés et oxynitrurés et fluorés jusqu'à leurs caractérisations physico-chimiques, mécaniques et biologiques. Les protocoles de synthèse de ces verres dopés à l'azote ont été mis en place. Les différents verres élaborés ont présenté une structure amorphe et homogène. Des analyses chimiques ont confirmé l'insertion de l'azote dans ces verres. L'ajout du fluor dans la

composition des verres a permis de conserver le maximum d'azote dans les verres. Des études structurales par RMN du ^{29}Si pour les verres oxynitrurés (Si-Na-Ca-O-N), et par RMN du ^{29}Si et du ^{19}F pour les verres oxyfluoronitrurés (Si-Na-Ca-N-O-F), ont permis de mettre en évidence de manière respective des entités constitutives du réseau silicate : des unités tétraédriques Q^n et $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, $[\text{SiO}_3\text{N}]$, et des complexes fluorés $[\text{F-Na}_{(n)}]$, $[\text{F-(Ca/Na)}_n]$, $[\text{F-Ca}_{(n)}]$ confirmant ainsi l'insertion de l'azote au sein de nos bioverres. L'étude de l'influence de l'azote introduit dans la matrice vitreuse sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques a montré une augmentation de ces propriétés avec le taux d'azote en raison d'une augmentation de la rigidité du réseau silicate par la formation de liaisons Si-N, et d'une réticulation plus élevée par le caractère trivalent de l'azote. Ces verres ont conservé une certaine bioactivité néanmoins moindre que celle issue des verres non dopés. Enfin, une étude bactériologique a été réalisée sur les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés qui montre une certaine efficacité pour certaines compositions contre la formation de biofilms avec l'ajout d'azote et de fluor.

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à 9 publications, 1 chapitre, 9 communications orales et 5 affiches ont été produites.

Malheureusement ce thème de recherche ne s'est pas développé pour plusieurs raisons. En effet même si l'azote permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des bioverres, il est difficilement envisageable de les fabriquer de manière industrielle en grande quantité étant donné que leur mode opératoire est extrêmement complexe. Néanmoins, d'un point de vue fondamental, il aurait été intéressant de continuer à étudier leurs structures en réalisant des expériences RMN de l'azote ^{14}N ou ^{15}N , expériences d'autant plus très peu réalisées aujourd'hui sur des verres. Il existe deux articles un datant de 1991 [Kruppa et al. 1991] qui traite de l'étude par RMN ^{15}N d'un verre enrichi en cet isotope issu du système YSiAlON, et l'autre de 2011 [Koroglu et al. 2011]. En effet, ces expériences auraient permis de mieux appréhender la spéciation de l'azote et de confirmer la formation des espèces $[\text{SiO}_3\text{N}]$ et $[\text{SiO}_2\text{N}_2]$, et enfin, d'étayer le mécanisme d'insertion de l'azote. De plus, il aurait été également intéressant de poursuivre l'interprétation des spectres RMN du fluor, en complétant les expériences par l'élaboration de verres de références, par exemple des verres soit sans Na soit sans Ca, car finalement peu d'articles détaillent la décomposition des spectres afin d'identifier la forme chimique du fluor présent dans ces verres.

Par ailleurs, depuis le changement de politique d'attribution des bourses régionales en Hauts-de-France qui nécessite maintenant la présence d'un partenaire industriel, je n'ai pas pu déposer d'autres demandes de financement sur ce thème étant donné qu'il n'existe aucune société dans la région Hauts-de-France, qui commercialise des substituts osseux composés de bioverres.

Néanmoins, j'ai pu continuer à travailler quelques mois sur le dopage à l'azote des verres avec le Professeur Marc Towler lors d'un séjour dans notre laboratoire en Mai 2012, sur des systèmes de verre légèrement différents en composition : $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, contenant le strontium pour son effet anti-ostéoporose. Nous les avons dopés à l'azote pour améliorer à nouveau leurs propriétés mécaniques, puis nous avons déterminé leurs structures par RMN pour établir à nouveau des corrélations structure-propriétés mécaniques. Cependant aucune analyse biologique n'a été réalisée. Ces travaux ont donné lieu à l'écriture d'un article [Bachar et al. 2015].

III. Le phosphore et le molybdène dans les verres de confinement

III.1. Contexte et objectifs de l'étude

En 2001, j'ai été contactée par Florence Bart, puis en 2007 par Sophie Schuller (ingénieures au CEA) pour étudier l'impact structural d'éléments tels que le molybdène et le phosphore sur des verres de confinement de déchets radioactifs. En effet à cette période, je travaillais sur les bioverres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ dans le cadre de la thèse d'Aurélié Pardini que je co-encadrais au laboratoire. Leurs systèmes étaient similaires chimiquement à nos bioverres mais différents en composition, j'ai pu alors contribuer fortement et amener mes compétences dans la caractérisation structurale de leurs verres de confinement. Je suis intervenue dans deux thèses en leur proposant des expériences de RMN. Ces thèses concernaient la formulation de deux verres de confinement nommés UMo et HTC avec une problématique commune : la solubilité du phosphore et/ou du molybdène dans des matrices vitreuses silicatées. L'étude du verre de confinement UMo s'est faite avec Florence Bart via la thèse de [Clémentine Cousi 2004] intitulée : « *Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de Molybdène et de Phosphore dans un verre silico-sodo-calcique* ». Puis, l'étude du verre HTC s'est faite avec Sophie Schuller via la thèse de [Magali Magnin 2010] intitulée « *Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de Molybdène* » (02/2010). Les résultats présentés ci-après sont issus des travaux de ces deux thèses.

III. 2. Formulation des verres de confinement

Il y a quarante ans la France décidait de vitrifier industriellement les déchets ultimes issus de déchets nucléaires de haute et moyenne activité. Les verres de confinement, mis au point par le CEA, sont des matériaux sur mesure dont la composition chimique est adaptée à la fois pour être compatible avec les déchets à vitrifier, mais aussi pour optimiser leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés doivent être satisfaisantes, depuis l'état fondu jusqu'à l'état solide. Un vaste programme de recherche a été conduit, pour définir les verres de confinement des produits de fission issus du traitement des combustibles UOX (oxyde d'uranium) et des combustibles métalliques UMo (alliage Uranium-Molybdène) (tableau 7).

Nom du combustible utilisé Taux de combustion	UOX2 45 GWj/t	UOX3 60 GWj/t	UMo 4 GWj/t
Matrice de confinement	R7T7	HTC	UMo
Procédé de fusion % PFA	Creuset Froid ≈ 1170°C* 7,5 ⇔ 18,5	Creuset Froid ≈ 1170°C* 18,5 ⇔ X %	Creuset froid ≈ 1230°C*
MoO ₃ % massique Limite de solubilité	0,9 ⇔ 2,4	2,4 ⇔ Y %	12 %
P ₂ O ₅ % massique	0,22	0,4	3,69
Microstructure des matrices	Verre homogène	Verre homogène ou Vitrocéramique	Vitrocéramique

Tableau 7 : matrice et procédé de confinement des solutions de produits de fission françaises suivant leur origine. X % représente le taux de charge en PFA (produits fission actinides), Y % est le taux de MoO₃, X et Y sont en cours d'optimisation. *Températures nominales de fonctionnement optimisées et prévues pour le procédé industriel.

Cependant, les combustibles nucléaires évoluent selon une augmentation de leur temps de séjour en réacteur et de leur taux de combustion. Cela conduit à des solutions à vitrifier contenant plus de produits de fission actinides (PFA). Par exemple, des verres de nouvelle génération (verre HTC) sont en cours de développement pour confiner des PF issus du traitement de combustibles usés UOX3 à haut taux de combustion (45 GWe.j/t à 60 GWe.j/t). Le premier verre de confinement se nomme « R7T7 » c'est un boro-silicate et il est produit industriellement depuis 1989 dans les ateliers R7 et T7 de La Hague, site utilisé pour les déchets issus des combustibles UOX1 et UOX2. D'autres verres de confinement existent. Par exemple, le verre UMo est utilisé pour le traitement de combustibles métalliques contenant des taux de Molybdène plus importants (12% massique).

La formulation des verres de confinement résulte, à chaque fois, d'un compromis à trouver entre trois objectifs qui sont : la flexibilité chimique du verre devant insérer, dans sa structure et à l'échelle atomique, plus d'une trentaine d'éléments chimiques, la faisabilité technologique de la vitrification et le bon comportement à long terme du colis de verre qui doit assurer le confinement des radionucléides. La connaissance des propriétés physico-chimiques des mélanges vitrifiables de déchets radioactifs permet de guider la formulation des verres. Les thèmes les plus importants sont les suivants :

- la solubilité des oxydes d'éléments du déchet (Mo, P, Pu, Am, Np, terres rares, platinoïdes...) dans le verre ;
- la structure des verres de produits de fission ;
- la rhéologie du verre en fusion
- les propriétés de transport électrique et thermique du verre en fusion ;

• la durabilité chimique des verres et leur stabilité thermique vis-à-vis de leur aptitude à résister à la dévitrification ;
C'est le premier thème qui a été étudié dans ces deux thèses.

III.3. Le verre de confinement UMo (Thèse C. Cousi)

Un important programme de développement d'une matrice vitreuse de référence a été engagé depuis Novembre 1998 pour la vitrification des solutions molybdiques UMo-MoSnAl entreposées à Cogema-La Hague, issues du retraitement opéré de 1966 à 1984 sur des combustibles à Uranium métallique dont la tenue mécanique avait nécessité l'ajout de Molybdène. Il a abouti au choix d'une matrice élaborable à 1230°C : le verre UMo de référence appelé verre « SUMo2-12C », sa composition chimique est donnée dans le tableau 8.

Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	ZnO	ZrO ₂
% massique	35,99	12,96	8,79	5,67	6,18	3,69	12,00	5,62	7,14
% molaire	44,56	13,84	10,54	7,51	4,5	1,93	6,19	5,13	4,31

Oxyde	Li ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	TeO ₂	SrO	Y ₂ O ₃	TcO ₂
% massique	0,20	0,14	0,28	0,06	0,03	0,06	0,04	0,03	0,04
% molaire	0,49	0,26	0,13	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03

Oxyde	SnO ₂	Cs ₂ O	BaO	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	RuO ₂
% massique	0,06	0,02	0,05	0,06	0,11	0,04	0,20	0,04	0,11
% molaire	0,03	0,005	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,06

Tableau 8 : composition chimique du verre UMo référence appelé aussi « SUMo2-12c ».

Par rapport au verre R7T7, le verre UMo a la particularité d'être hétérogène (figure 31).

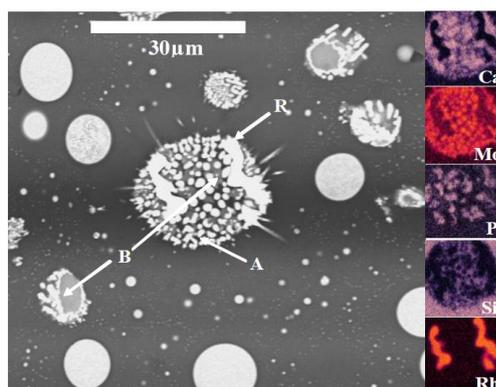


Figure 31 : image MEB d'une version inactive de la matrice vitrocristalline SUMo2-12c développée pour le conditionnement des solutions UMo. La phase sombre correspond à la matrice vitreuse appauvrie en éléments Mo, P, Ca et O [30]. (A : phase blanche contenant Ca, Mo et O ; B : phase grise contenant P, Ca et O ; R : phase R : Rh).

La matrice de confinement est une vitrocéramique constituée d'une matrice vitreuse majoritaire et de particules sphériques (gouttelettes) dispersées uniformément dans la matrice vitreuse

riche en oxydes de molybdène et de phosphore. La seule phase cristalline observée lors du refroidissement de la fonte est la phase powellite CaMoO_4 chimiquement durable. Cette matrice de confinement possède les qualités requises (durabilité chimique et stabilité thermique) pour l'immobilisation des solutions UMo-MoSnAl. Néanmoins, la présence de ces hétérogénéités peut influencer sur les performances de confinement du verre.

La microstructure de cette matrice révèle qu'un phénomène de séparation de phase liquide-liquide (microscopique) précède la cristallisation de CaMoO_4 lors du refroidissement. Il était donc important de contrôler la microstructure finale de cette vitrocéramique, et pour cela, de comprendre les mécanismes mis en jeu du refroidissement lors des étapes de séparation et de cristallisation.

La thèse de C. Cousi a consisté à étudier alors l'effet de deux éléments chimiques du verre UMo sur cette séparation de phase et la cristallisation : le molybdène et le phosphore. Le choix de ces deux éléments réside dans le fait qu'ils sont présents dans les principales phases observées dans le verre UMo et que ce sont des agents connus de séparation de phase et de cristallisation dans les verres de silicate. Enfin, les deux oxydes MoO_3 et P_2O_5 se trouvent en quantité importante dans le verre UMo respectivement 12,00 et 3,69 % massiques (tableau 8). La présence du phosphore est due à la dégradation du tributyl phosphate utilisé pour l'extraction de l'uranium, procédé Purex, et le molybdène provenant du combustible usé. Dans la thèse, le verre UMo a été simplifié en composition $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, nommé verre modèle pour les raisons suivantes :

- un minimum d'oxydes pour obtenir un verre simple pour permettre la compréhension des phénomènes
- conservation du calcium et du sodium afin de retrouver des phases comparables dans le verre UMo

A cette période, le centre commun de mesures de RMN de Lille ne possédait pas de sonde bas gamma pour réaliser des expériences RMN du ^{95}Mo sur ces échantillons. Par conséquent la RMN du ^{29}Si a été utilisée pour observer l'impact structural du phosphore et du molybdène séparément et conjointement sur la structure du réseau silicaté SNC : $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$, de composition chimique molaire : 64,8 SiO_2 - 20,0 Na_2O - 15,2 CaO . La RMN du ^{31}P a été utilisée pour connaître la spéciation du phosphore dans ces verres. Puis, des traitements thermiques ont été réalisés sur différentes compositions de verre pour comprendre la démixion et la cristallisation de phases en fonction du taux de phosphore et du molybdène.

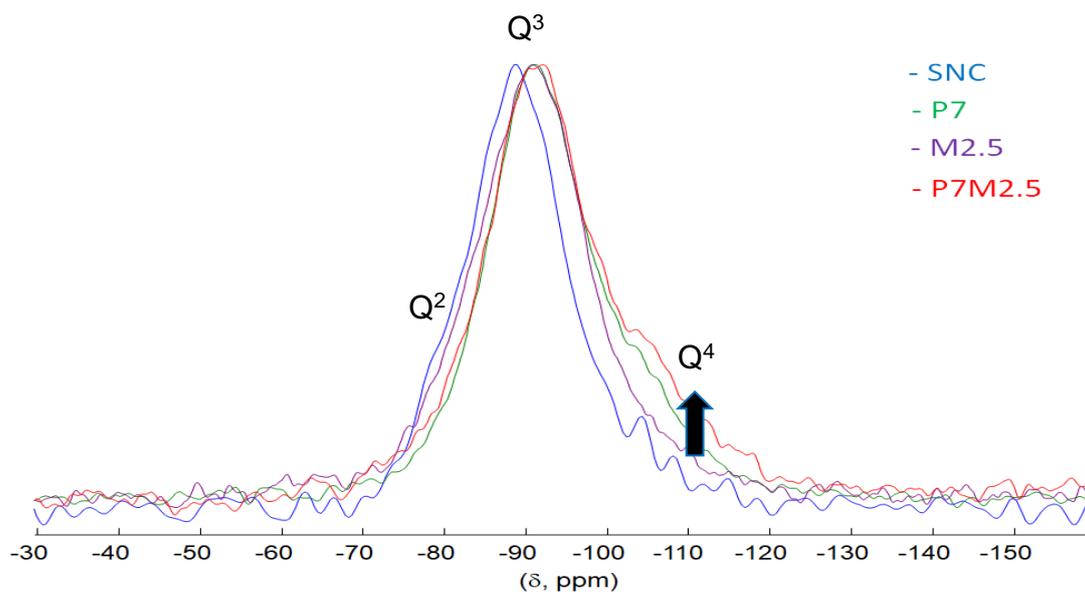


Figure 32 : spectres RMN-MAS ^{29}Si (9,4 T) des verres SNC, M2.5, P7 et P7M2.5.

D'après la figure 32 qui représente les spectres RMN du Si des différents verres : SNC (verre initial, sans phosphore et sans molybdène), P7 (verre SNC dopé au phosphore, 7% massique en P_2O_5), M2.5 (verre dopé au molybdène, 2,5% massique en MoO_3) et P7M2.5 (verre SNC dopé à la fois par le molybdène 2,5% et le phosphore 7% massique), on observe que le phosphore et le molybdène produisent le même effet repolymérisant sur le verre de silicate sodo-calcique SNC, à savoir une diminution du déplacement chimique global. Comme pour le phosphore (vu dans la partie Bioverre), le molybdène s'insère aussi dans la structure du réseau silicate sous forme d'entités tétraédriques isolées MoO_4^{2-} qui s'associent aux cations Ca^{2+} et/ou Na^+ . Ainsi pour assurer la neutralité électrique du système, les entités silicates se condensent d'où l'augmentation des Q^4 , et une diminution des Q^2 .

La figure 33 présente les spectres RMN du ^{31}P des verres P7 et P7M2.5 et leurs décompositions. Deux pics de résonance sont observés : l'un à 7,6 et à 6,8 ppm associé à la présence de complexes orthophosphate mixtes : $[\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}]$, et l'autre à -1,6 ppm et -2 ppm associé à la présence de complexes pyrophosphates mixtes $[\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, comme dans nos bioverres.

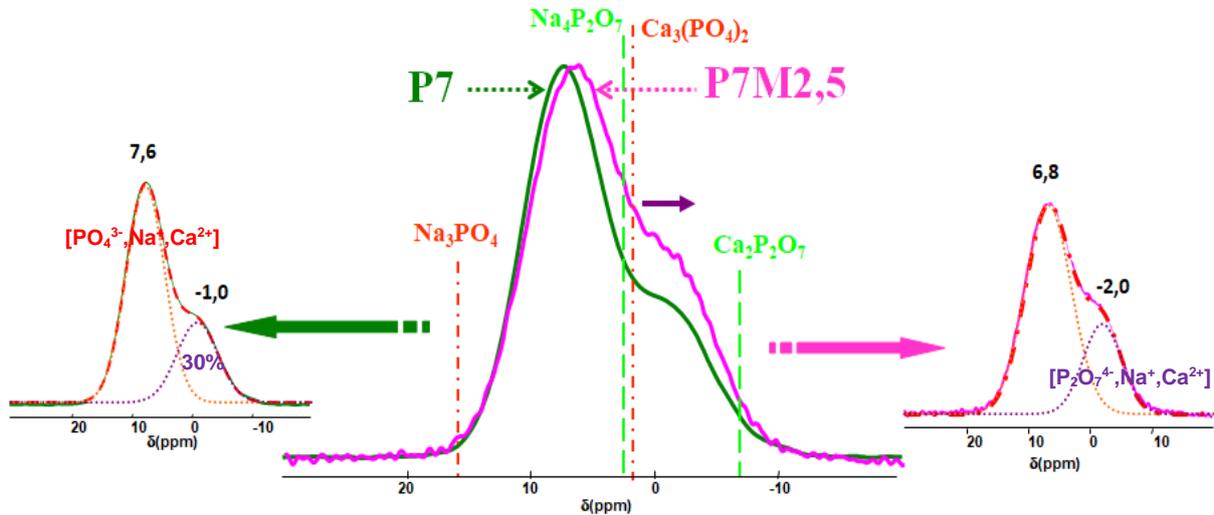
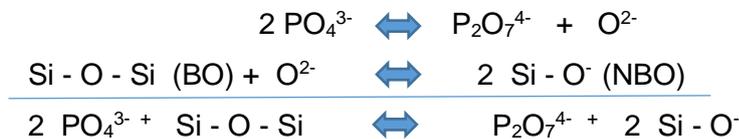


Figure 33 : spectres RMN MAS ^{31}P (9,4 T) des verres P7 et P7.5 et ses décompositions.

En comparaison avec nos bioverres, les pourcentages de ces complexes sont différents puisqu'on y observe nettement plus la formation de complexes pyrophosphates ($\approx 30\%$) contre $\approx 10\%$ (bioverres). Cette valeur élevée s'explique par le fait qu'il existe un équilibre entre ces complexes phosphates qui dépend de l'acido-basicité [Grussaute et al. 1995] du verre liée à l'activité des ions O^{2-} . Cet équilibre résulte des réactions suivantes :



Etant donné que les verres de confinement possèdent des taux de silice élevés : 64,8 % SiO_2 contre 42 à 55% SiO_2 dans nos bioverres, donc des systèmes plus polymérisés (plus de Si-O-Si), l'équilibre est alors déplacé vers la formation des complexes pyrophosphates.

Lorsque les verres SNC contiennent des taux supérieurs à 3,5% massique de MoO_3 , les phases : Na_2MoO_4 en proportion majoritaire et CaMoO_4 minoritaire, cristallisent après refroidissement du verre fondu, avec la présence supplémentaire de $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ pour des teneurs très élevées (12 % MoO_3). Lorsque les verres SNC contiennent des taux supérieurs à 7% de P_2O_5 , les verres présentent la phase cristalline CaNaPO_4 , et lorsque les verres contiennent à la fois ces deux éléments, les verres présentent l'ensemble des phases cristallines citées précédemment. Il a aussi été montré que le phosphore diminue la solubilité du molybdène et favoriserait ainsi la cristallisation des molybdates. La quantification de toutes ces phases cristallisées a été réalisée par affinement Rietveld.

Grâce aux résultats issus de la RMN, de la DRX et des analyses au MEB, une séquence probable de cristallisation du verre modèle $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ a été proposée (figure 34).

A haute température, à 1400°C , le liquide est homogène. Ensuite à 1170°C , il se produit une démixtion verre A/verre B : les deux verres formés sont d'une part du verre résiduel qui constituera la phase vitreuse du matériau refroidi, et d'autre part un verre constitué de MoO_3 , P_2O_5 , Na_2O et CaO , présent sous forme de gouttellettes de démixtion. La phase NaCaPO_4 cristallise à l'interface verre résiduel/gouttellettes de démixtion. Puis, les molybdates Na_2MoO_4 (majoritaire) et CaMoO_4 (minoritaire) cristallisent au centre de ces gouttellettes.

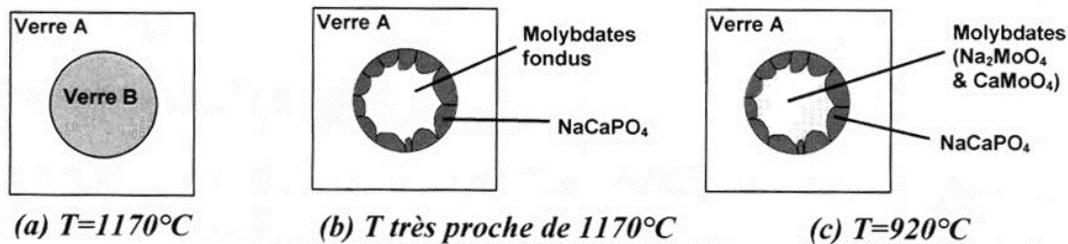


Figure 34 : séquence hypothétique de cristallisation du verre UMo
 (a) Séparation de phase liquide-liquide ($T=1170^\circ\text{C}$) (b) Cristallisation des phosphates (T très proche de 1170°C) (c) Cristallisation des molybdates ($T=920^\circ\text{C}$).

Dans ce système simplifié de C. Cousi, les phases cristallines CaMoO_4 et Na_2MoO_4 sont présentes simultanément au sein des particules sphériques (figure 35) en plus de NaCaPO_4 . Or ce comportement diffère du verre UMo complet qui ne contient pas la phase Na_2MoO_4 , ni NaCaPO_4 après refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

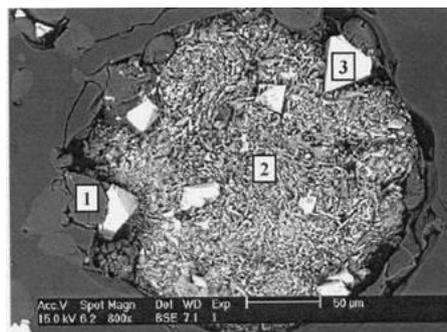


Figure 35 : image MEB du verre modèle refroidi à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.
 (1, NaCaPO_4 ; 2, Na_2MoO_4 3, CaMoO_4).

La simplification du système n'a malheureusement pas permis de reproduire les phénomènes de séparation de phase et de cristallisation du verre industriel UMo. Finalement, il a été nécessaire de complexifier la composition du verre modèle pour se rapprocher de celle du verre industriel (UMo) en y introduisant ainsi le bore. Cette idée fut reprise en partie dans la thèse de Magali Magnin.

III.4. Le verre de confinement HTC (Thèse M. Magnin)

Le premier objectif de la thèse de M. Magnin fut d'étudier l'influence de différents rapports Na/Ca et du taux de B₂O₃ de la matrice de confinement du verre boro-silicaté HTC sur la formation de Na₂MoO₄ afin de contrôler la structure du liquide et la microstructure finale du verre pour éviter sa formation. En effet, cette phase molybdique riche en sodium étant fortement hydrosoluble, sa présence est rédhibitoire dans les colis de verre nucléaire. Puis, le second objectif fut d'optimiser « la formulation » du verre de confinement HTC pour y augmenter ainsi le taux de PFA donc du taux d'insertion du molybdène (Y% cf tableau 7). La stratégie adoptée pour l'optimisation de la formulation de la matrice HTC s'est appuyée sur l'ensemble des données de base acquises lors de l'étude des matrices de confinement R7T7 et UMo.

L'étude de l'environnement local du molybdène dans ces verres et son rôle structural au sein du réseau borosilicaté était donc nécessaire pour mieux comprendre ces mécanismes (séparation de phase et cristallisation), et d'augmenter ainsi sa solubilité. Entre temps, le centre RMN ayant acquis une sonde bas gamme, des expériences RMN du Mo ont pu se faire. A cette période, il existait très peu d'articles sur la RMN du Mo, les seules études concernaient essentiellement les matériaux cristallisés, (ex : catalyseur MoP-Al₂O₃ [Montesinos et al. 2007], perovskite Sr₂FeMoO₆ [Colis et al. 2005], sulfure de molybdène [Bastow 1995], molybdates cristallisés [Espinose de Lacaillerie et al. 2005] etc ..., et sur deux systèmes de verre de composition chimique différente : AgI-Ag₂O-MoO₃ [Machida et al. 2008] et NaPO₃-MoO₃ [Santagneli et al. 2007]. En effet, en raison du faible pourcentage d'isotope du molybdène ⁹⁵Mo (15,72 %) et ⁹⁷Mo (9.46 %), de sa faible sensibilité en RMN avec un rapport gyromagnétique de -1,788.10⁷ rad/s/T pour le ⁹⁵Mo (15 fois inférieure à celle de l'hydrogène), du caractère quadripolaire du noyau (I=5/2), du faible pourcentage d'oxyde de molybdène contenu dans les verres (quelques pourcents molaire), leur analyse structurale a nécessité une première phase d'optimisation pour obtenir un signal exploitable en RMN. C'est pourquoi, j'ai contacté Julien Trebosc (ingénieur d'études au Centre Commun de Mesures de RMN Lille) pour mettre en place et optimiser les expériences RMN en Mo sur ces verres. Les premières expériences de RMN du ⁹⁵Mo ont été initiées en 2007 dans le cadre d'un premier projet déposé auprès du GDR « Matinex » puis un deuxième Matinex 2008 qui a permis de financer entièrement les expériences de RMN. Ce projet avait donc pour objectif de déterminer l'environnement chimique local du molybdène vis-à-vis notamment du sodium et du calcium dans une matrice vitreuse borosilicatée. Tout d'abord, ces expériences RMN ont été développées et appliquées sur des échantillons de référence vitreux : des verres du système SiO₂-B₂O₃-CaO-MoO₃, nommé SiCaMo, et SiO₂-B₂O₃-Na₂O-MoO₃ nommé SiNaMo, et cristallisés : Na₂MoO₄ et CaMoO₄. Ces expériences ont été faites sur un spectromètre RMN à haut champ (18,8 T) qui

nous a permis ainsi d'augmenter la sensibilité du noyau. En outre l'utilisation d'une nouvelle séquence en combinant : la HS (Hyperbolic secant) [Siegel et al. 2007] et la QCPMG (Quadripolar Carr-Purcell Meiboom) [Larsen et al. 1998], a permis aussi d'améliorer la résolution des spectres. Enfin, pour augmenter l'intensité des pics de résonance, lors de la synthèse, ces verres ont été enrichis en isotope ^{95}Mo à 60 %.

Choix de la composition du verre

Un verre simplifié du verre HTC appartenant au système quaternaire et de composition chimique molaire : 64,8% SiO_2 -10,5% B_2O_3 -13,7% Na_2O -8,4% CaO enrichi en MoO_3 à 2,5% molaire (limite de solubilité) a été choisi. Puis, différents taux d'oxydes contenus dans ce verre ont été testés pour évaluer leur impact sur l'environnement chimique du molybdène par RMN du Mo. Les différentes séries de verres présentées sont nommées : B_y (y : taux de bore), R_z ($z = \text{CaO}/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$), et Rz^* (verre sans B_2O_3) (tableau 9). En outre, une étude de l'impact du taux de bore et de calcium sur le réseau boro-silicaté a été investie en réalisant des expériences de RMN du ^{11}B , ces dernières ont été réalisées par Thibault Charpentier (Ingénieur-Chercheur au CEA Saclay).

	Oxydes	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	Nd_2O_3	MoO_3
Série B_y	B_0	72.4	-	15.3	9.4	0.1	2.8
	B_5	68.7	5.0	14.5	9.0	0.1	2.7
	B_{10} or $R_{0.38}$	64.8	10.5	13.7	8.4	0.1	2.5
	B_{15}	61.5	15.0	13.0	8.0	0.1	2.4
	B_{20}	57.9	20.0	12.2	7.5	0.1	2.3
Série R_z	R_0	64.8	10.5	22.1	-	0.1	2.5
	$R_{0.1}$	64.8	10.5	19.9	2.2	0.1	2.5
	$R_{0.2}$	64.8	10.5	17.7	4.4	0.1	2.5
	$R_{0.38}$ or B_{10}	64.8	10.5	13.7	8.4	0.1	2.5
	$R_{0.5}$	64.8	10.5	11.0	11.1	0.1	2.5
Série Rz^*	R^*_0	72.4	-	24.7	-	0.1	2.8
	$R^*_{0.1}$	72.4	-	22.2	2.5	0.1	2.8
	$R^*_{0.2}$	72.4	-	19.8	4.9	0.1	2.8
	$R^*_{0.38}$ or B_0	72.4	-	15.3	9.4	0.1	2.8
	$R^*_{0.5}$	72.4	-	12.3	12.4	0.1	2.8
Série R sans Mo	R_0 sans MoO_3	66.4	10.8	22.7	-	-	0.1
	$R_{0.2}$ sans MoO_3	66.4	10.8	18.1	4.6	-	0.1
	$R_{0.38}$ sans MoO_3	66.4	10.8	14.0	8.7	-	0.1
	$R_{0.5}$ sans MoO_3	66.4	10.8	11.2	11.3	-	0.1
	Verres références	SiCaMo	58.9	-	-	40.1	0.1
	SiNaMo	74.5	-	22.9	-	0.1	2.5

Tableau 9 : compositions chimiques molaires des différentes séries de verre (B_y , R_z et Rz^* et Rz sans MoO_3).

(A) Effet du taux de Bore sur l'environnement du Mo.

Les spectres RMN du ^{95}Mo des verres de cette série sont représentés sur la figure 36. Le déplacement chimique varie progressivement de -25 ppm pour B0 (sans bore) à -67 ppm pour B20. Le déplacement chimique du verre B0 est relativement éloigné de celui du verre référence SiNaMo indiquant un environnement mixte sodium/calcium autour des entités MoO_4^{2-} . Par comparaison avec nos verres de référence, il semble que le déplacement chimique du verre B20 soit très proche de celui du verre SiCaMo (-74 ppm), suggérant que les tétraèdres MoO_4^{2-} sont principalement associés par les cations Ca^{2+} . L'évolution du déplacement chimique de Mo évolue de manière linéaire avec le pourcentage de bore attestant d'un enrichissement des phases molybdates en calcium (figure 37).

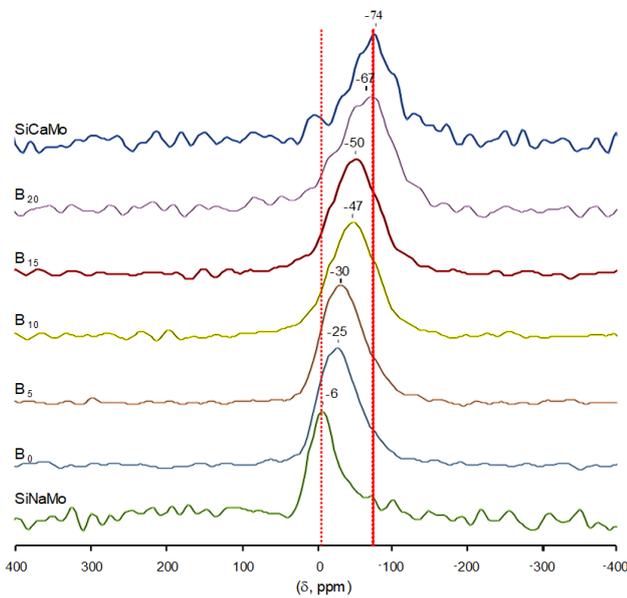


Figure 36 : spectres RMN-MAS- ^{95}Mo en fonction du taux de Bore des verres de la série By, et des verres de références : SiCaMo et SiNaMo (18,8 T)

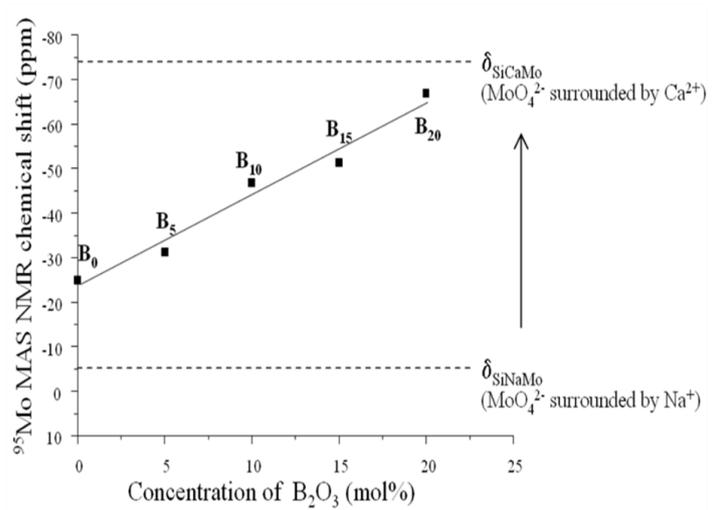


Figure 37 : évolution du déplacement chimique du ^{95}Mo en fonction du taux de Bore des verres de la série By

(B) Effet du taux de Calcium (avec et sans bore) sur l'environnement du Mo

(i) Série de verre Rz (avec bore)

Les spectres RMN des verres de cette série sont présentés sur la figure 38. Le déplacement chimique diminue progressivement lorsque la teneur en CaO (z) augmente.

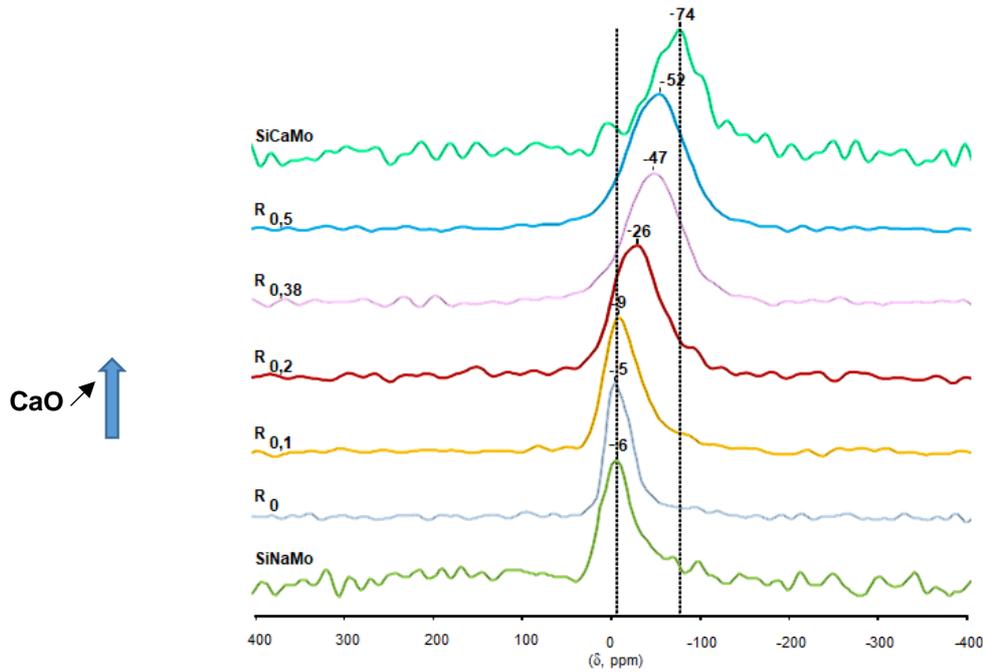


Figure 38 : spectres RMN MAS ^{95}Mo (18,8 T) en fonction du taux de Calcium (série R_z).

Les spectres des verres R_0 et SiNaMo dans lesquels les tétraèdres MoO_4^{2-} sont associés aux cations Na^+ sont presque identiques. Dans le verre $R_{0,1}$, la présence de 2,2% molaire de CaO produit un léger effet sur le déplacement chimique RMN (de -6 ppm à -9 ppm). L'écart devient plus prononcé pour le verre $R_{0,2}$ (-26 ppm) indiquant que l'environnement chimique autour MoO_4^{2-} devient mixte : présence à la fois de Na^+ et de Ca^{2+} . Le déplacement chimique du verre $R_{0,5}$ (-52 ppm) tend vers celui du verre standard SiCaMo (-74 ppm), suggérant qu'une proportion importante des tétraèdres MoO_4^{2-} est alors compensée par les cations Ca^{2+} .

(ii) Série de verre R_z^* (sans oxyde de bore)

Les spectres RMN de cette série de verre sont représentés sur la figure 39 et sont comparés aux spectres des verres de la série R_z (avec bore).

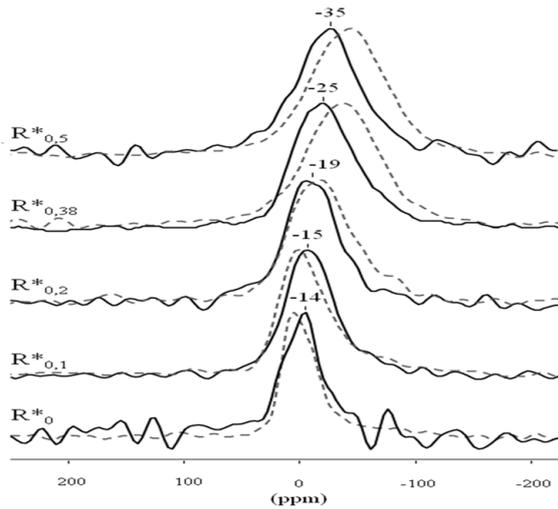


Figure 39 : spectres RMN-MAS du ^{95}Mo des verres de la série R^*z comparés (sans-bore,) aux spectres de leurs verres homologues de la série Rz (avec bore, - - -).

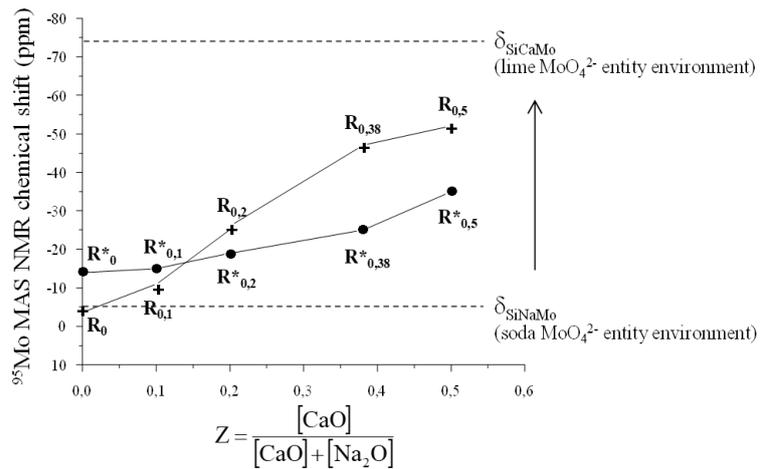


Figure 40 : Variation du déplacement chimique du ^{95}Mo en fonction du rapport $z = \frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}]}$ des verres des séries Rz et Rz^* . Les déplacements chimiques du Mo des verres étalons SiCaMo et SiNaMo ont également été reportés et sont représentés par les droites horizontales en pointillés

En l'absence de bore dans la composition, l'environnement des entités MoO_4^{2-} est moins sensible à l'augmentation du taux de calcium. En traçant le déplacement chimique du Mo de ces deux séries de verre en fonction du rapport z (figure 40), on constate que la présence d'oxyde de bore dans la série Rz la série a une influence significative sur l'environnement Mo à partir de $z=0,2$. L'environnement du molybdène est plus mixte : présence de Na^+ et Ca^{2+} dans les verres de la série Rz^* (sans bore) que dans les verres de la série Rz (avec bore).

(C) Effet du Bore sur la structure du réseau vitreux boro-silicaté

L'environnement sodique ou calcique des tétraèdres MoO_4^{2-} dans les verres est aussi corrélé avec la proportion d'unités tétraédriques BO_4^- présentes dans les verres. En effet, ces unités étant préférentiellement compensées par les ions Na^+ , l'environnement des tétraèdres MoO_4^{2-} dépendra de la proportion de Na_2O restant libre après compensation totale des unités BO_4^- . Ainsi pour toutes les séries de verre, la RMN du bore a été réalisée.

(i) Augmentation du taux de bore

Les spectres RMN du ^{11}B de cette série de verre sont représentés sur la figure 41. Le bore se présente dans les verres avec deux coordinations : B^{III} et B^{IV} dans les unités trigonales : $[\text{BO}_3]$ et tétraédriques : $[\text{BO}_4]$. Un important changement dans le rapport $[\text{BO}_3]/[\text{BO}_4]$ est observé avec la variation de la teneur en oxyde de bore.

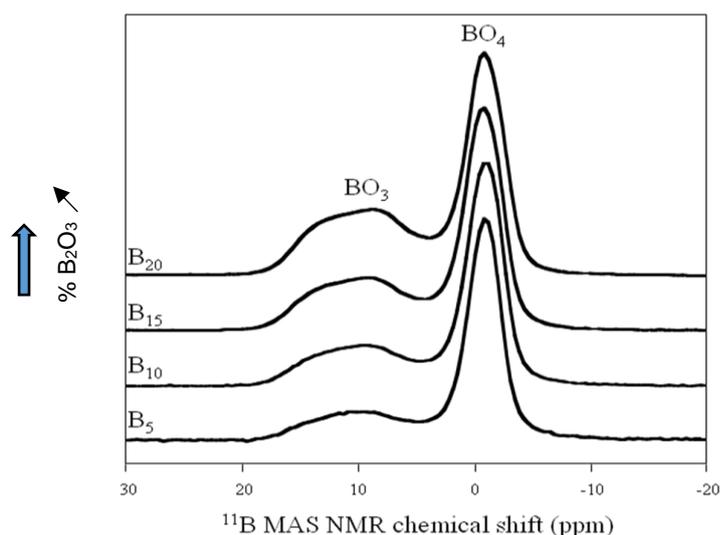


Figure 41 : spectres RMN-MAS- ^{11}B des verres de la série B_y en fonction du taux de Bore (11,75 T).

Les proportions relatives de ces deux contributions dans les différents verres sont présentées dans le tableau 10 et ont été obtenues après décomposition des spectres. La proportion de $[\text{BO}_4]$ a fortement diminué puisqu'elle est de 69,3 % pour le verre B5 et de 51,4% pour le verre B20 avec l'augmentation du taux du bore.

Verre	BO_4 %	BO_3 %	Composition nominale Na_2O (mol%)	Quantité Na_2O pour compenser les entités BO_4^- (mol%)	Quantité libre Na_2O (mol%)
B ₅	69.3	30.7	14.5	3.5	11.1
B ₁₀ or R _{0.38}	63.1	36.9	13.7	6.6	7.1
B ₁₅	57.1	42.9	13.0	8.6	4.4
B ₂₀	51.4	48.6	12.2	10.3	1.9

Tableau 10 : proportions relatives des unités $[\text{BO}_3]$ et de $[\text{BO}_4]$ obtenues par décomposition des spectres RMN du ^{11}B , quantités de Na^+ nécessaires à la compensation de charge de tous les BO_4^- et quantités de Na^+ libre des verres de la série B_y .

Pour tous les verres de cette série, il s'avère ainsi que la quantité Na_2O est suffisante pour assurer la neutralité électrique des BO_4^- .

(ii) Augmentation de la teneur en CaO :

(a) Série R_z (avec oxyde de bore)

Les spectres RMN du ^{11}B de cette série de verre sont présentés sur la figure 42, et les résultats des décompositions des spectres sont présentés dans le tableau 11.

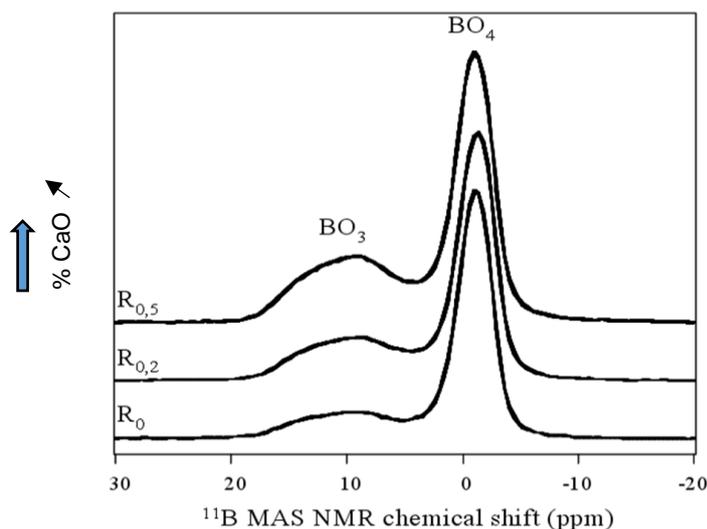


Figure 42 : spectres RMN-MAS- ^{11}B des verres de la série Rz (en fonction du taux de Calcium) (11,75 T).

Verre	[BO ₄] %	[BO ₃] %	Composition nominale Na ₂ O (mol%)	Quantité Na ₂ O pour compenser les entités BO ₄ ⁻ (mol%)	Quantité libre Na ₂ O (mol%)
R ₀	74.2	25.8	22.1	7.8	14.3
R _{0.2}	66.8	33.2	17.7	7.0	10.7
R _{0.5}	56.4	43.6	11.1	5.9	5.2

Tableau 11 : proportions relatives des unités [BO₃] et de [BO₄] obtenues par décomposition des spectres RMN ^{11}B , quantités de Na⁺ nécessaires à la compensation de charge de tous les BO₄⁻ et quantités de Na⁺ libre des verres de la série Rz.

Une variation significative des proportions relatives des [BO₃] et [BO₄] est observée avec la substitution progressive du calcium par le sodium. Une diminution du pourcentage de [BO₄] avec une augmentation de la teneur en CaO a été observée : 74,2% pour le verre R₀, et 56,4% pour le verre R_{0.5}. Ces résultats montrent qu'en présence d'oxyde de sodium et de calcium, les unités BO₄⁻ sont préférentiellement compensées par des cations Na⁺ plutôt que par des cations Ca²⁺. La concentration nominale de Na₂O a permis la compensation de toutes les unités [BO₄] pour tous les verres de la série Rz.

(b) Série de verre Rz (sans MoO₃ et avec bore)

Dans cette série de verre, la proportion BO₄ diminue linéairement avec la substitution progressive du calcium par le sodium (figure 43) comme pour la série de verre Rz. Ainsi la présence d'oxyde de molybdène n'a aucun effet significatif sur la proportion des [BO₄] donc sur le réseau borate silicate.

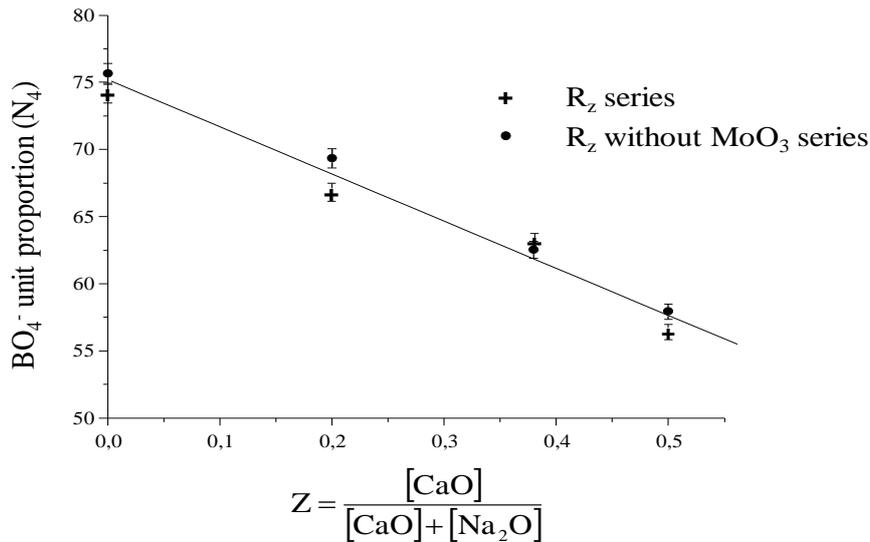


Figure 43 : Variation du pourcentage relatif d'unités BO_4^- (N_4) en fonction du rapport de concentration $z = [CaO]/([CaO]+[Na_2O])$ des verres des série R_z et R_z sans MoO_3

(D) Apport des résultats sur la cristallisation des phosphates de molybdates

Enfin, si on relie les valeurs de déplacements chimiques du Mo de toutes les séries de verre avec la quantité de Na^+ « libre » déterminée de manière indirecte par la RMN du ^{11}B , on peut observer une corrélation directe entre ces deux données (figure 44). Ainsi il est possible d'expliquer et de prévoir la cristallisation des phases molybdates : Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$ dans les verres borosilicates selon leur composition.

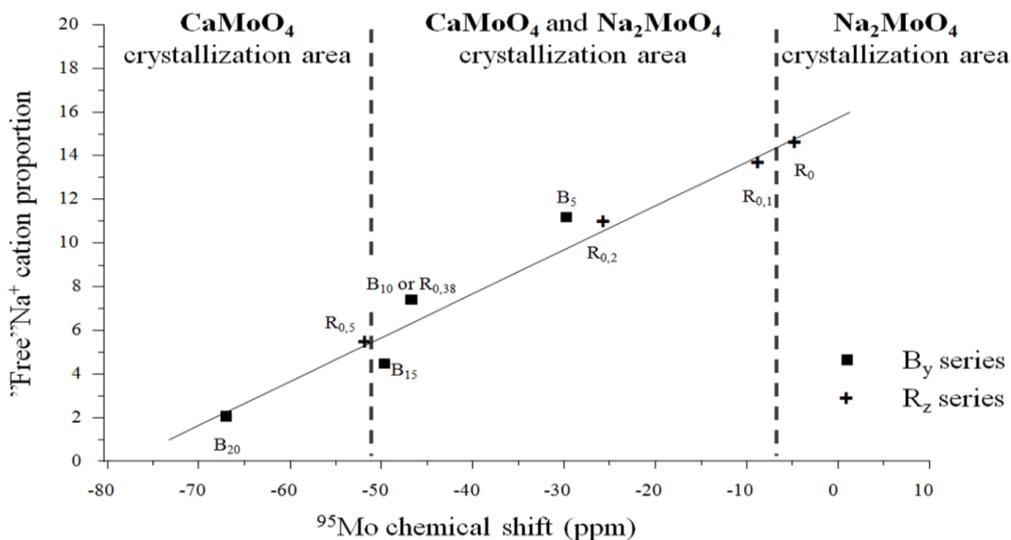


Figure 44 : évolution de la quantité de Na^+ libre en fonction du déplacement chimique du ^{95}Mo dans les verres des séries B_y et R_z .

C'est pourquoi, pour éviter la cristallisation de Na_2MoO_4 , la matrice de verre de confinement (verre HTC) pour la vitrification des solutions de déchets nucléaires devra être choisie parmi

des zones riches en bore ou en oxyde de calcium pour ne laisser qu'une petite proportion de Na^+ libres dans le réseau de verre pour compenser les entités molybdates.

III.5. Bilan

Dans le cadre de la thèse de Clémentine Cousi, la RMN du ^{29}Si et du ^{31}P a permis d'étudier l'impact du phosphore ou du molybdène en faible quantité, et les deux conjointement sur la structure d'un verre de silicate sodo-calcique. Ces deux dopants ont le même rôle structural : ils s'insèrent dans la structure sous forme de complexes phosphates ou molybdates, et induisent par conséquent une repolymérisation du réseau silicaté. Des modifications chimiques sont observées lors d'ajout de molybdène vis-à-vis des complexes phosphates présents. Au-delà d'une certaine teneur, ces deux éléments provoquent une démixtion en provoquant une séparation de phase suivie d'une cristallisation partielle en la formation de molybdates et de phosphates cristallisés.

Dans le cadre de la thèse de Magali Magnin, la RMN du ^{95}Mo s'est révélée être une technique puissante pour obtenir des informations sur la coordination et l'évolution de l'environnement du molybdène avec des changements de composition du verre. Les entités MoO_4^{2-} s'associent avec les cations Ca^{2+} lorsque la teneur en bore et en calcium augmente. Cette tendance est expliquée par le fait que la proportion d'unités BO_4^- diminue lorsque la teneur en calcium et en bore augmente selon les résultats de la RMN du ^{11}B . En supposant que les unités BO_4^- sont préférentiellement compensées par les cations Na^+ plutôt que par les cations Ca^{2+} , le nombre de cations Na^+ « libre » restants dans le réseau vitreux après une compensation complète des charges de tous les BO_4^- a pu être calculé. Il s'avère que la quantité de Na^+ « libre » contrôle ainsi la tendance des molybdates à cristalliser. En effet, l'augmentation de la teneur en bore et en oxyde de calcium conduit à une diminution du nombre de cations Na^+ « libre », ce qui favorise la cristallisation de la phase durable CaMoO_4 au détriment de la phase soluble Na_2MoO_4 .

Cette collaboration a donné lieu à 1 publication [*Magnin et al. 2011*], 1 chapitre dans un livre et un prix du meilleur article lors d'un congrès.

GLOSSAIRE

1 - Pâte = ciment + eau

2- Mortier = ciment + sable + eau

3- Béton = ciment + granulats + eau

4- Notation cimentaire = notation simplifiée pour décrire les phases chimiques dans les ciments anhydres et hydratés, ci-dessous quelques exemples :

Oxydes	Notation cimentaire
SiO ₂	S
CaO	C
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
MgO	<u>M</u>
SO ₃	<u>S</u>
H ₂ O	H

Anhydres		Hydrates	
Dénomination	Notation cimentaire	Dénomination	Notation cimentaire
Silicate tricalcique, alite	C ₃ S	Portlandite	CH
Silicate dicalcique, bélite	C ₂ S	Silicate de calcium hydraté	C-S-H
Aluminate tricalcique	C ₃ A	Ettringite, AFt	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂
Aluminoferrite, tétracalcique, brownmillérite	C ₄ AF	Monosulfoaluminate, AFm	C ₄ A \bar{S} H ₁₂
Sulfate de calcium, anhydrite	C \bar{S}	Gypse	C \bar{S} H ₂

CHAPITRE 3 : ACTIVITES DE RECHERCHE

Thème 2 : Apport de la RMN dans les matériaux cimentaires : application à la neutralisation/stabilisation des déchets radioactifs

I. Introduction

Depuis 2009, grâce à mes connaissances générales des ciments et à mes compétences en RMN, je collabore régulièrement avec C. Cau dit Coumes (Ingénieure-HDR au Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement) dans le cadre de collaboration via des thèses, et plus récemment, depuis 2014, avec C. Davy (Pr. à Centrale Lille Institut/UCSS Lille) dans le cadre de projets et d'un co-encadrement de thèse. La RMN est devenue un outil de plus en plus utilisé et indispensable pour étudier l'évolution structurale des phases cimentaires hydratées. En effet, par exemple l'hydratation de ciment Portland qui produit des hydrates de silicate de calcium (C-S-H) et d'aluminate de calcium (C-A-H) issus de la réaction sont des phases chimiques plus ou moins bien cristallisées et présentent un caractère nanocristallin, la diffraction des RX devient par conséquent dans ce cas très limitée. La RMN permet aussi d'étudier des ciments de différentes familles chimiques grâce aux éléments chimiques qui les constituent comme par exemple : le Si, le P et l'Al dans les ciments Portland purs ou composés de pouzzolane et/ou de cendres volantes, les ciments sulfo-alumineux et les ciments phosphates.

Dans le cadre de thèses, d'études et de post-doc, j'ai pu proposer des expériences RMN sur différents matériaux cimentaires. Ces études citées ci-dessous classées de manière chronologique ont concerné ainsi une partie des thèses :

- ✓ **ETUDE A** : L'influence de la température sur la stabilité de ciments Portland à bas pH composés de cendres volantes et/ou de fumée de silices par RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al . Travaux issus de la thèse T. Bach soutenue le 16/11/2010, projet collaboratif avec C. Cau dit Coumes.
- ✓ **ETUDE B** : L'étude du mécanisme retardateur du bore sur l'hydratation des ciments sulfo-alumineux par RMN du ^{11}B , du ^1H , et de ^{27}Al . Travaux issus de la thèse J.B. Champenois soutenue le 23/11/2012, projet collaboratif avec C. Cau dit Coumes.
- ✓ **ETUDE C** : L'influence du lithium et du bore sur le mécanisme l'hydratation de ciment sulfo-alumineux par RMN du ^5B , ^7Li , ^{29}Si et ^{27}Al . Travaux issus de la thèse de M. Dhoury soutenue le 10/11/2015, projet collaboratif avec C. Cau dit Coumes.

- ✓ **ETUDE D :** Quantification de la phase ettringite par RMN ^{27}Al dans des ciments Portland / Prestation 2015 pour l'Ecole des Ponts Paritech, avec G. Tricot.
- ✓ **ETUDE E :** L'étude de l'effet retardateur de l'acide borique sur des ciments phosphates de magnésium par RMN du ^{31}P et du ^{5}B . Travaux issus de la thèse de H. Lahalle soutenue le 10/11/2016, projet collaboratif avec C. Cau dit Coumes.
- ✓ **ETUDE F :** L'effet du séchage sur la structure des pâtes de ciment Portland par RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al , étude 2017, projet collaboratif avec C. Davy.
- ✓ **ETUDE G :** L'étude de l'activation alcaline de verre par RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al , étude 2018, projet collaboratif avec C. Davy.
- ✓ **ETUDE H :** L'étude de l'effet retardateur de l'aluminium sur les ciments phosphates par RMN du ^{31}P et de ^{27}Al . Post-doc A. Rousselet, 2020, projet collaboratif avec C. Cau dit Coumes.
- ✓ **ETUDE I :** L'étude de l'interaction d'un piègeur à hydrogène dans un ciment Portland par RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al , étude issue de la thèse Sandy Lanier que j'ai co-encadrée avec C. Davy soutenue le 15/12/2020 dont le titre est « Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé ».

Afin de réaliser certaines expériences RMN sur ces ciments, il a été nécessaire parfois d'utiliser un spectromètre à haut champ (18,8 T localisé à l'Université de Lille) pour améliorer la résolution des spectres et déterminer ainsi les différentes coordinations de l'Al (Al^{IV} , Al^{V} et Al^{VI}) comme pour le B (B^{III} et B^{IV}) dans certaines phases hydratées. Pour financer et réaliser ces expériences RMN, des « proposal » ont été déposés auprès de la fédération TGIR (Très Grande Infrastructure de Recherche) RMN Très Hauts Champs dont j'étais à chaque fois la dépositaire et la coordinatrice du projet.

La majorité des études citées précédemment dans le cadre de thèses pour lesquelles je suis intervenue, ont concerné essentiellement la compréhension du mécanisme d'hydratation des ciments avec comme application : la neutralisation/stabilisation des déchets radioactifs par cémentation.

II. La cémentation des déchets radioactifs

Les matrices cimentaires sont très utilisées pour la stabilisation et la neutralisation des déchets nucléaires de faible ou moyenne activité à vie courte (FMA-VC). Ces matrices présentent de nombreux avantages pour leur conditionnement : coût modeste, mise en œuvre facile du liant à température ambiante, bonne tenue mécanique, résistance acceptable à l'irradiation, stabilité dans le temps du matériau durci et consommation de l'eau provenant des déchets aqueux pour hydrater le ciment. Toutefois, ces déchets proviennent d'activités

nucléaires très diverses : les déchets d'aluminium métalliques (gaine combustible), les déchets boratés (résines échangeuses d'ions), les déchets tritiés (futurs déchets issus du nouveau réacteur ITER : International Thermonuclear Experimental Reactor) Certains d'entre eux peuvent réagir chimiquement avec les phases cimentaires ou avec l'eau de gâchage, avec de possibles effets néfastes sur leur tenue mécanique. Parfois les réactions d'hydratation étant trop rapides, souvent des retardateurs de prise sont utilisés pour faciliter leur mise en œuvre. Mais il peut se produire alors de nombreuses réactions chimiques souvent complexes et pas toujours clarifiées aujourd'hui entre ces adjuvants (retardateurs de prise, accélérateurs de prise ...) et les ciments. C'est pourquoi, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'interactions pour pouvoir les maîtriser et les optimiser. Ceux-ci sont traités dans les études B, C, E et H. A propos des futurs déchets tritiés et afin d'éviter une fuite des gaz tritiés qui seraient dangereux pour le site de stockage et l'environnement, un piègeur à tritium est nécessaire d'introduire dans la matrice cimentaire. Toutefois, il faut s'assurer de l'inertie chimique de ce piègeur vis-à-vis du ciment, ceci est développé dans l'étude I (thèse). En outre, d'autres problèmes liés à la réaction d'hydratation peuvent surgir lors de la cémentation des déchets car celle-ci étant exothermique, il est alors possible d'atteindre des températures élevées jusqu'à 80°C, ce qui peut alors mettre en défaut la durabilité chimique des colis. Ce problème est traité dans les études A et F.

C'est pourquoi, ce chapitre est présenté avec deux problématiques essentielles :

- quel est l'impact de la température sur la structure de différents ciments hydratés ?
- identifier et comprendre les interactions entre adjuvant ou déchet ou piègeur et matrice cimentaire.

Pour chaque étude, la contribution de la RMN a été mise en valeur.

III. Impact de la température sur la structure des ciments hydratés (Etudes A et F).

III.1. Rappels sur le mécanisme d'hydratation du ciment Portland et la structure des C-S-H/C-A-S-H

La figure 45 ci-dessous résume les phases chimiques présentes dans un ciment Portland de type CEM I anhydre et hydraté.

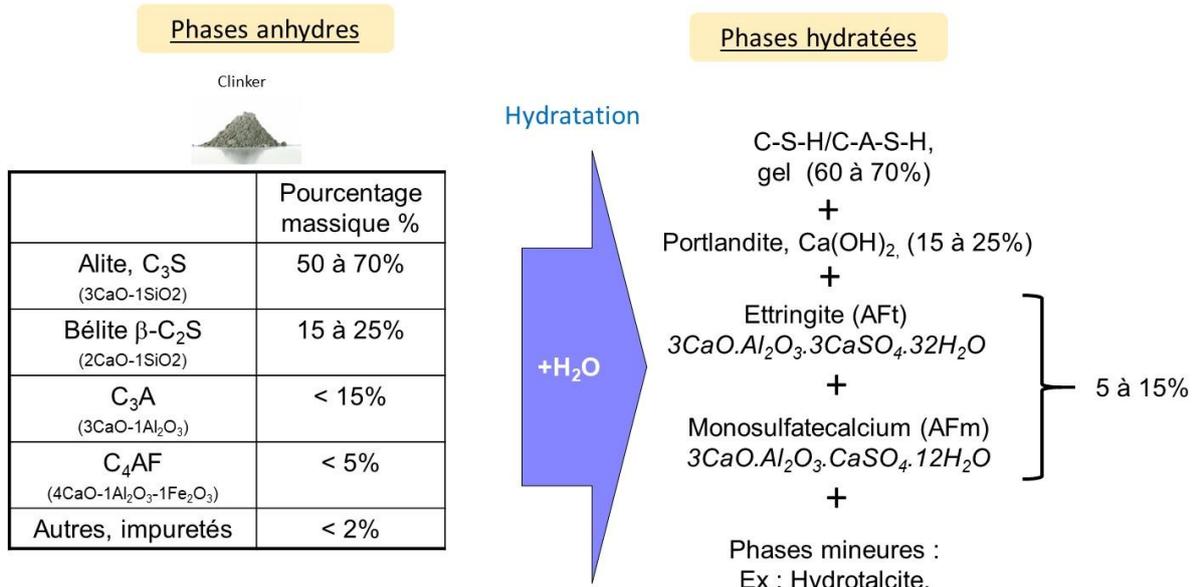
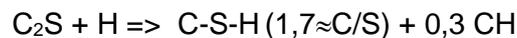
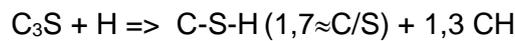


Figure 45 : composition minéralurgique d'un ciment Portland anhydre et hydraté.

(i) Les silicates de calcium hydratés notés C-S-H sont donc un des composés essentiels issus de la réaction d'hydratation des phases β-C₂S et C₃S présents dans les ciments Portland selon les réactions chimiques simplifiées suivantes :



En effet les C-S-H sont des composés non stœchiométriques, mal cristallisés, ils ont une structure intermédiaire entre les gels et les cristaux (figure 46), et on parle souvent de gel de C-S-H pour les qualifier.

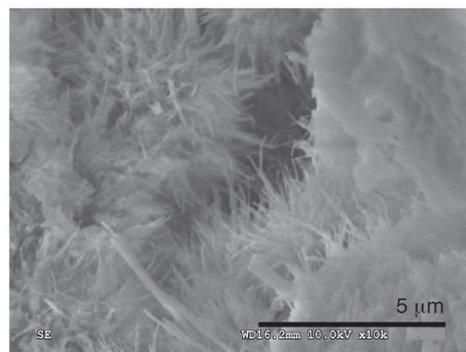


Figure 46 : aiguilles de C-S-H observées au MEB [Chen 2009].

La composition chimique des C-S-H dépend du rapport molaire CaO/SiO₂, noté (C/S). Leur formule générale est la suivante : (CaO)_x(SiO₂)_y(H₂O)_z avec 0,6 < (x/y) = (C/S) < 2 et 1 < z < 4. La valeur médiane du rapport (C/S) pour un ciment Portland pur est de l'ordre de 1,7-1,8 [Taylor 1997]. Toutefois, les C-S-H, à l'échelle atomique, présentent une structure nanocristalline et peuvent s'apparenter à des silicates hydratés naturels tels que la tobermorite

14 Å : $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (C/S=0,83) et la jennite $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C/S=1,5). La tobermorite et la jennite se caractérisent par une structure en feuillet comme pour les C-S-H. Un autre modèle est possible en intégrant la tobermorite et la portlandite, pour tenir compte de leur imbrication à l'échelle nanométrique [Bazzoni 2014]. La Figure 47.a représente la structure schématique d'un C-S-H cristallin, dérivée de celle de la tobermorite 14 Å [Bonaccorsi et al. 2005] : elle est composée de feuillets et comprend une couche de cations de calcium situés entre deux couches de chaînes linéaires, parallèles et théoriquement infinies de tétraèdres de silicate. Ces tétraèdres de silicate forment un motif qui se répète toutes les trois unités, nommé « dreierketten ». Ces unités « dreierketten » signifient que, sur trois tétraèdres, deux partagent leurs deux atomes d'oxygène restants avec un calcium du plan principal nommés Q^2_{P} (en paire, non pontant). Le dernier tétraèdre, dit tétraèdre pontant (ou *bridging*, Q^2_{B}), possède quant à lui deux oxygènes non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou des ions calcium présents dans l'inter-feuillet. Selon la teneur en aluminium dans le ciment, il peut se produire une substitution du silicium par cet élément dans les sites tétraédriques pour former alors des tétraèdres d'aluminates AlO_4 , et former ainsi un gel de silicate aluminaté de calcium hydraté nommé C-A-S-H (Figure 47.b). Cette substitution est facilitée par l'incorporation d'autres cations tels que Ca^{2+} , H^+ ou Na^+ dans l'espace inter-feuillet, pour assurer la neutralité électrique des charges.

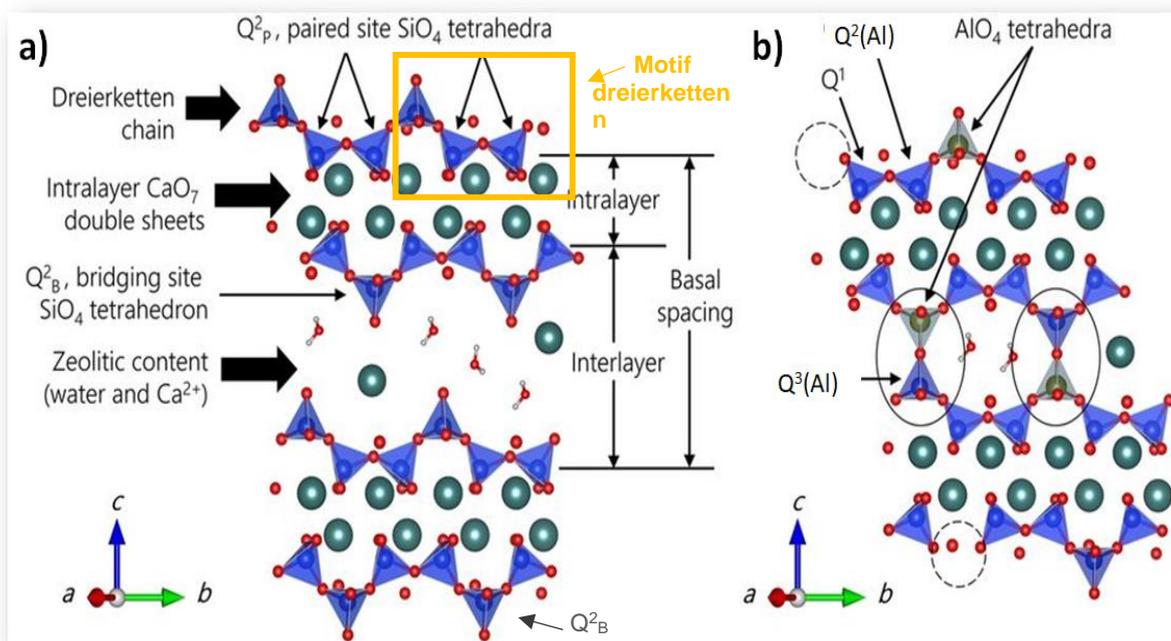


Figure 47 : schéma issu de [Geng et al. 2017] (a) structure d'un C-S-H cristallin d'après la tobermorite 14 Å, (b) structure atomique des C-A-S-H. Les sphères bleu, rouge, vert, blanc et gris correspondent à Si, O, Ca, H et Al respectivement. Les cercles en pointillés montrent les sites vacants de tétraèdres de silicate dans les sites pontants. La notation conventionnelle $\text{Q}^n(m\text{Al})$ est utilisée afin de décrire la structure de la chaîne aluminosilicate : les tétraèdres de silicates (bleu) sont reliés à n tétraèdres adjacents (SiO_4 ou AlO_4), dont m sont des AlO_4 (gris).

Selon la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en solution, la structure des C-S-H évolue : elle peut être représentée de manière schématique, soit par des longues chaînes pour des faibles concentrations, soit par des dimères pour des concentrations plus élevées en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figure 48).

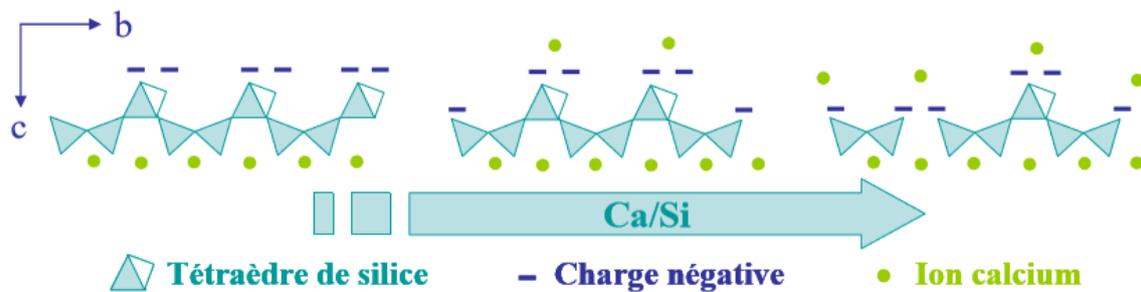


Figure 48 : Evolution de la structure des C-S-H (représentation simplifiée) en fonction du rapport Ca/Si [Haas 2012].

(ii) La Portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Elle est produite lors de l'hydratation du C_3S et C_2S , en même temps que les C-A-S-H. Elle est généralement cristallisée avec une morphologie hexagonale (figure 49).

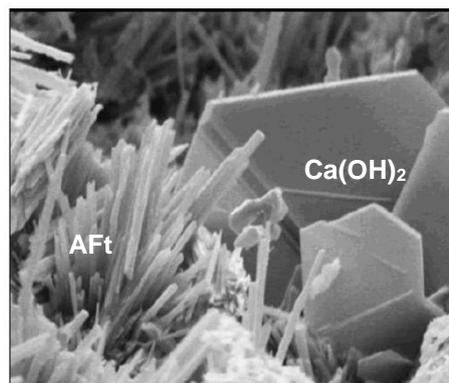


Figure 49 : plaquettes hexagonales d'hydroxyde de calcium (Portlandite) et aiguilles d'ettringite (AFt) dans un ciment Portland hydraté observées au Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

(iii) L'Ettringite (ou sel de Candlot)

Lors de l'hydratation, le C_3A et le gypse réagissent pour former un tri-sulfo-aluminate de calcium insoluble de formule chimique brute $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ appelé ettringite (ou AFt) ou en notation cimentière : $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3, 32\text{H}_2\text{O}$ [Thiery et al. 2017]. Ce composé très bien cristallisé se présente sous forme d'aiguilles très fines (figure 49). Le C_4AF a un rôle similaire au C_3A . En effet, le gypse réagit également avec le C_4AF pour former un sulfo-ferrite de calcium.

D'autres produits se forment dans le ciment Portland, selon la présence d'impuretés, d'additions (ciments Portland composés), au contact de l'air (carbonatation), et dans le temps : par exemple, l'ettringite se transforme progressivement en mono-sulfo aluminate de calcium nommé AFm de formule chimique : $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4), 12\text{H}_2\text{O}$ (ou

$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4).6\text{H}_2\text{O}$). En effet, lorsque le gypse est épuisé, la concentration en sulfates de la solution interstitielle décroît, l'ettringite devient alors instable et se dissout pour former l'AFm. On peut observer aussi en faible quantité la formation d'un silicate de magnésium hydraté nommé hydrotalcite, de formule chimique suivant : $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}.4\text{H}_2\text{O}$.

III.2. Influence de la température sur l'évolution chimique et structurale des ciments bas-pH (Etude A)

Les résultats présentés ci-après sont issus de la thèse de [Bach 2010], et ont fait l'objet de l'écriture d'un article [Bach et al. 2012].

L'une des options à l'étude pour la gestion des déchets nucléaires de moyenne et haute activité à vie longue est le stockage en formation géologique profonde. L'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs) a implanté un laboratoire souterrain nommé Cigéo à -500 m de profondeur (figure 50.a) dans une formation argileuse du Callovo-Oxfordien à Bure dans la Meuse. Les concepts de stockage aujourd'hui envisagés reposent sur un système modulaire permettant la gestion distincte de divers types de colis disposés dans des alvéoles accessibles par des galeries de manutention. La fermeture des galeries [IRSN, 2014] s'effectuerait à l'aide de bouchons d'argile gonflante s'appuyant sur des ouvrages massifs de béton (figure 50.b). Les deux principales préoccupations, dans le contexte d'un scellement mixte béton/argile, est la dégradation chimique et physique de l'argile sous l'effet du pH élevé de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire classique, et de la forte augmentation de température engendrée par l'hydratation du ciment au sein d'éléments très massifs qui peuvent donner lieu à retrait, et peuvent être à l'origine de fissurations *in situ*, potentiellement dommageables à la sûreté du site.

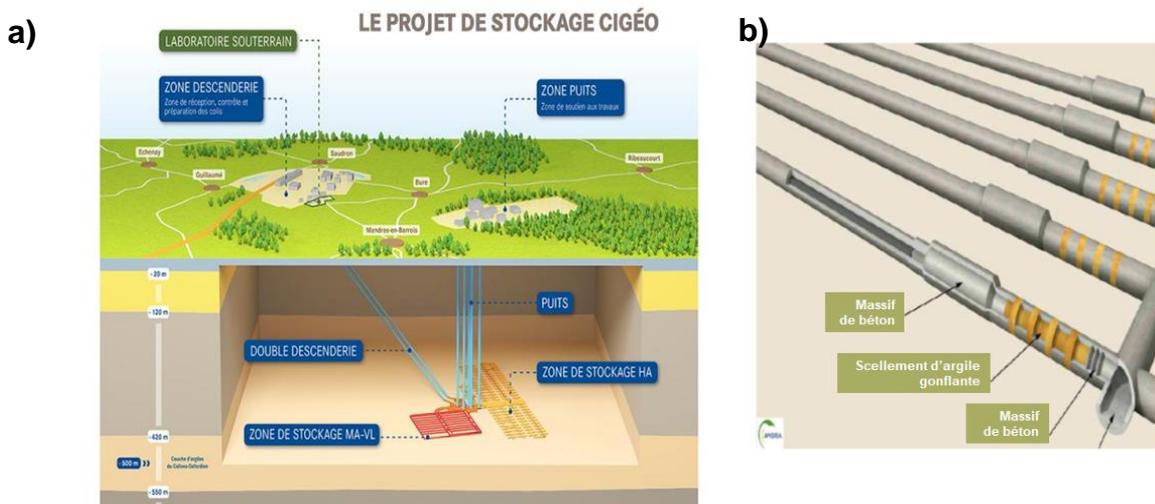


Figure 50 : a) stockage des déchets sur le site Cigéo b) principe de fermeture des galeries [IRSN, 2014].

La solution envisagée dans la thèse de T. Bach, fut dans un premier temps d'élaborer des « ciments bas-pH » à savoir un pH de la solution porale inférieur à 11. Les mélanges de ciments silico-calciques et de pouzzolanes (constituants riches en silice : cendres volantes ou fumée de silice) ont été sélectionnés car l'ajout de pouzzolanes à des ciments Portland classiques présente plusieurs avantages. La portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formée lors de l'hydratation du ciment Portland, présente une faible résistance mécanique et est en partie responsable du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH ~12,5). La réaction pouzzolanique convertit alors la portlandite en C-S-H secondaires selon la réaction suivante : $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{« SiO}_2, \text{ pouzzolane »} \Rightarrow \text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O (C-S-H)}$, le pH de la solution interstitielle sera ainsi diminué. Enfin, le ciment dilué par cet ajout diminue sa chaleur d'hydratation. Puis dans un second temps, une étude de la stabilité chimique et structurale de ces ciments a été faite à différentes températures de cure. Pour cela, deux liants hydratés « bas pH » préparés à partir de :

- 60% ciment Portland (CEM I) + 40% de fumées de silice *nommé pâte B40*
- 37,5% de ciment Portland (CEM I) + 32,5% de fumées de silice + 30% de cendres volantes *nommé pâte T1*,

ont été élaborés et caractérisés par RMN du Si et de l'Al, DRX, ATG et micro-sonde EDS, jusqu'à une période d'une année à différentes températures de cure : 20°C, 50°C et 80°C. Les compositions chimiques du ciment CEM I, des fumées de silice et des cendres volantes sont données en Annexe 3.

Analyse structurale des pâtes B40 hydratées durant 6 mois par RMN du ^{29}Si en fonction de la température de cure (figure 51)

Les spectres ont été décomposés avec le logiciel dmfit [Massiot et al. 2002], en utilisant soit des fonctions gaussiennes pour les phases constitutives des fumées de silice en raison de leur nature amorphe, soit des fonctions lorentziennes pour les phases anhydres cristallines et hydratées C-A-S-H pour leur caractère partiellement « organisé ». Lors de la décomposition, la largeur à mi-hauteur nommée FWHM (Full Width at Half Maximum) de chaque pic de résonance a été conservée au maximum. L'identification et la quantification de tous les sites sont présentées dans le tableau 12.

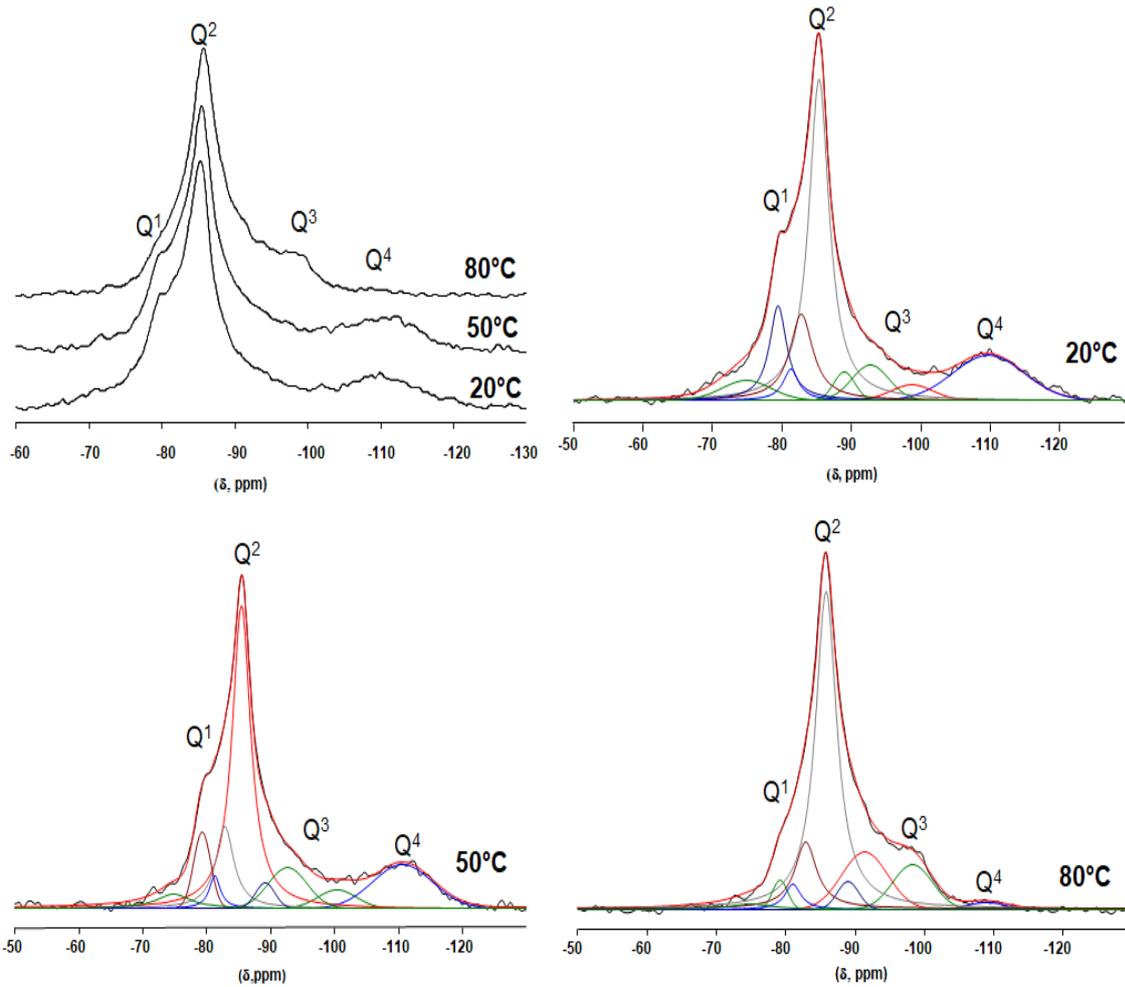


Figure 51 : spectres RMN-MAS du ^{29}Si (9,4 T) de la pâte B40 hydratée à 6 mois en fonction de la température de cure avec ses décompositions - Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

Déplacement chimique ^{29}Si (ppm) / Lorentzienne (L) ou Gaussienne (G)	Attribution des sites Si/Phase	Pourcentage (%)		
		20°C	50°C	80°C
[- 73.5 ; - 74.9] / L	C_2S , C_3S , Q^0 [Brunet et al. 2010]	5	4	1
[- 79.2 ; - 79.6] / L	C-A-S-H, Q^1 [Pardal et al.2012]	11	7	2
[- 81.0 ; - 81.7] / L	C-A-S-H, $\text{Q}^2(1\text{Al})$ [Pardal et al.2012]	3	3	3
[- 82.7 ; - 82.8] / L	C-A-S-H, Q^2_p , [Pardal et al.2012]	13	12	12
[- 85.3 ; - 85.8] / L	C-A-S-H, Q^2 , [Pardal et al.2012]	43	45	53
[- 88.9 ; - 92.7] / L	C-A-S-H $\text{Q}^3(1\text{Al})$ and Q^3	9	12	17
[- 98.1 ; - 100.4] / G	Fumée de silice Q^3	3	4	10
[- 108.9 ; - 111.1] / G	Fumée de silice Q^4	14	14	1
Total C-A-S-H		79	79	87
Total fumée de silice (Q^3+Q^4)		17	18	11
Longueur de chaîne MCL		13,0	19,6	71,5

Tableau 12 : identification et pourcentages des sites Si dans les pâtes B40 hydratées à 6 mois en fonction de la température.

La fraction des phases anhydres résiduelles (C_2S et C_3S) diminue lorsque la température de cure passe de 20 à 80°C, entraînant une plus grande progression de l'hydratation. L'élévation de la température de 50°C à 80°C a également entraîné une baisse significative du signal Q^4 (≈ 110 ppm) pour la fumée de silice, bien que les observations SEM aient révélé la présence de silice résiduelle dans la pâte même à cette température. Les trois spectres présentent une composante proche de -100 ppm caractéristique du Si des sites Q^3 des fumées de silice [Cong et al. 1993], dont l'aire a augmenté de manière significative entre 50 et 80°C. L'élévation de la température de 50 à 80 °C a donc dépolymérisé la fumée de silice par hydrolyse des Q^4 pour former des Q^3 . De plus, la réaction pouzzolanique a été accélérée par la température, comme en témoigne la réduction de la proportion de fumées de silice (sites $Q^3+Q^4=17\%$ à 20°C et 11% à 80°C). L'augmentation de la température de cure a entraîné aussi une polymérisation du gel C-A-S-H avec la diminution des sites Q^1 et l'augmentation des Q^2 , voire jusqu'à une réticulation des chaînes de silicate par la formation de sites Q^3 et $Q^3(1Al)$ supplémentaires. Pour confirmer la polymérisation des C-A-S-H, nous avons ainsi déterminé leur longueur de chaînes (MCL) (tableau 12) via la formule [Richardson 1999] :

$$MCL = 2 \left(\frac{Q1 + Q2 + \frac{3}{2}Q1(Al)}{Q1} \right)$$

On peut observer que la longueur de chaîne augmente de manière importante avec la température puisqu'à 20°C, le MCL qui est de 13 atteint 72 à 80°C. Cet allongement de ces chaînes avec le temps et la température a déjà été observé mais dans des pâtes de ciment Portland de classe G [Masse et al. 1993]. Nous noterons que les longueurs de chaînes C-A-S-H issues de l'hydratation de ces liants composés sont nettement supérieures à celles d'un ciment Portland pur qui se situent en moyenne entre 3,5 à 4 selon le temps d'hydratation. [Le Saoût et al. 2006] ont aussi étudié l'impact à la fois de la température et de la pression sur la structure mais sur des pâtes de ciment Portland de classe G en présence de sable et de fumée de silice. Ces auteurs ont calculé par contre un degré de connectivité par tétraèdre SiO_4 : \check{n} des C-A-S-H selon la formule :

$$\check{n} = \frac{Q1 + 2Q2 + 3Q3}{Q1 + Q2 + Q3}$$

et ont observé une augmentation de cette connectivité.

Analyse structurale des pâtes B40 hydratées durant 6 mois par RMN du ^{27}Al en fonction de la température (figure 52)

Pour la décomposition des spectres RMN de ^{27}Al , j'ai utilisé des composantes Lorentzienne ou Czjzek. Dans l'ettringite (AFt), l'aluminium se présente dans une coordination octaédrique (Al^{VI}) hautement symétrique, il ne subit aucun gradient de champ électrique et

aucun effet quadripolaire, la forme de distribution que j'ai utilisée par conséquent est une simple Lorentzienne. En revanche pour les autres sites : AFm, Al^V, et Al^{VI} présentant des pics asymétriques, j'ai utilisé le modèle Czjzek qui correspond à une distribution de moments quadripolaires et que l'on rencontre souvent dans des matériaux désordonnés. Ce modèle a été appliqué aussi par [d'Espinose de la Caillerie et al. 2008] sur une pâte pure de ciment alumineux (C₃A). La figure 52 montre les spectres simulés pour la pâte B40 hydratée en fonction de la température, le tableau 13 résume la distribution des sites d'aluminium.

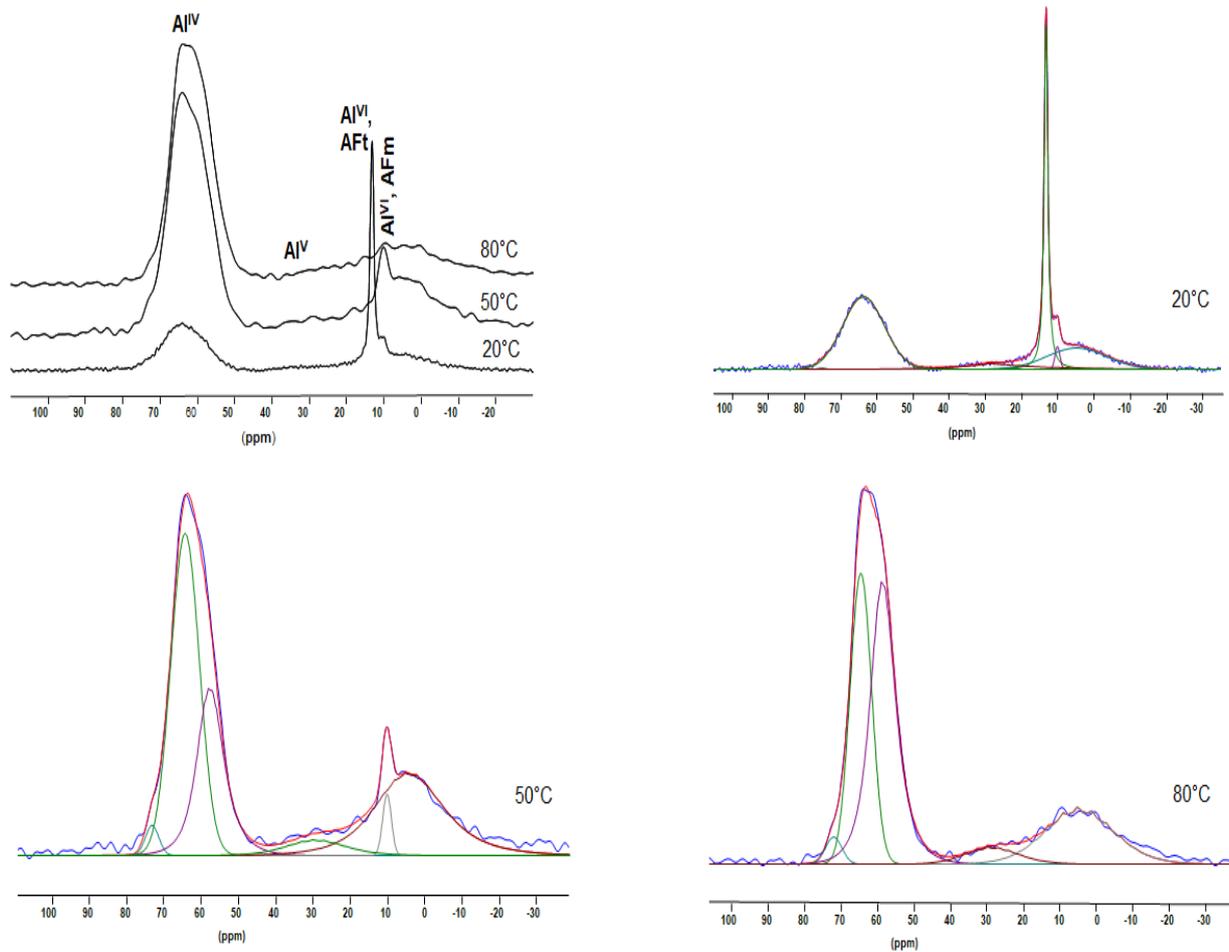


Figure 52 : spectres RMN-MAS de ²⁷Al (18,8 T) de la pâte B40 hydratée à 6 mois en fonction de la température de cure avec ses décompositions (AFt : Ettringite, AFm : Monosulfate).
Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

Déplacement Chimique ^{27}Al (ppm)	Distribution	Attribution des sites Al / Phase	Température (°C)		
			20	50	80
[72-74.1]	Gaussienne	Al^{IV} dans C-A-S-H: site Q^2	< 1	2	2
[64.4-64.6]	Gaussienne	Al^{IV} dans C-A-S-H: site Q^2_{p}	39	44	31
[57.1-59]	Gaussienne	Al^{IV} dans C-A-S-H: site Q^3	5	23	41
[29-30]	Czjzek	Al^{V} dans C-A-S-H	8	5	5
13.2	Lorentzienne	Al^{VI} , AFt (Ettringite)	27	0	0
[11.0-11.1]	Czjzek	Al^{VI} , AFm (Monosulfate)	6	3	0
[4.5-5.9]	Czjzek	Al^{VI} dans C-A-S-H	15	23	21
Total C-A-S-H			67	97	100

Tableau 13 : identification et quantification des sites Al dans la pâte B40 en fonction de la température de cure

D'après le tableau 13, on observe la disparition totale de l'ettringite (13,2 ppm) commençant à 50°C, et à 80°C pour la phase AFm minoritaire (10,1 ppm), cette dernière phase n'ayant pas été détectée par diffraction des rayons X, en raison probablement de sa très faible teneur et/ou de sa mauvaise cristallinité. La variation très importante de la quantité de C-A-S-H qui passe de 67% à 100% avec la température indique à nouveau un état d'avancement de la réaction d'hydratation plus élevé.

L'ensemble des résultats issus de la RMN du Si et de l'Al ont permis de mettre en évidence des changements chimiques et structuraux des C-A-S-H présents dans la pâte B40 en fonction de la température de cure. Il en ressort premièrement que l'ettringite se décompose alors : une partie des sulfates est adsorbée sur les C-A-S-H et l'autre partie est relarguée dans la solution porale. Deuxièmement l'accroissement de la température accélère la cinétique d'hydratation et engendre un allongement des chaînes de tétraèdres silicates, et provoquerait *in fine* une réticulation des chaînes par la formation des sites Q^3 . Avec l'augmentation de la température, il a aussi été démontré qu'une dépolymérisation des fumées de silice s'opérait en raison d'une augmentation des sites Q^3 , due à la réaction pouzzolanique de la portlandite avec la silice. Et enfin une augmentation du taux d'insertion de l'aluminium dans les C-S-H a été observée dans ces deux pâtes via Al^{IV} dans C-A-S-H. Comme pour la pâte B40, nous avons observé les mêmes changements chimiques et structuraux que dans la pâte T1 (figure 53).

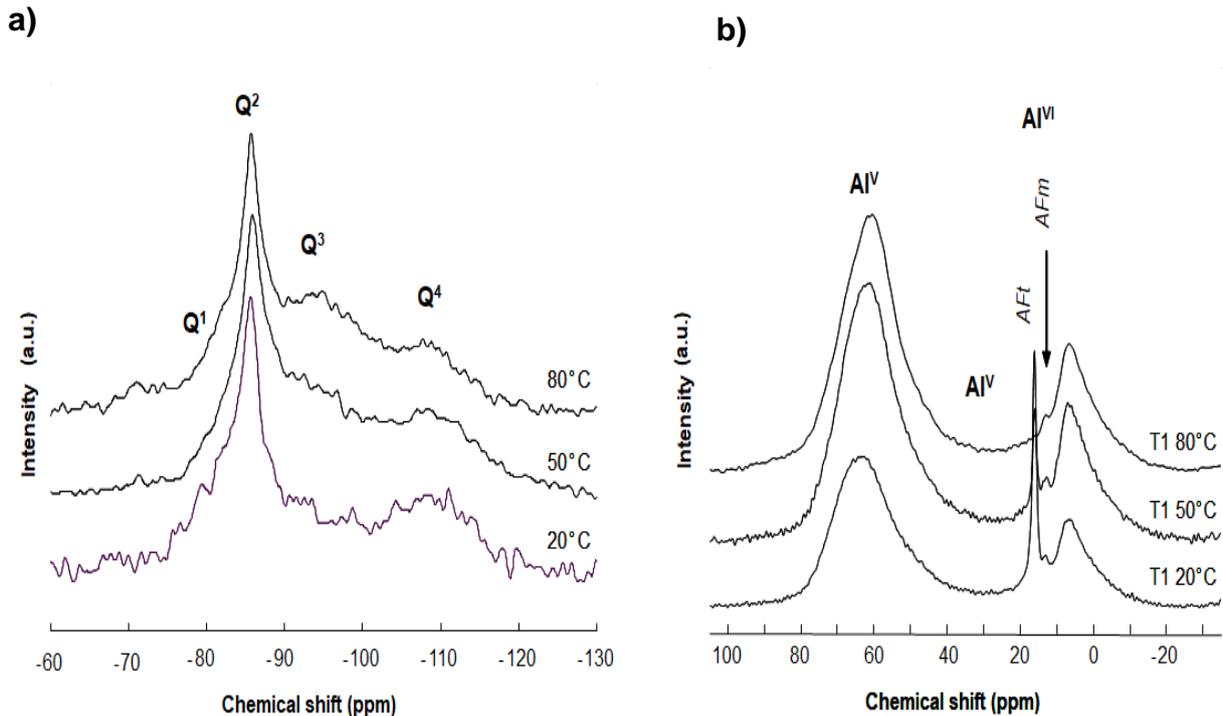


Figure 53 : spectres RMN-MAS du a) ^{29}Si et b) ^{27}Al des pâtes T1 à 6 mois d'hydratation en fonction de la température de cure.

III.3. Influence de la température sur le retrait des bétons/ciments Portland CEM I et CEM V

L'ensemble des résultats présentés ci-après a fait l'objet de l'écriture d'un article [Zhang et al. 2017]. Cette étude résulte d'un projet en collaboration avec le Pr. C. Davy et G. Tricot.

Toujours dans le cadre de l'enfouissement des déchets nucléaires en profondeur sur le site de Bure, l'objet de cette étude fut de comprendre le retrait de grande amplitude à 80°C de ces bétons de stockage, qui génère un retrait et qui ne semble pas s'arrêter avec le temps. Elle fut abordée et étudiée dans les thèses suivantes : [Brue 2009] et [Zhang 2014]. Par ailleurs, lors de la mise en place des déchets, l'humidité relative varie dans les tunnels, essentiellement du fait de la ventilation qui peut provoquer une dé-saturation partielle du béton. Cette problématique est illustrée par la figure 54 qui montre l'évolution du retrait d'un béton CEM I (100 % ciment Portland) après 6 mois de cure en présence d'une solution saturée en chaux en fonction de la perte de masse à deux températures de séchage 20°C et 80°C et sous différents taux d'humidité, ce séchage s'est fait sur 1991 jours (5 ans 1/2). La même expérience a été réalisée aussi sur un béton CEM V (composé de 22% de fumée de silice, 22% de laitier haut-fourneau et 56% de ciment Portland). Les résultats sont similaires pour le béton CEM V mais avec une plus longue durée de la phase 3 à 80°C. Les analyses chimiques de ces deux ciments sont reportées dans l'Annexe 4.

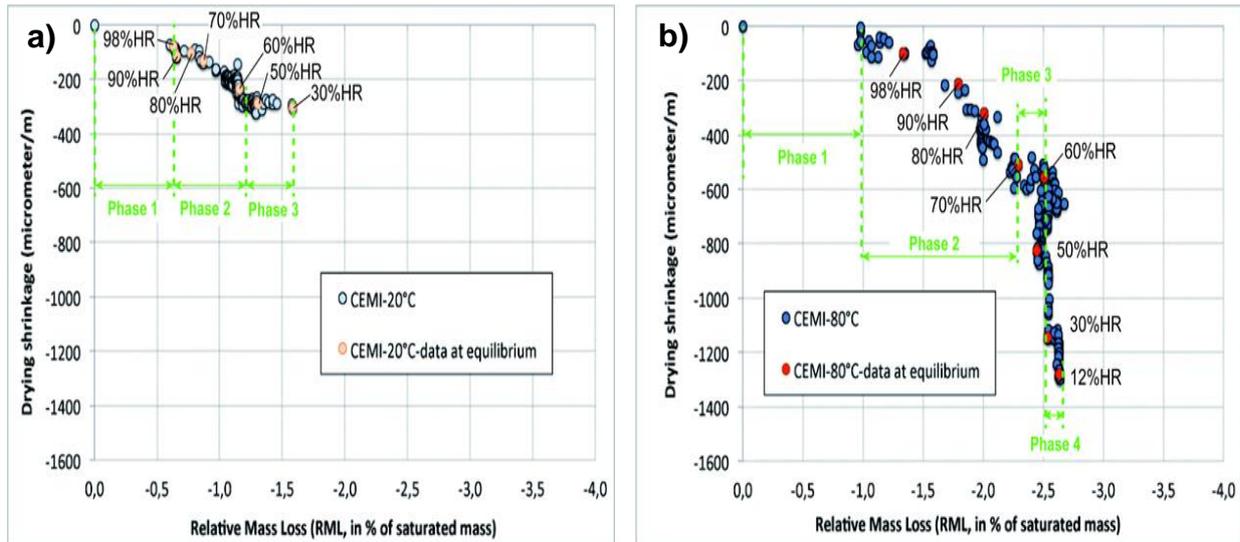


Figure 54 : évolution du pourcentage de la perte de masse relative (RML : Relative Mass Loss) et du retrait d'un béton CEM I après 6 mois de cure sous eau, puis séché a) à 20°C et b) à 80°C à différents taux d'humidité durant 1991 jours (5 ans 1/2) (résultats issus de la thèse de [Brue 2009]).

On observe pour les deux températures, différentes étapes dans l'évolution du retrait en fonction du RML. Elles sont expliquées de la manière suivante :

« la phase 1 » : correspond à une perte d'eau sans déformation. Cette phase est interprétée comme un séchage en surface, éventuellement accompagnée d'une fissuration qui limite le retrait. Elle est appelée phase dormante.

« la phase 2 » correspond à une perte d'eau conjointe à un retrait de dessiccation via une relation linéaire. Cette phase est attribuée à la vidange de la porosité capillaire, i.e. à l'effet de la pression capillaire ou de disjonction.

« la phase 3 » montre une perte d'eau mais sans retrait significatif. Elle est interprétée comme un séchage accompagné d'une micro-fissuration à l'interface pâte-granulat, qui compense l'effet de la pression de disjonction, de telle façon que le retrait devient négligeable. Ces trois phases sont répertoriées dans la littérature [Yurtdas et al. 2004]. Par contre, en plus de ces trois phases, lorsque le séchage est supérieur à 60°C ou 80°C, une quatrième phase est observée. Cette « phase 4 » est caractérisée par une déformation de retrait significative, accompagnée d'une perte de masse très faible. Alors que les trois premières phases sont connues, la quatrième phase est très peu évoquée dans la littérature. L'objectif de l'étude fut de proposer une interprétation pour « la phase 4 ». Pour cela plusieurs analyses de caractérisations physico-chimiques ont été effectuées : étude de la porosité par PIM (porosité par intrusion à mercure), ATG/ATD, mesure d'isotherme d'adsorption, diffraction des RX, spectroscopie infra-rouge et RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al .

Les résultats présentés par la suite concernent des pâtes de ciment CEM I et CEM V reproduits et non sur des bétons issus, de : « la phase 2 » à 20°C avec une humidité relative (HR) de 43% et, de « la phase 4 » : 11% RH à 80°C. La figure 55 montre les spectres RMN du Si de ces pâtes de ciments avec ses décompositions, et le tableau 14 reporte les résultats de la décomposition.

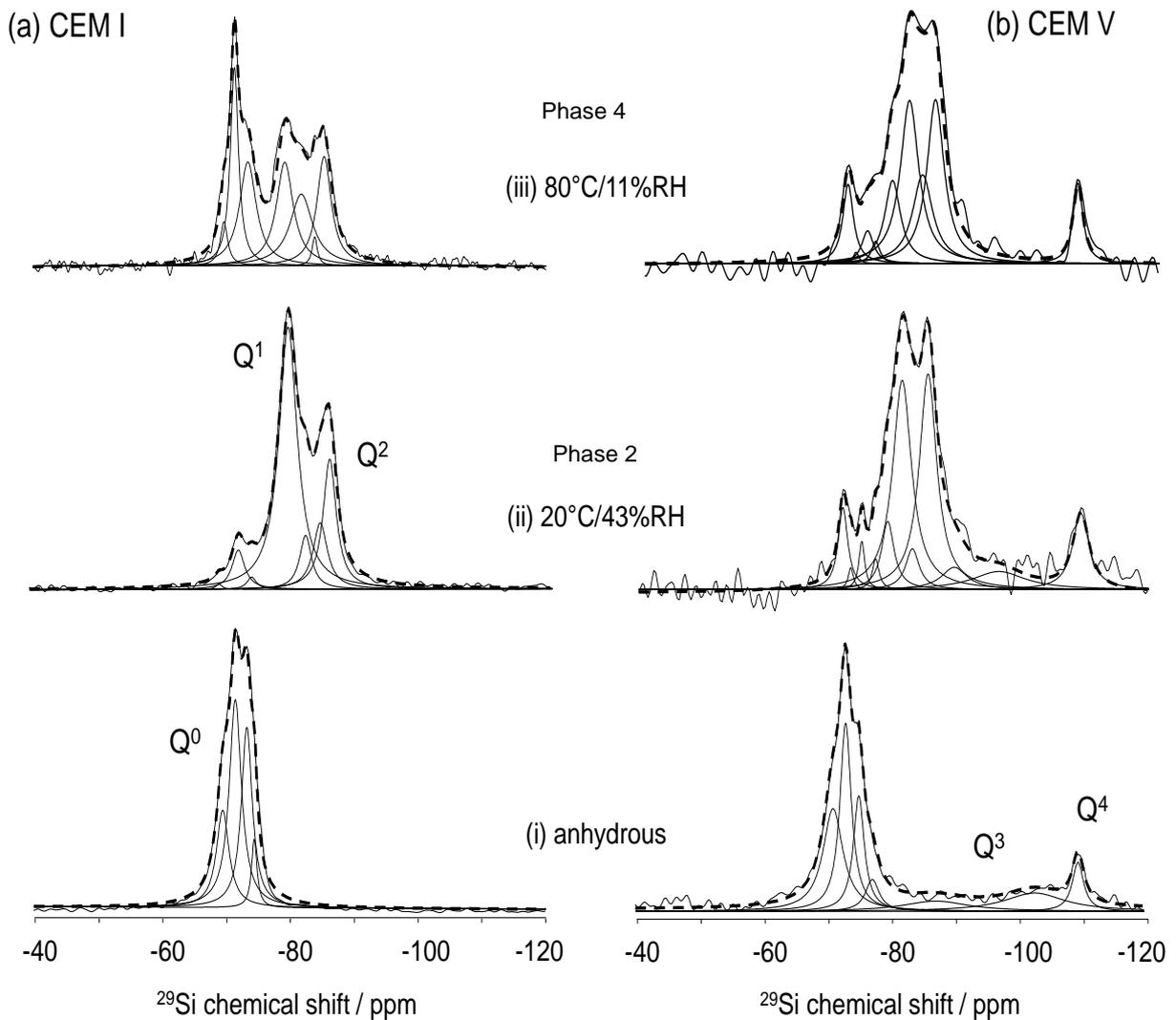


Figure 55 : spectres RMN MAS du ²⁹Si (9,4T) des pâtes a) CEM I et b) CEM V à différents états : (i) anhydre, (ii) 20°C et 43% RH (phase 2) (iii) 80°C et 11% RH (phase 4) avec ses décompositions. Spectre simulé en pointillé, spectre expérimental en trait plein.

	CEM I	Ciment anhydre				Q ¹	C-A-S-H			Fumée de silice/ Laitiers HF		MCL	
		Q ⁰					Q ²			Q ³	Q ⁴		
20°C, anhydre	δ (ppm)	-69.4	-71.4	-73.3	-74.4							-	
	% Q ⁿ	20	43	28.7	8.3								
20°C, 43% RH (Phase 2)	δ (ppm)	-68.9	-71.9	-74		-79.6	-82.4	-84.5	-86			3.3	
	% Q ⁿ	0.7	5.8	1.6		55.1	7.4	19.9	9.6				
80°C, 11% RH (Phase 4)	δ (ppm)	-69.5	-71.2	-73.2	-74.8	-79.1	-81.6	-83.8	-85.4			4.4	
	% Q ⁿ	4.1	24.5	9.9	2.9	26.6	9.8	6.9	15.2				
	CEM V	Q ⁰				Q ¹	Q ²			Q ³	Q ⁴		
20°C, anhydre	δ (ppm)	-71	-73	-75.1	-77.2					-87.2	-102.8	-109.9	-
	% Q ⁿ	26.3	27.9	16.4	5.7					6.2	10.2	7.2	
20°C, 43% RH (Phase 2)	δ (ppm)	-71.9	-73.2	-74.9	-77.1	-79	-81.3	-82.9	-85.4	-89.5	-96.5	-109.4	21.6
	% Q ⁿ	6.1	0.9	2.2	1.4	6.4	30.1	4.2	28.5	4.3	6.8	9.1	
80°C 11% RH (Phase 4)	δ (ppm)	-71.6	-72.7	-74.5	-75.7	-78.4	-81.3	-83.1	-85.1			-107.3	13.5
	% Q ⁿ	7.5	0.6	3.4	1.7	11.8	26.9	15.8	25.2			7	

Tableau 14 : déplacements chimiques et pourcentages des phases présentes dans les pâtes de ciment CEM I et CEM V.

A propos des ciments anhydres CEM I et CEM V, leurs spectres RMN ²⁹Si présentent plusieurs pics dans la plage de -69 à -75 ppm et -71 à -110 ppm, respectivement. Les pics de -69 à -75 ppm correspondent aux espèces Q⁰ et sont attribués aux phases anhydres : la bélite (C₂S) et l'alite (C₃S) du CEM I. Pour le ciment anhydre CEM V, le spectre est identique au CEM I mais avec des pics supplémentaires aux alentours de -90/-110 ppm, associés à la fumée de silice et au laitier de haut-fourneau [Chen et al. 2004], [Lothenbach et al. 2012]. Pour la pâte de ciment CEM I, l'hydratation induit des pics correspondant aux espèces silicates Q¹ (-79/-80 ppm) et Q² (-81 à -86 ppm) provenant du gel C-A-S-H. Ces mêmes pics apparaissent lors de l'hydratation du ciment CEM V, accompagnés de pics résiduels provenant de la fumée de silice Q⁴ (≈ -109 ppm) et du laitier Q³ (≈ -89 et ≈ -96 ppm). Les longueurs de chaîne moyennes (MCL) des silicates dans le C-A-S-H ont été également calculées. On observe que le MCL augmente de 3,3 à 4,4 avec la température de séchage pour le CEM I. A l'inverse, le MCL diminue de 21,6 à 13,5 pour le CEM V.

Les spectres RMN de ²⁷Al des deux pâtes de ciment sont reportés sur la figure 56.

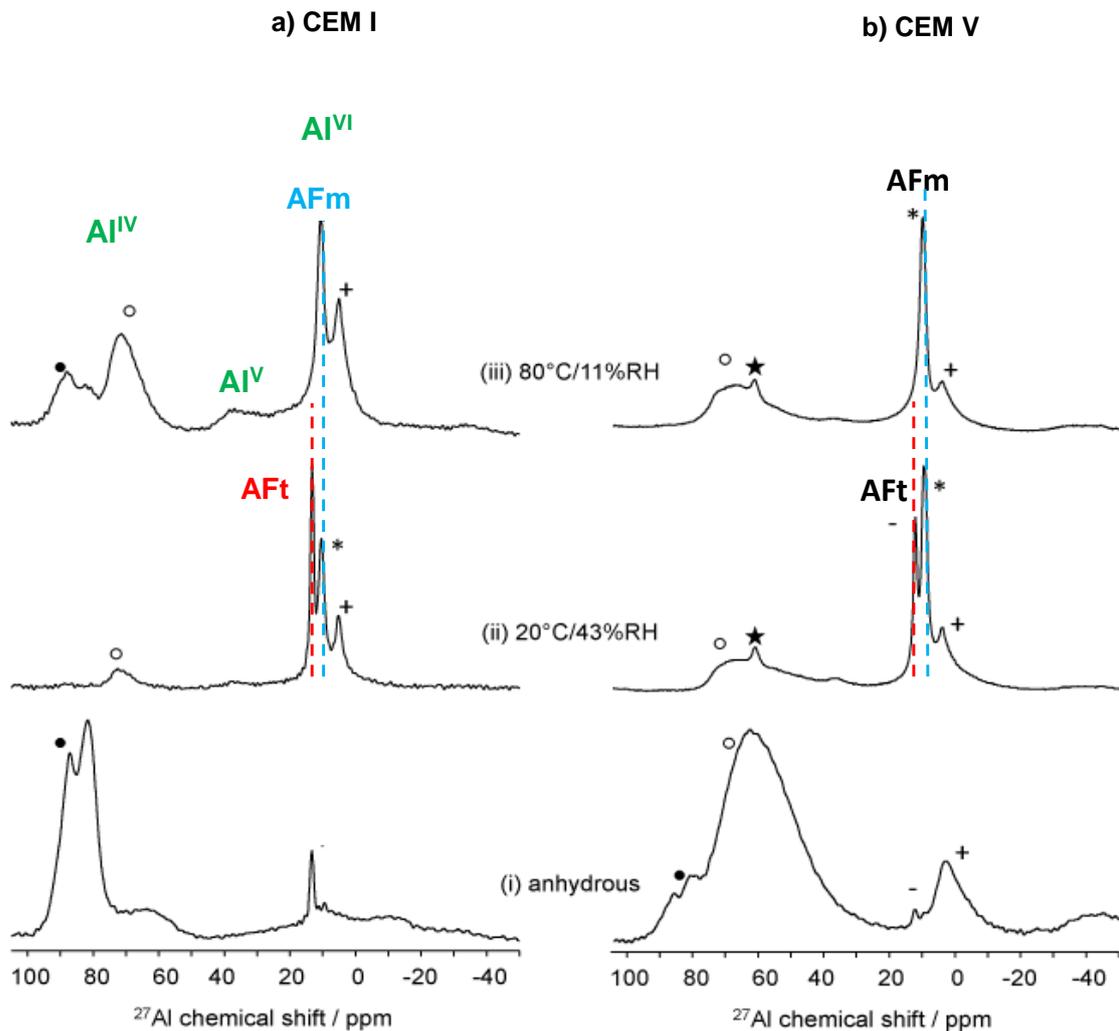


Figure 56 : spectres RMN MAS ^{27}Al (18,8 T) a) CEM I et b) CEM V : (i) anhydre, (ii) 20°C et 43% RH (humidité relative) (iii) 80°C et 11% RH, TAH, hydrotalcite [Andersen et al. 2006] (+), AFm (*), AFt (-), strätlingite (★), Al^{VI} dans C-A-S-H (o) et dans C3S/C2S (●).

On observe à nouveau que l'AFt disparaît après un séchage à long terme à 80°C pour les deux ciments, alors que toutes les autres phases du ciment hydraté sont encore présentes. Ainsi le changement de MCL du C-A-S-H et la décomposition de l'ettringite expliqueraient peut-être en partie le retrait à long terme, associé à un RML limité (étape 4).

IV. Interaction adjuvant ou déchet ou piègeur avec la matrice cimentaire (Etudes B, C,E, H et I).

IV.1. Les déchets boratés dans les ciments sulfo-alumineux

IV.1.1. Contexte et objectifs de l'étude

Le bore est introduit sous forme d'acide borique dans l'eau du circuit primaire de refroidissement des réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Il y joue le rôle de modérateur de neutrons. La décontamination de cet effluent produit des déchets boratés aqueux de faible activité. Leur conditionnement par cémentation s'avère délicat en raison du pouvoir inhibiteur des ions borate sur l'hydratation des ciments silico-calciques de type Portland ou composés. Un prétraitement calcique doit être effectué, compliquant le procédé et augmentant le volume de déchets à traiter.

L'utilisation de ciments sulfo-alumineux (CSA) bélitiques de chimie différente a été effectuée pour améliorer la compatibilité déchet/ciment. L'hydratation (figure 57) de la ye'elinite ($4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), phase majoritaire des ciments sulfo-alumineux, conduit principalement à la formation d'ettringite ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$: phase de type AFt) et de monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$: phase de type AFm). Les proportions relatives de ces deux phases dépendent de la teneur initiale en gypse du liant. Les autres phases hydratées minoritaires présentes sont l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et la strätlingite ($2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

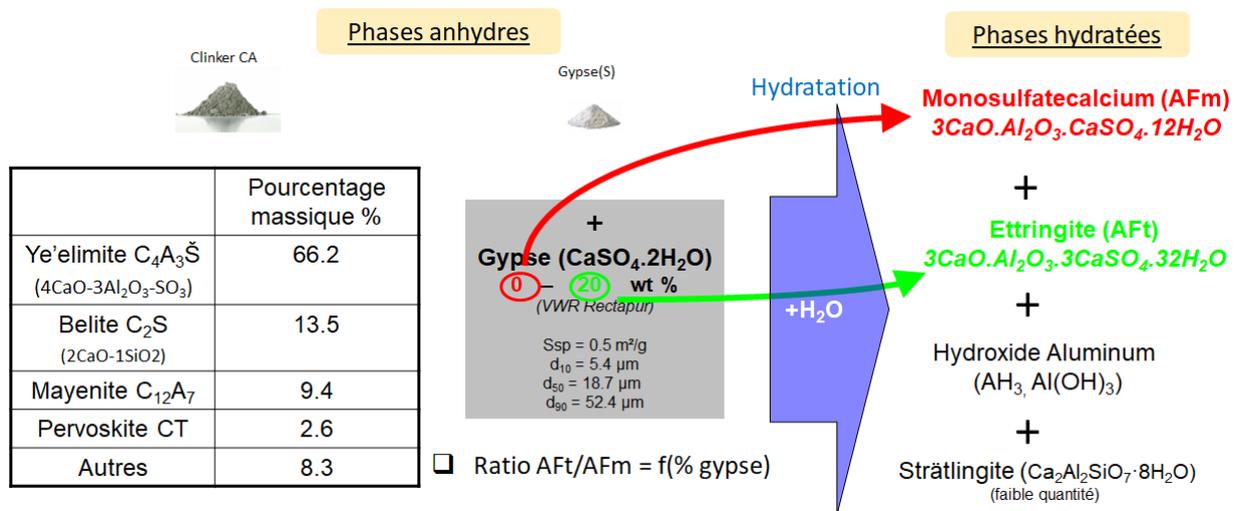


Figure 57 : compositions minéralurgiques des ciments sulfo-alumineux anhydres et hydratés.

Les phases AFt et AFm possèdent des structures flexibles et peuvent intégrer des ions borate par substitution des ions sulfate. En participant aux réactions d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux, les ions borate pourraient donc se trouver incorporés dès le jeune âge dans la structure du ciment. La spéciation du bore dans ces ciments sulfo-alumineux en cours d'hydratation en fonction de leur dosage initial en gypse a été étudié en partie dans la thèse de [Champenois, 2012] (ETUDE B). Pour contrebalancer l'effet retardateur du bore, du lithium a été introduit dans ces ciments pour accélérer ainsi leur hydratation, ceci a été étudié dans le

cadre de la thèse de [Dhoury, 2015] avec une étude supplémentaire sur l'effet combiné du lithium et du bore (ETUDE C).

IV.1.2. Interaction bore/ciment hydraté (ETUDE B)

Ainsi pour répondre à la problématique : est-ce que le bore peut s'insérer dans les phases AFt et AFm issues de l'hydratation de ces ciments sulfo-alumineux ?, la RMN du Bore a été réalisée.

Les structures AFm et AFt représentées sur la figure 58 montrent que les ions sulfates peuvent être substitués par le bore présent sous la forme ionique $\text{HB}^{\text{III}}\text{O}_3^{2-}$ ou $\text{B}^{\text{IV}}(\text{OH})_4^-$ pour former respectivement les phases Boro-AFm et Boro-AFt. Pour vérifier la faisabilité de l'insertion du bore dans ces structures, ces phases ont été synthétisées (protocole expérimental décrit dans l'article [Champenois et al. 2012], et étudiées par diffraction des Rayons X pour établir leur structure et, enfin analysées par RMN du ^{11}B avec et sans découplage proton dans le but d'éliminer les interactions éventuelles dipolaires hétéronucléaires bore et hydrogène (figure 59).

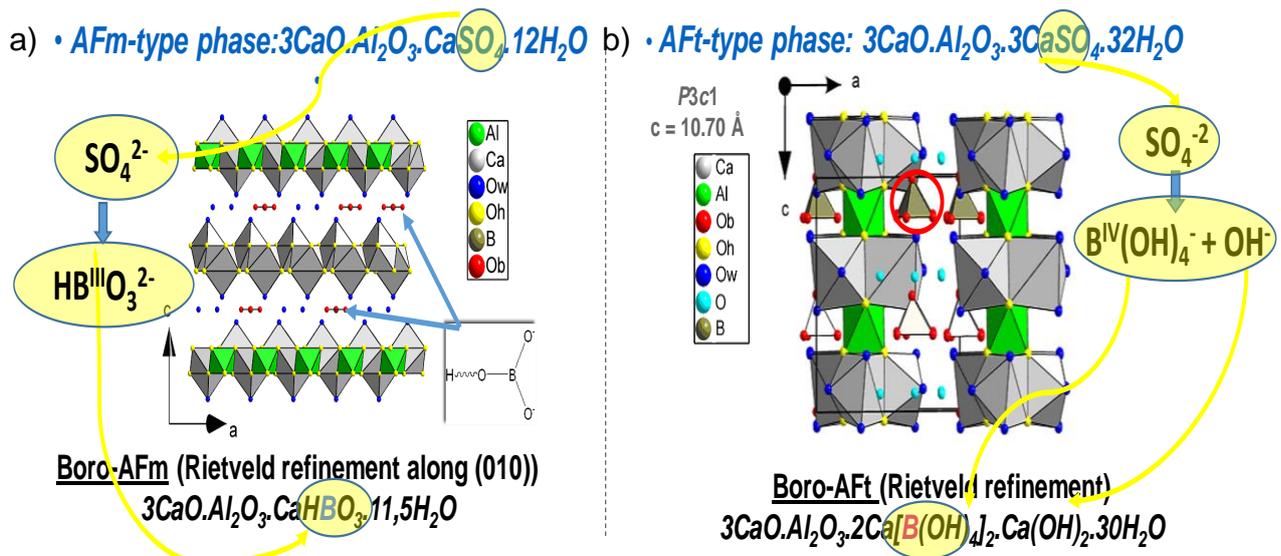


Figure 58 : structures cristallographiques des phases a) Boro-AFm et b) Boro-AFt.

Les spectres RMN du ^{11}B (figure 59) des phases Boro-AFm et Boro-AFt synthétisées montrent respectivement un pic large de résonance avec un maximum situé à 15,9 ppm caractéristique d'un bore en coordination trigonale : B^{III} , et un pic très fin situé à 1,6 ppm caractéristique d'un bore en coordination tétraédrique : B^{IV} . Ces résonances confirment dans les deux cas l'insertion du bore dans ces phases, et les résultats de leurs structures cristallographiques obtenues par diffraction des RX. Le Bore étant un noyau quadripolaire ($I=3/2$) et le couplage quadripolaire étant plus faible pour les sites B^{IV} en raison de la symétrie géométrique plus élevée, donne lieu à des signaux fins presque lorentziens.

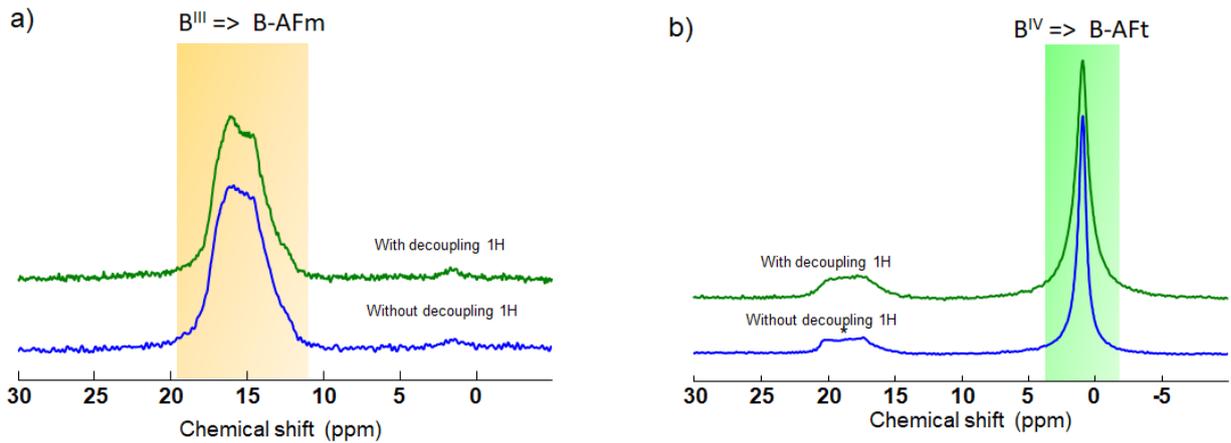


Figure 59 : spectres RMN MAS ^{11}B (18.8 T) avec et sans découplage proton
 a) phase Boro-AFm b) phase Boro-AFt

On notera que le spectre de la phase Boro-AFt montre un signal supplémentaire minoritaire vers +18 ppm indiquant la présence de B^{IV} provenant sûrement d'impuretés et/ou d'une non-stœchiométrie parfaite des réactifs lors de sa synthèse.

L'ensemble de ces résultats a donné lieu à l'écriture d'un article [Champenois et al. 2012].

IV.1.3. Interaction lithium/ciment hydraté (ETUDE C)

Après avoir prouvé la faisabilité d'insertion du bore dans ces structures AFt et AFm, il a été nécessaire d'utiliser, pour ces ciments, un accélérateur de prise tel que le lithium, étant donné que le bore agit comme un retardateur de prise. Il a été démontré dans la thèse de M. Dhoury que le lithium accélère fortement l'hydratation des ciments sulfo-alumineux avec et sans présence de gypse. Dès le début de l'hydratation, des analyses chimiques des solutions interstitielles indiquent que le lithium est très vite consommé (figure 60.a), on le retrouve rapidement dans la phase solide hydratée.

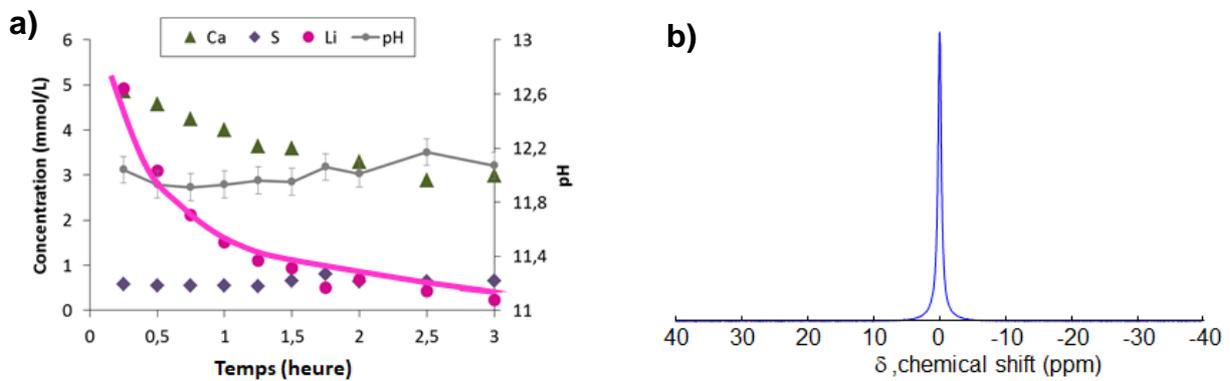


Figure 60 : a) évolutions des concentrations élémentaires en Li, Ca et S et du pH d'une pâte de ciment sans gypse avec L/C (liquide=(eau + adjuvant)/solide=0,6) en présence de 50 mmol/L de LiOH , b) spectre RMN MAS ^7Li (18,8 T) de la phase solide récupérée après filtration à 3 heures d'hydratation.

Alors qu'une analyse par diffraction des RX (figure 61) d'une pâte en fonction du temps d'hydratation révèle la présence de plusieurs phases cristallines : Ye'elimite, AFm et $C_3A.CaSO_4.14H_2O$, aucune ne contient du Li, dans la limite de détection de la diffraction des RX. Tandis que la RMN du 7Li (figure 60.b) a permis de confirmer sa présence dans la phase solide hydratée mais néanmoins sans pouvoir l'identifier dans une phase chimique, la question fut : sous quelle forme chimique se trouvait le lithium ?

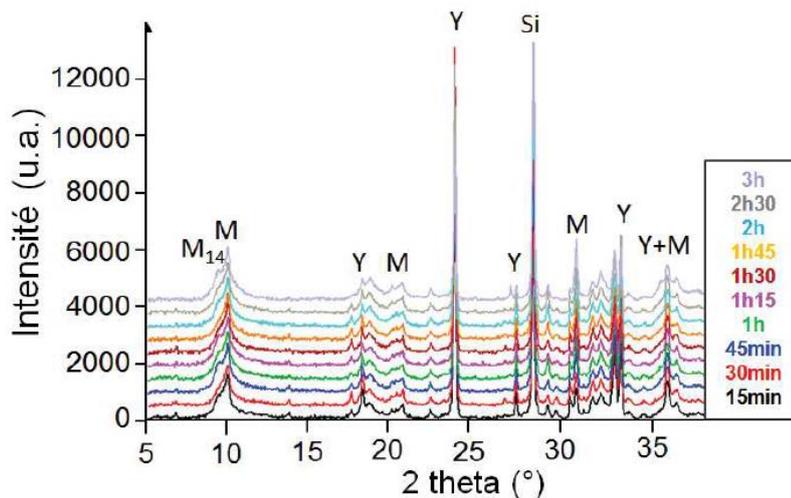


Figure 61 : diffractogrammes d'une pâte de ciment sans gypse avec $L/C=0.6$ en présence de 50 mmol/L de LiOH en fonction du temps d'hydratation (Y : Ye'elimite, M : AFm, $M_{14}=C_3A.CaSO_4.14H_2O$, Si : silicium étalon interne).

Rappelons que l'hydratation de ces ciments produit en plus des phases majoritaires AFt et AFm, de l'hydroxyde d'aluminium amorphe en quantité minoritaire. D'après la bibliographie, le lithium peut s'insérer dans la structure de $Al(OH)_3$ à faible concentration, ou sous la forme d'un aluminat de lithium hydraté $(LiAl_2(OH)_7.2H_2O)$ à plus forte concentration. Ainsi pour connaître le réel mécanisme d'insertion du Li, des synthèses de $Al(OH)_3$ amorphe, mis en présence avec des solutions de Li, ont été réalisées ainsi que celle de la phase cristalline $(LiAl_2(OH)_7.2H_2O)$. Après filtration des solutions, les solides composés du précipité du gel amorphe d'aluminium et de la phase cristalline $(LiAl_2(OH)_7.2H_2O)$, ont subi un séchage à 50°C durant 12 heures, et ont été analysés par RMN de l'Al (figure 62).

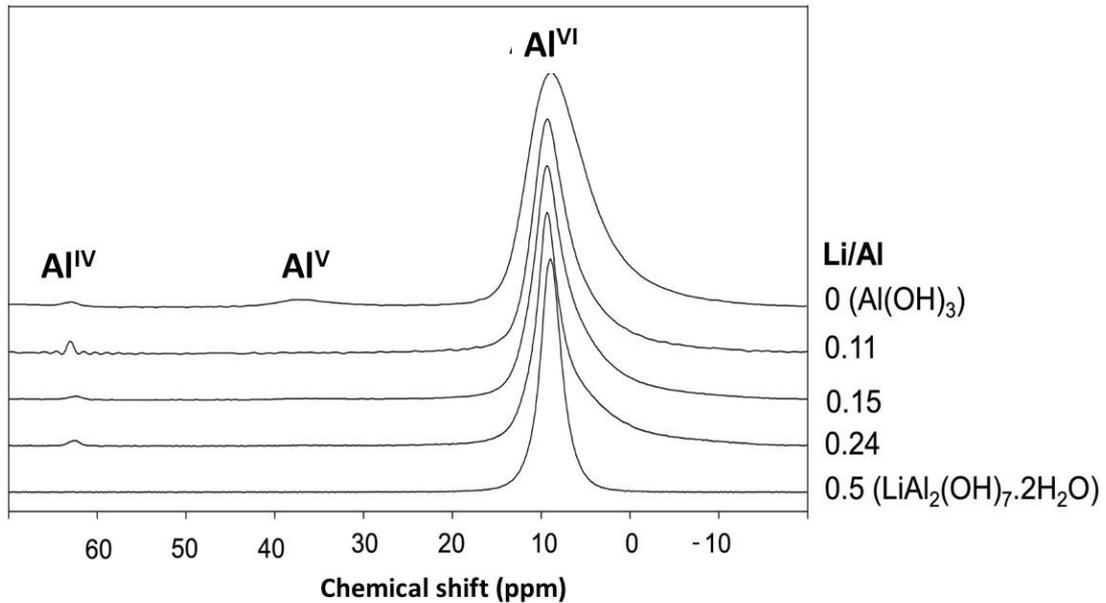


Figure 62 : spectres RMN MAS ^{27}Al (18,8 T) de $\text{Al}(\text{OH})_3$ mis en présence de sels de Li et en fonction du ratio molaire Li/Al , et de la phase cristalline $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Lorsque la concentration en Li augmente, la largeur de la composante attribuée à l'Al en coordination six (Al^{VI}) diminue de manière notable indiquant ainsi une modification de son environnement chimique qui serait alors associée à une insertion du Li dans la structure de cette phase pour former ainsi une solution solide. On peut observer également un changement dans la forme du pic puisque ce dernier devient plus symétrique avec le taux de Li, ce qui signifierait la tendance de la nouvelle phase à se structurer pour se rapprocher de la phase cristalline $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ainsi une des raisons, pour expliquer l'origine de l'accélération de l'hydratation de ces ciments par le Li, est que la formation rapide de cette solution solide favoriserait la dissolution de la phase ye'elimitée.

L'ensemble de ces résultats a donné lieu à l'écriture d'un article [Cau Dit Coumes et al. 2017].

Après avoir étudié l'effet individuel du lithium sur l'hydratation de ces ciments sulfo-alumineux, l'effet combiné du bore et du lithium sur ce mécanisme a été investigué, d'où l'étude suivante : interaction Li et B/ciment hydraté.

IV.1.4. Interaction lithium et bore/ciment hydraté – ETUDE C

Cette étude a donc concerné l'influence conjointe de l'hydroxyde de lithium et du borate de sodium sur l'hydratation de deux ciments sulfo-alumineux contenant 0 ou 10% massique de gypse.

D'après les résultats issus de la thèse [Dhoury 2015], aucune interaction ne semble se produire entre les ions lithium et borate lorsqu'ils sont ajoutés simultanément à la solution de mélange d'un ciment CSA comprenant 10% de gypse. Les processus décrits pour les deux types d'ions pris séparément l'un de l'autre se superposeraient :

- les ions lithium accélèrent l'hydratation du ciment CSA en favorisant la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ contenant du Li, ce qui a été vu précédemment.

- le borate de sodium retarde l'hydratation au jeune âge du ciment CSA en précipitant une phase transitoire l'ulexite : $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_5$, un minéral mal cristallisé contenant du sodium et des ions borates. Sa formation ralentirait ainsi la dissolution de la ye'elinite, en plus de la formation du Boro-AFt voire une phase mixte contenant à la fois des ions sulfates et borates nommée {B,S}AFt [Champenois et al. 2015]. La détection de la phase ulexite fut mise en évidence dans des pâtes de ciment âgées de 30 min à 60 h en présence de Li et de B par RMN du ^{11}B (figure 63). Leurs spectres ont été comparés à ceux des phases de référence synthétisées l'ulexite (protocole décrit dans l'article), les phases Boro-AFm et Boro-AFt.

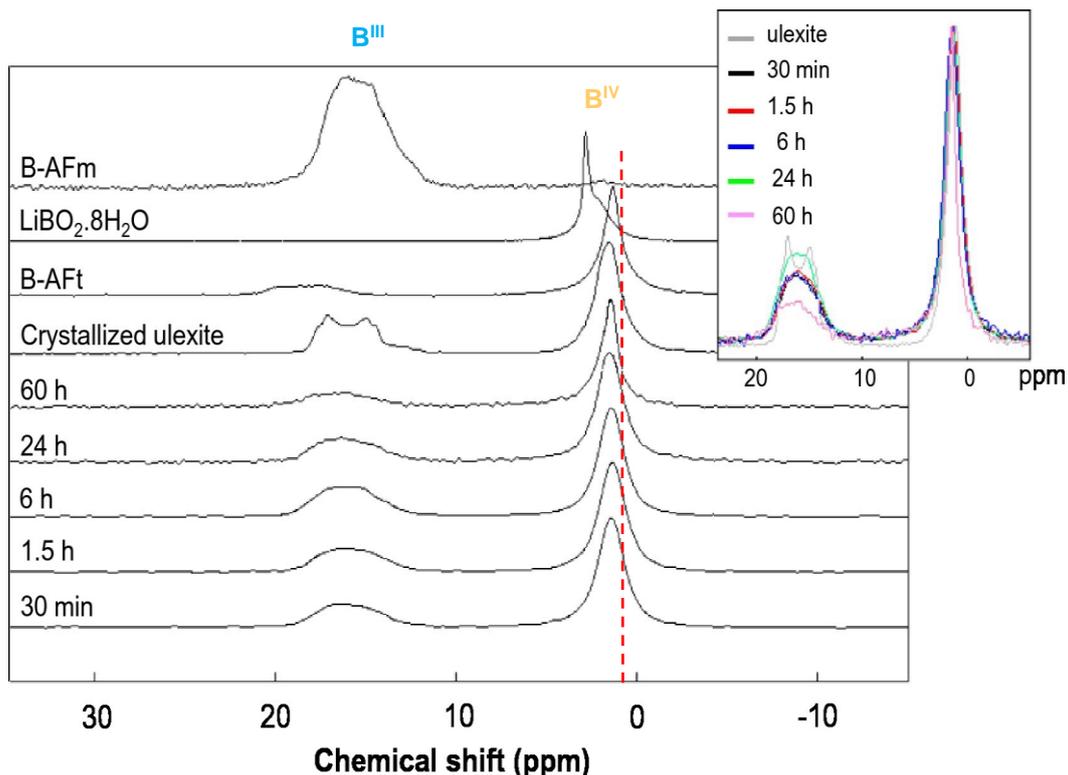


Figure 63 : spectres RMN MAS du ^{11}B (18,8 T) d'une pâte ($L/C=0,6$) avec 10% de gypse et en présence de $\text{LiOH}=0.03 \text{ mmol/L}$ et de $\text{B}(\text{OH})_3= 1\text{mol/L}$ en fonction du temps d'hydratation à 20°C , et de composés de référence : Ulexite cristallisée, Borate de Li ($\text{LiBO}_2,8\text{H}_2\text{O}=\text{Li}(\text{OH})_4\text{B}(\text{OH})_4,2\text{H}_2\text{O}$), Boro-AFm et Boro-AFt.

Les spectres des échantillons de pâte de ciment présentent deux pics, l'un est fin à $+0,9 \text{ ppm}$ et l'autre large centré vers $+16 \text{ ppm}$ associés à la présence de bore dans les coordinations : tétraédriques : B^{IV} , et trigonale : B^{III} , respectivement. De 30 min à 24 h, les fractions de B^{III} et

B^{IV} sont presque égales à celles de l'ulexite synthétisée. Par contre à 60 h, une diminution de la fraction de B^{III} est observée, ainsi qu'un affinement du pic correspondant au B^{IV} . Ceci peut s'expliquer par l'appauvrissement en ulexite et la précipitation de la phase $\{B,S\}Aft$. Cette dernière phase, qui a été aussi observée par diffraction des rayons X, serait caractérisée par ce pic net à 0,9 ppm, correspondant au B^{IV} .

Ces deux processus sont encore observés lorsque le ciment ne contient pas de gypse. Néanmoins, les ions lithium semblent induire la précipitation d'une phase AFm borée : B-AFm mise en évidence par SEM sous forme de plaquettes hexagonales caractéristiques (figure 64) au premier stade de l'hydratation qui serait ensuite transformée en $\{B,S\}Aft$.

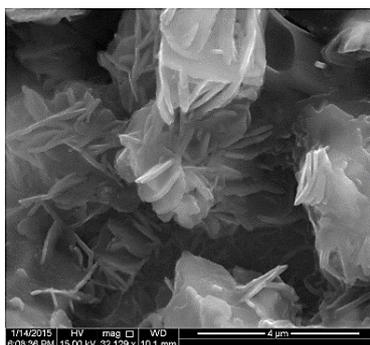


Figure 64 : observation MEB d'une pâte ($E/C=0,6$) sans gypse et en présence de $LiOH=0.03$ mmol/L et $B(OH)_3=1$ mol/L à $20^\circ C$ révélant la phase B-AFm.

Ces résultats ont ainsi permis d'étayer l'influence chimique du lithium et du bore sur le mécanisme d'hydratation des ciments sulfo-alumineux avec et sans présence de gypse.

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à 1 publication. [Cau Dit Coumes et al. 2017bis].

IV.2. Les déchets d'aluminium métallique dans les ciments phosphates de magnésium – Etudes E et H

IV.2.1. Contexte et objectifs de l'étude (Etude E)

Les résultats présentés sont issus de la thèse de [Lahalle 2016], et ont fait l'objet de l'écriture d'un article [Lahalle et al. 2018].

Le démantèlement d'anciennes installations nucléaires a, ou va générer, des déchets radioactifs dont certains contiennent de l'aluminium métallique. C'est le cas des assemblages de combustible de type UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) qui sont composés d'une gaine d'un alliage de magnésium-zirconium qui contient des pastilles d'uranium métallique. Le tout est supporté par un manche en graphite qui est lui-même fermé par un container et des couvercles en aluminium.

Le ciment Portland est largement utilisé pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité. Cependant, sa basicité ($\text{pH} \approx 12,5$) constitue un obstacle pour le conditionnement de l'aluminium métallique. En effet, ce métal s'oxyde avec une 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 actuellement très faible. Les ciments phospho-magnésien possédant un pH proche de la neutralité, ont ainsi été sélectionnés pour conditionner ces déchets. Ces liants sont préparés par réaction entre la magnésie et le dihydrogénophosphate de potassium. La phase hydratée $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nommée K-Struvite, responsable de la prise et du durcissement, est alors formée.

Toutefois la principale limite à l'utilisation du ciment phospho-magnésien réside dans sa très grande réactivité. Un retardateur comme l'acide borique a alors été ajouté pour contrôler la prise et limiter l'échauffement. Son mode d'action reste cependant mal connu, de même que son influence sur la structuration du matériau et sur ses propriétés à plus long terme. La thèse de H. Lahalle a consisté en partie à comprendre comment l'acide borique influence l'hydratation des ciments phospho-magnésien.

IV.2.2. Interaction bore/ciment phosphate

Pour cette étude, des pâtes de ciment composées de $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ (nommé ciment MPK) avec un rapport eau/ciment=1 et un ratio molaire $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4=1$, ont été préparées avec des concentrations croissantes d'acide borique ($\text{B}(\text{OH})_3$) dans la solution de gâchage (4,17 ; 41,7 et 417 mmol/L), et caractérisées par diffraction des RX, ATG et par RMN du ^{31}P et du ^{11}B en fonction du temps d'hydratation. Plusieurs composés phosphatés de référence susceptibles d'être présents dans ces ciments ont été synthétisés et analysés par RMN du ^{31}P (figure 65).

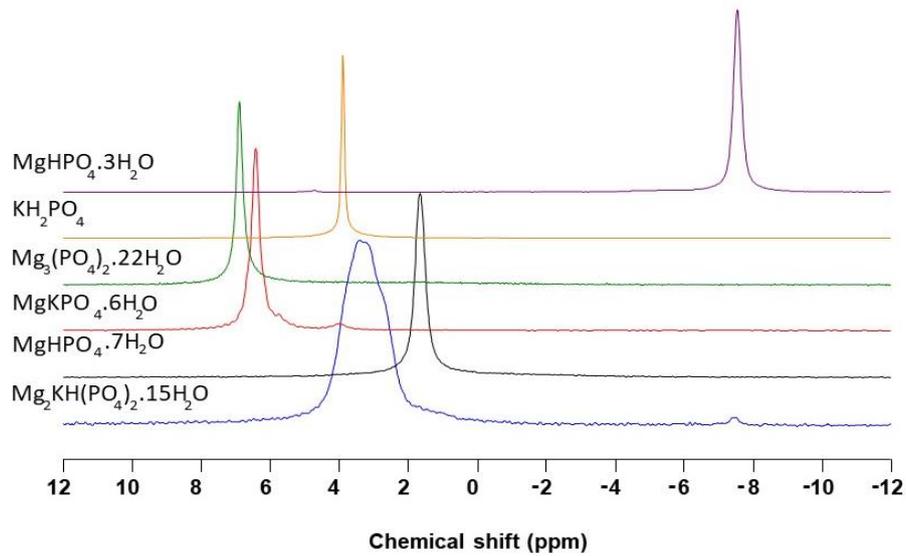


Figure 65 : spectres RMN MAS du ^{31}P avec découplage proton (9,4 T) de Composés phosphates de références synthétisés.

L'hydratation des ciments MPK avec et sans bore, est gouvernée par les deux mécanismes suivants : la dissolution des réactifs et la précipitation des hydrates. Dans les deux cas (figure 66), le produit principal observé est la K-Struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sa précipitation étant précédée toutefois par la formation de deux phases intermédiaires : la phosphorösslerite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et $\text{MgHPO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. La phosphorösslerite serait issue plutôt de la décomposition dans le temps de la newberyte $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lors du stockage de la pâte que lors de la période d'hydratation.

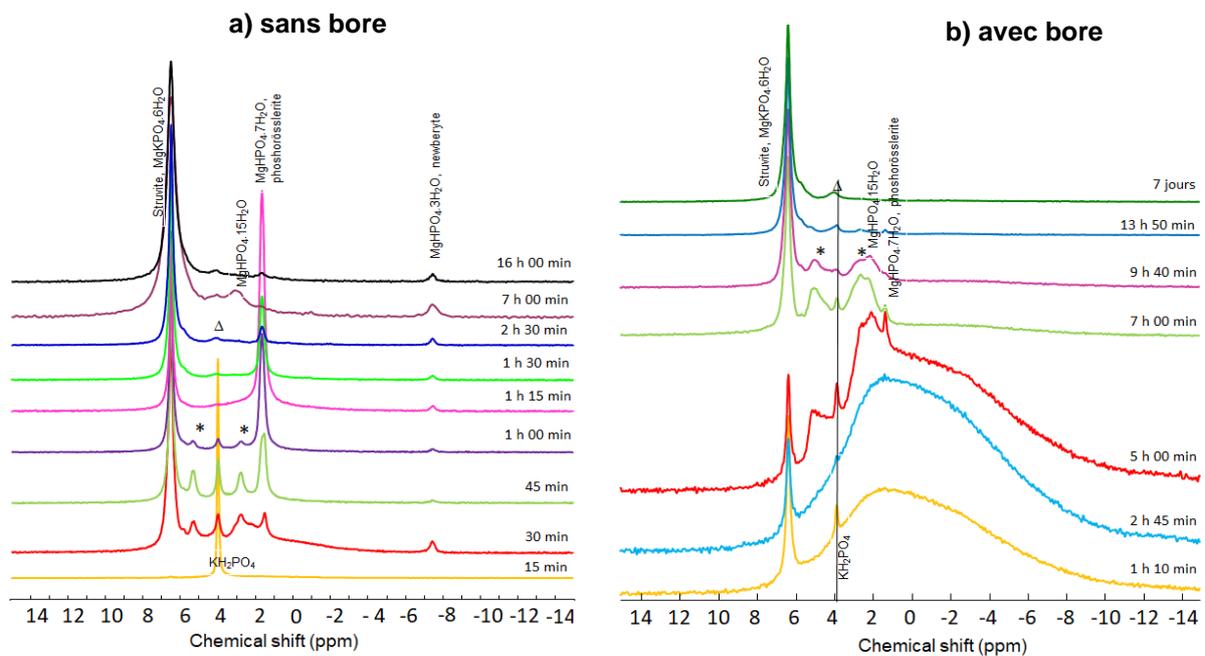


Figure 66 : spectres RMN MAS ^{31}P avec découplage proton (9,4 T) d'une pâte de ciment MPK (eau/ciment=1) a) en l'absence de Bore b) en présence de $\text{B}(\text{OH})_3$ à 417 mmol/L en fonction du temps d'hydratation. Pics * et Δ : non identifiés.

En présence de bore, d'après la figure 66.b les spectres RMN du ^{31}P montrent que le réactif KH_2PO_4 ($\delta = 3,8$ ppm) est présent jusqu'à 7 h. Il a été consommé beaucoup plus lentement que dans la pâte de référence où il a été épuisé après 1h (figure 66.a), confirmant bien son rôle de retardateur de prise. La K-struvite ($\delta = 6,4$ ppm) est présente sur les spectres à partir de 1h10 en présence de bore, et à partir de 30 minutes en l'absence de bore. Pour la pâte de ciment contenant le bore, on observe clairement un pic très large et asymétrique résonnant de -10 à +8 ppm qui atteste la formation de composé(s) amorphe(s) ou très faiblement cristallisés, ce pic étant inexistant dans la pâte de référence sans bore. Un exemple de décomposition (figure 67) de la pâte à 1h10 montre effectivement plusieurs pics de résonance associés à différents composés phosphates.

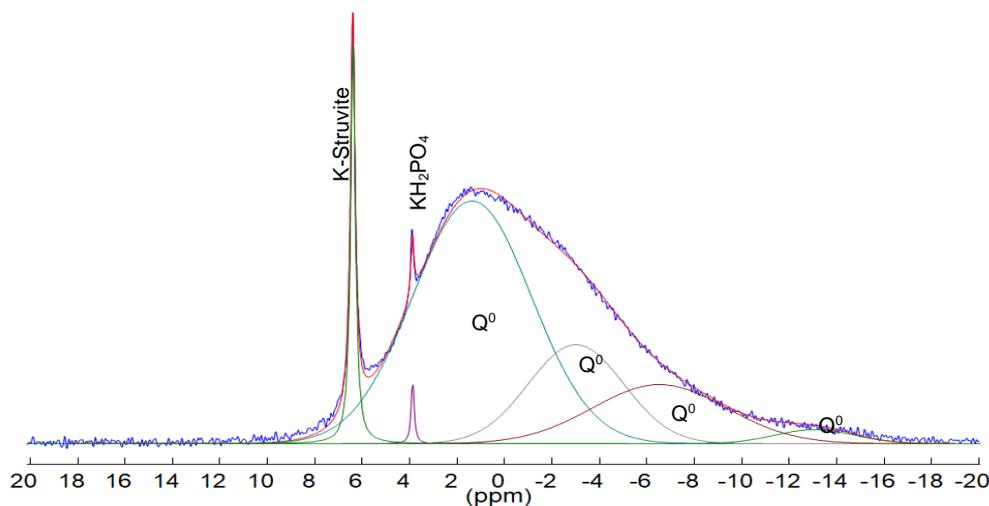


Figure 67 : exemple de décomposition du spectre RMN-MAS du ^{31}P de la pâte MPK à 1h10 d'hydratation
Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4	Pic 5	Pic 6
δ (ppm)	6,4	3,9	1,4	-2,9	-6,5	-13,1
	K-Struvite	KH_2PO_4	Q^0	Q^0	Q^0	Q^0

Tableau 15 : déplacements chimiques des entités phosphates issues de la décomposition du spectre RMN du ^{31}P de la pâte MPK à 1h10 d'hydratation.

Au vu des valeurs des déplacements chimiques des pics de résonance (tableau 15), ces composés phosphatés comporteraient des entités orthophosphates (Q^0), peut-être des hydrogénophosphates de potassium et/ou de magnésium, des borophosphate de potassium et/ou magnésium ? Par ailleurs, la présence de ces phases amorphes ou mal cristallisées révèle alors d'une réactivité chimique entre l'adjuvant et le ciment.

Parallèlement, des analyses chimiques des solutions interstitielles extraites par pressage des pâtes obtenues par ICP-AES à différentes échéances (figure 68) ont montré une

consommation partielle du bore dès le début de la réaction, puis une réaugmentation de sa concentration à partir de 5 heures.

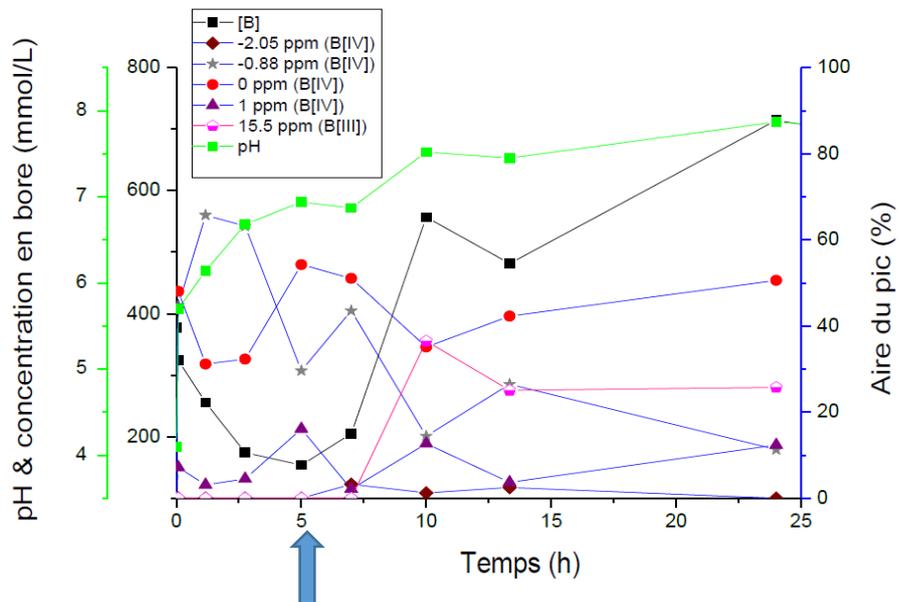


Figure 68 : évolutions du pH, de la concentration du bore et les pourcentages des pics observés sur les spectres RMN du ^{11}B en fonction du temps d'hydratation.

Le bore n'étant pas détecté dans l'une des phases cristallines mises en évidence par diffraction des rayons X, nous avons utilisé la RMN du ^{11}B pour caractériser la pâte de ciment dans le temps (figure 69).

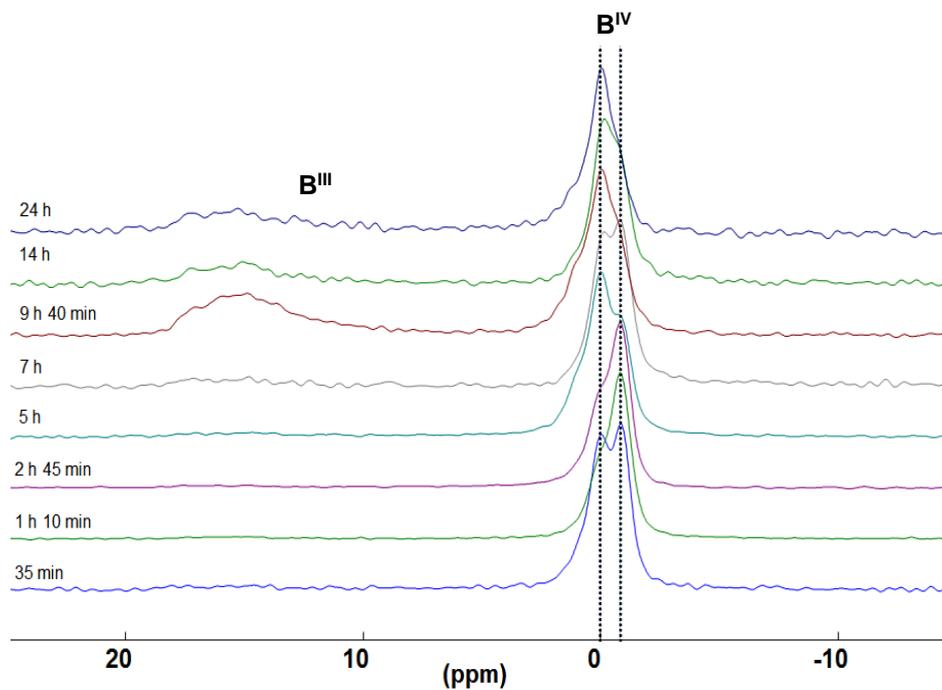


Figure 69 : spectres RMN-MAS du ^{11}B (18,8 T) d'une pâte de ciment MPK ($e/c=1$) en présence de $\text{B}(\text{OH})_3 = 417 \text{ mmol/L}$ en fonction du temps d'hydratation.

Dès le début de l'hydratation, rapidement on constate que le bore est insolubilisé. Les spectres montrent deux pics principaux assez larges et avec des déplacements chimiques dans la gamme [12 à 18 ppm] et [-2 à +1 ppm] caractéristiques des atomes de bore B^{III} et B^{IV}, respectivement. Le B^{III} est observé à partir de 9h40 alors que le B^{IV} est détecté dans tous les échantillons. La décomposition d'un spectre (figure 70) montre finalement l'existence de quatre environnements chimiques différents du B^{IV} : deux majoritaires à -0,9 ppm et 0,0 ppm, et deux minoritaires : -2,0 ppm et 1,0 ppm, avec une incertitude estimée à +/- 0,1 ppm. Les décompositions ont été réalisées avec un mixte de fonction gaussienne et lorentzienne (ratio de 0,5). Les pourcentages de ces différents sites qui évoluent au cours du processus d'hydratation, ont été reliés aussi à l'évolution du pourcentage de bore dans les solutions interstitielles et à leur pH (figure 68).

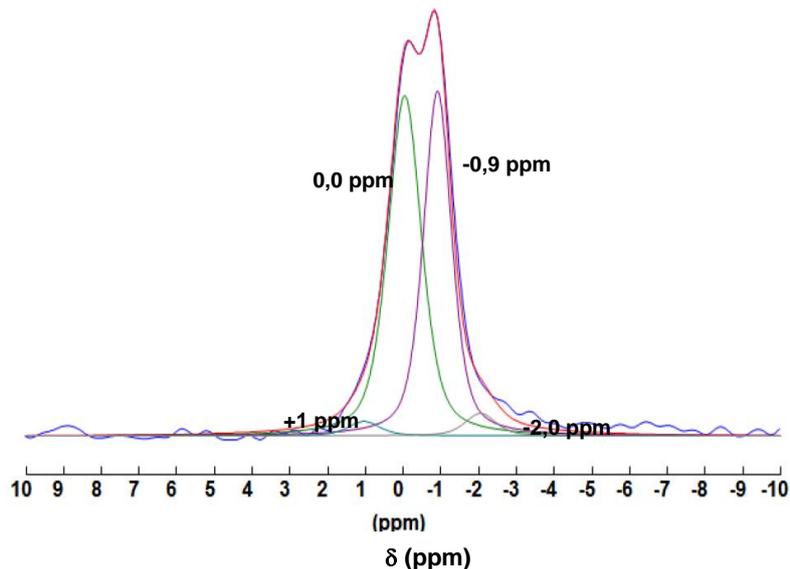


Figure 70 : exemple de décomposition du spectre RMN du ³¹P d'une pâte MPK à 7 h d'hydratation en présence de B(OH)₃ = 417 mmol/L – Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

L'aire des deux composantes principales liée au B^{IV}, diminue à partir de 2h45 ($\delta = -0,9$ ppm) et de 5h ($\delta = 0,0$ ppm), de façon concomitante avec l'augmentation de la concentration du bore en solution. Le relargage du bore dans la solution interstitielle serait lié ainsi à la déstabilisation d'un ou de composé(s) amorphe(s) contenant du B^{IV}, et cette déstabilisation pourrait être induite par l'augmentation du pH résultant de la dissolution lente du MgO et pourrait provoquer l'accélération de l'hydratation.

Des expériences RMN 2D ³¹P/¹¹B (figure 71) en utilisant la séquence D-HMQC ont été réalisées sur cette même pâte à deux temps d'hydratation différents : 2h45 (avant la prise) et 9h40 (juste après la prise) afin d'aller plus loin dans l'identification de ces composés phosphates amorphes ou mal cristallisés.

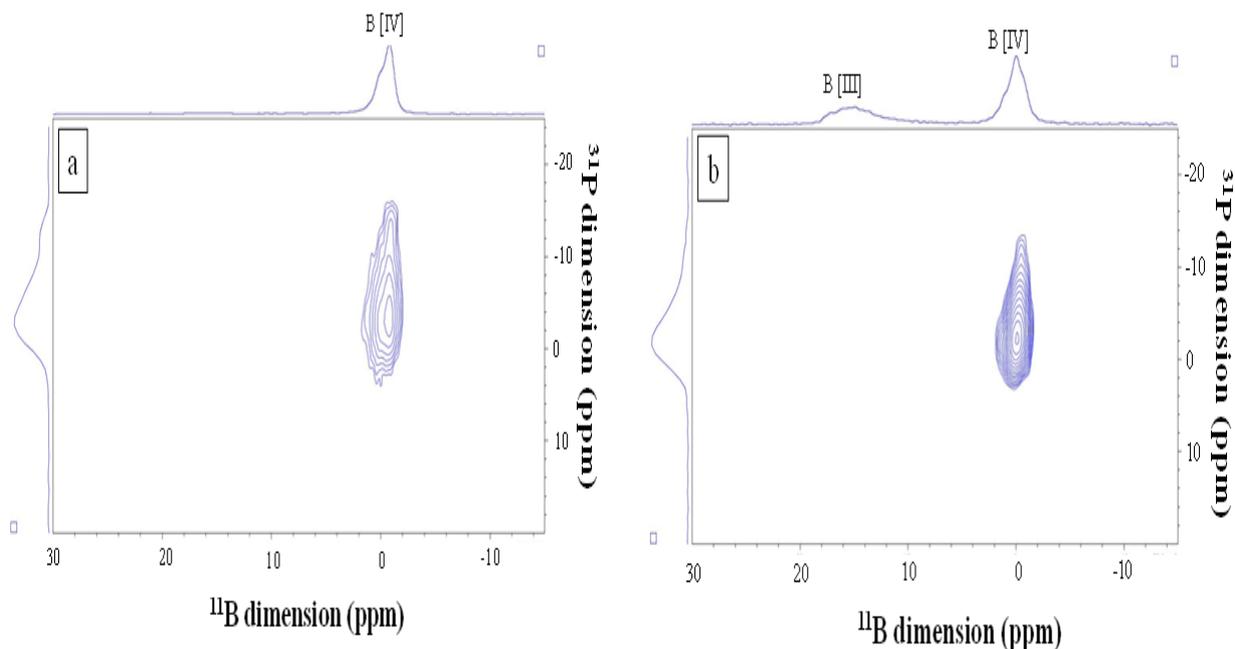


Figure 71 : spectres RMN 2D $^{31}\text{P}/^{11}\text{B}$ utilisant la séquence D-HMQC (18,8 T) de la pâte MPK en présence de bore a) à 2h45 et b) à 9h40 d'hydratation.

Concernant la pâte âgée de 2h45, toutes les entités orthophosphates (Q^0) identifiées sont situées à proximité seulement des B^{IV} . Même si la proximité spatiale ne prouve pas nécessairement qu'il existe une connectivité chimique entre les groupes, dans de nombreux cas, la proximité mise en évidence par la méthode D-HMQC est considérée comme suffisamment sélective pour être représentative des liaisons chimiques [Tricot et al. 2015]. Cela suggère que le ou les composés amorphes qui précipite(nt) au cours des premières étapes de l'hydratation, contien(nen)t probablement à la fois des groupements orthophosphate et borate, reliés ainsi par la liaison chimique B-O-P. Le spectre 2D de la pâte à 9h40 d'hydratation, montre toujours une corrélation entre les espèces phosphates et le B^{IV} , mais aucune entre les entités orthophosphates et le B^{III} .

Discussion B^{IV}

[Elbers et al. 2005] ont étudié la structure des verres de composition molaire $50\text{Ag}_2\text{O}-50[(\text{B}_2\text{O}_3)_x-\text{P}_2\text{O}_5(1-x)]$ avec $x = 0$ à $0,6$ par RMN : la RMN 1D du ^{31}P et du ^{11}B , et la RMN de corrélation $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ et $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ en utilisant la séquence REDOR. Ils ont déterminé les déplacements chimiques du B^{III} et B^{IV} présents donc sous la forme d'entités BO_3 et BO_4^- , respectivement, en fonction de leur connectivité avec des entités phosphates et inversement. Par exemple les entités $\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{4/2}^-$ liées avec un phosphore nommées $\text{B}^{\text{IV}}(1\text{P})$ résonnent entre $-0,1$ à $+0,3$ ppm, les entités $\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{4/2}^-$ impliquées dans deux liaisons B-O-P nommées $\text{B}^{\text{IV}}(2\text{P})$ résonnent entre $-0,4$ à $-1,0$ ppm, et pour les entités $\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{4/2}^-$ impliquées dans trois liaisons B-O-

P nommées $B^{IV}(3P)$, résonnent entre -2,3 à -2.8 ppm. Les deux résonances principales observées à $\delta = -0,9$ ppm et $\delta = -0,0$ ppm sur nos spectres enregistrés pour la pâte de ciment à 2h45 en début d'hydratation peuvent ainsi être affectées à des unités $B^{IV}O_{4/2}^-$ respectivement connectées à un et deux groupements phosphates $B^{IV}(2P)$ et $B^{IV}(1P)$ (figure 72).

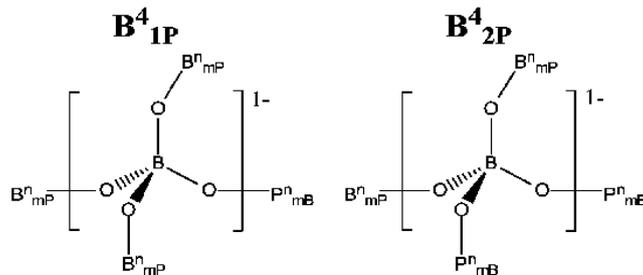


Figure 72 : schéma des unités structurales borophosphates : B^{IV}_{1P} et B^{IV}_{2P} .

Discussion B^{III}

Il y a deux explications possibles à la présence de bore trigonal dans la pâte après prise : (i) $B(OH)_3$ peut être adsorbé sur le MgO résiduel ou sur certains hydrates or le déplacement chimique de l'acide borique est à +19,7 ppm ou (ii) une phase de borate de magnésium ou de borate de potassium peut se former. D'après la bibliographie [Christ et al. 1977], il existe de nombreux minéraux contenant du bore trigonal et du magnésium et/ou du potassium qui pourraient se former.

Enfin, une étude de corrélation par RMN 2D $^{11}B/^{11}B$ a été réalisée sur la pâte à 9h40 (contenant le plus de B^{III}) mais elle n'a pas pu être exploitée en raison de l'obtention d'un très faible signal, le B^{III} étant peu présent.

En conclusion, le mécanisme final de l'hydratation des ciments phospho-magnésiens a pu ainsi être établi en présence d'acide borique. Le retard de prise résulte d'une précipitation différée d'hydrates qui a deux origines : la présence d'hydrates phosphatés et boratés amorphes identifiés par RMN, et la stabilisation des polyborates qui se forment à des pH supérieurs à 6 par les cations (Mg^{2+} et K^+) dans la solution pour assurer l'électro-neutralité (résultats non présentés, cf article). Ces deux mécanismes ayant une influence sur l'évolution du pH de la solution, limite alors la cinétique d'hydratation. Enfin, la dissolution du MgO pourrait être ralentie aussi par l'adsorption d'une couche dense d'hydrates de borate de magnésium ou de borate de potassium.

IV.2.3. Interaction aluminium/ciment phosphate (Etude H)

Les travaux présentés sont issus du travail de post-doc d'Angélique Rousselet. Un article est en soumission.

Etant donné que les composés du bore sont désormais inclus dans la liste candidate de l'UE pour les substances extrêmement préoccupantes en raison de leur toxicité pour la reproduction, il devient nécessaire de trouver des retardateurs de prise alternatifs aux composés de bore, avec un effet de retard égal ou même meilleur comme par exemple des sels d'aluminium. C'est dans ce contexte que le post-doc d'A. Rousselet s'est réalisé. Cette étude s'apparente à la problématique traitée dans la thèse de H. Lahalle, à savoir quelle est l'influence du nitrate d'aluminium utilisé donc comme retardateur, alternatif du bore, sur le mécanisme d'hydratation des ciments phosphate de magnésium.

Pour cette étude, un ciment avec un ratio molaire de Mg/PO_4 égal à 1 et avec un rapport massique eau/ciment de 100 a été élaboré en présence du retardateur : le nitrate d'aluminium de concentration égale à 20 mM (nommé S1-AIN). Ce ciment a été ensuite comparé à la fois avec un ciment de référence (sans retardateur, nommé S1-R) et avec un ciment comportant le retardateur originel soit l'acide borique (nommé S1-BA). La composition de ces pâtes cimentaires est reportée dans le tableau 16.

Nom	Mg/ PO_4 ratio molaire	E/C Ratio massique	MgO [g]	KH_2PO_4 [g]	Réactifs			Eau [g]
					quantité			
						[mM]	[g]	
S1-R	1	100	0.228	0.772	-	-	-	100
S1-BA	1	100	0.228	0.772	$B(OH)_3$	20	0.124	100
S1-AIN	1	100	0.228	0.772	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	20	0.75	99.63

Tableau 16 : compositions chimiques des pâtes cimentaires S1-R, S1-BA et S1-AIN.

Ces pâtes cimentaires ont été caractérisées par DRX, par RMN du ^{11}B et du ^{31}P , ainsi que la conductivité, la composition chimique et la mesure de pH des solutions interstitielles en fonction du temps d'hydratation. Les diffractogrammes (figure 73) du ciment S1-AIN en fonction du temps d'hydratation ont tous montré et rapidement l'existence d'un pic large (symbolisé par le rectangle en pointillé) caractéristique d'une phase amorphe en plus des phases cristallisées.

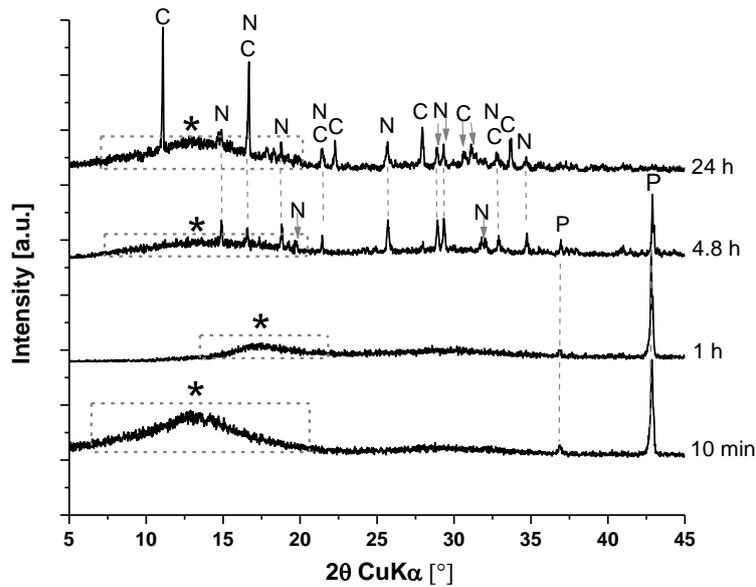


Figure 73 : diffractogrammes de la pâte de ciment S1-AIN en fonction du temps d'hydratation (C = Cattiite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$), N = Newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$); P = Periclase (MgO); * = phase amorphe).

Les spectres RMN ^{31}P de la fraction solide de la suspension S1-AIN et S1-R sont représentés sur la figure 74 en fonction du temps d'hydratation.

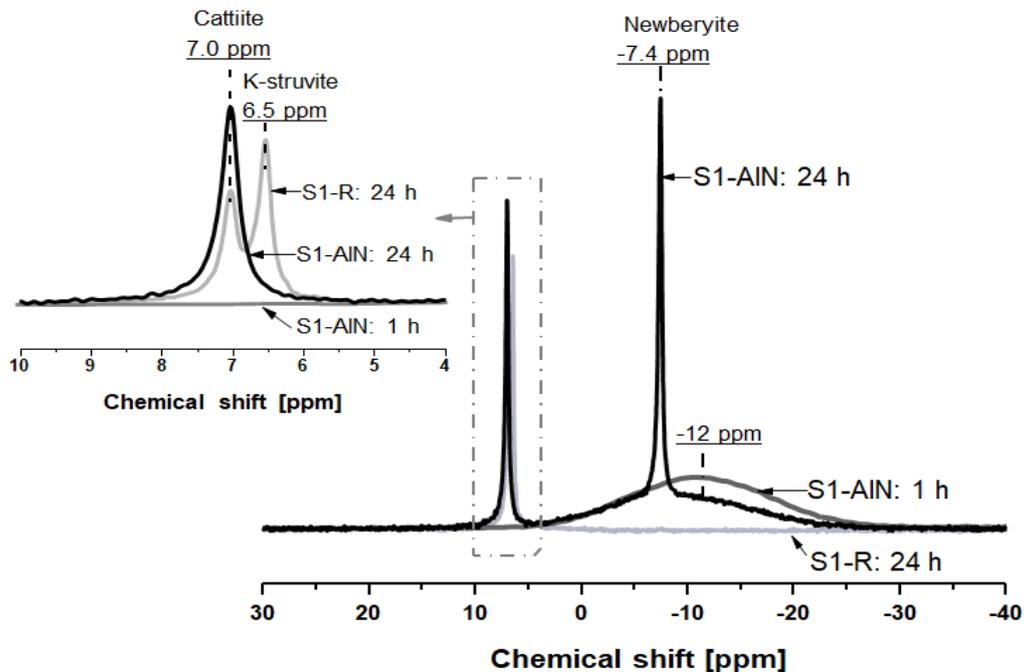


Figure 74 : spectres RMN MAS ^{31}P (9,4 T) avec découplage proton des pâtes de ciment S1-R et S1-AIN en fonction du temps d'hydratation.

Le spectre RMN ^{31}P de la suspension de ciment de référence (S1-R) après 24 h montre deux pics proches à 6,5 et 7 ppm, qui sont attribués respectivement à la cattiite et à la K-struvite.

Ces deux phases ont également été mises en évidence par DRX. Rapidement à 1 h, le ciment S1-AIN présente un large pic centré autour de -12 ppm, indiquant la présence probablement d'entités phosphates liées à l'aluminium [Lookman et al. 1994] [Samadi et al. 2009]. Cette phase amorphe atteste bien de la réactivité chimique entre l'adjuvant : le nitrate d'aluminium et le ciment. A 24 h, la réaction en cours conduit à des changements significatifs sur le spectre ^{31}P où deux pics intenses résonnent à 7,0 et -7,4 ppm, suggérant la formation de cattite et de newberyite, respectivement. En comparaison avec le ciment de référence S1-R, la résonance caractéristique de la K-struvite est manquante aussi bien à 1 heure qu'à 24 h. A 24 h, la phase amorphe est toujours observée sur la même plage de déplacement chimique comme pour l'échantillon de 1 h, mais avec une intensité plus faible. Afin de connaître l'environnement chimique de l'aluminium, nous avons réalisé des expériences de RMN de l'Al sur la pâte cimentaire S1-AIN (figure 75).

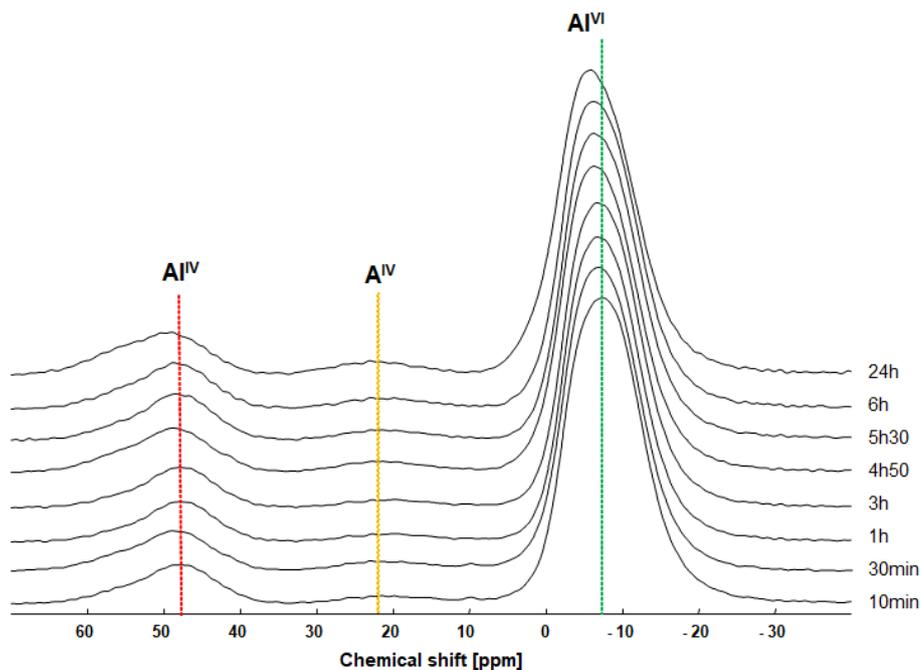


Figure 75 : spectres RMN MAS ^{27}Al (18,8 T) des ciments S1-AIN en fonction du temps d'hydratation.

On y observe différents environnements chimiques de l'aluminium, principalement de Al^{VI} , puis de Al^{IV} et enfin de Al^{V} en infime quantité. Un exemple de décomposition spectrale montre finalement qu'il existe deux types d'environnement pour Al^{IV} et Al^{VI} (figure 76), et qu'en fonction du temps les pourcentages de ces sites n'évoluent pratiquement pas.

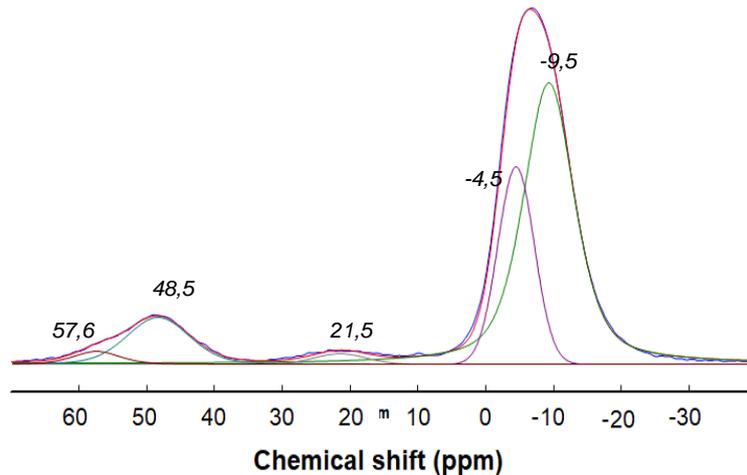


Figure 76 : Exemple d'une décomposition du spectre RMN-MAS ^{27}Al (18,8 T) du ciment S-AIN (phase solide) à 10 minutes – Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

Une modélisation thermodynamique a permis, par l'utilisation du programme Chess, de lister plusieurs produits susceptibles de se former dans ces conditions de pH, de température et de concentrations : la taranakite $\text{K}_3\text{Al}_5(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, la minnyulite $\text{KAl}_2(\text{PO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la variscite $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etc , il en ressort que la taranakite se formerait de manière fort probable. Par ailleurs cette phase a été synthétisée et caractérisée par RMN de ^{27}Al et du ^{31}P [Bleam et al. 1989], ces auteurs ont observé respectivement un déplacement chimique à -8,9 ppm, et deux pics à +5,2 ppm et -17,2 ppm, or ces deux derniers pics ne sont pas présents sur le spectre. Finalement il n'est pas possible d'identifier plus précisément le ou les composés intermédiaires formés avec ces seules expériences RMN.

Ainsi l'effet retardateur s'expliquerait, en partie, par la précipitation rapide de composé(s) amorphe(s) qui en réduisant les concentrations aqueuses de phosphate et de potassium empêcherait la formation de $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ et de la K-struvite, tandis que la précipitation de la newberyite et de la cattite a été retardée.

IV.3. Les déchets tritiés dans les ciments Portland

IV.3.1. Contexte et objectifs de l'étude

Cette étude a été menée dans le cadre de la thèse de Sandy Lanier intitulée : « Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé » [Sandy 2020] que j'ai co-encadrée avec le Pr. C. Davy (Directrice de thèse) de 2017 à 2020. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet MACH³ financé par le Plan d'investissement d'Avenir phase 2 (PIA2), et fut suivie par l'ANDRA. Le projet concerne la gestion future de déchets radioactifs contenant du tritium produit par l'installation de nouveau réacteur fonctionnement sur la fusion ITER. L'acceptation de colis de déchets tritiés sur un site de stockage nécessite un faible taux de dégazage du

tritium. Actuellement, les possibilités sont de diminuer significativement ce taux d'incorporation des déchets ou de réaliser leur dé-tritiation préalable. Afin de proposer une solution plus économique, l'objectif de la thèse fut de développer des matrices cimentaires de conditionnement de déchets nucléaires tritiés de faible ou moyenne activité, et permettant de limiter le dégazage du tritium par piégeage irréversible de ses formes gazeuses. Pour cela des matrices cimentaires composites (figure 77), à base de ciment Portland (deux types CEM I et CEM V, les compositions sont données en Annexe 5) intégrant un piègeur à tritium composé de 87% MnO_2 et de 13% Ag_2O (% massique), l'ensemble représentant 10% en masse par rapport à la masse totale et répondant aux critères de sécurité imposés pour le stockage de déchets radioactifs, ont été formulées. Ces matrices mises au point devaient à la fois permettre le transport de gaz, avoir un minimum de performances mécaniques, et permettre le piégeage du tritium de manière irréversible.

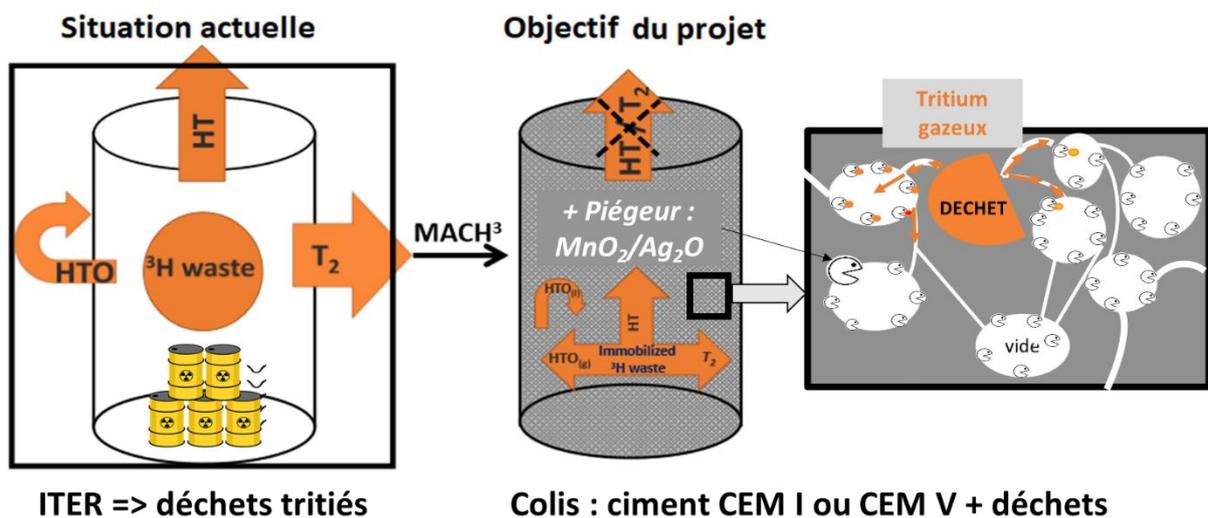


Figure 77 : principe du procédé de cémentation des déchets tritiés.

Les mortiers formulés ont ensuite dû être validés du point de vue de leur durabilité, c'est-à-dire vérifier leur capacité à conserver leurs performances sur des échelles de temps longues, à être pérennes. Cette durabilité des mortiers a été alors quantifiée au moyen de deux approches complémentaires : une approche performantielle (porosité, perméabilité, résistance mécanique, étalement ...) et chimique (interactions chimiques entre le piègeur et ciment Portland). Sur cette dernière approche chimique deux questions se sont posées :

- (i) le piègeur MnO_2/Ag_2O dégrade-t-il la structure du ciment Portland hydraté ?
- (ii) le piègeur perturbe-t-il la prise (ralentissement ou accélération) ou les performances mécaniques minimales requises ?

IV.3.2. Interaction piègeur de tritium/ciment Portland hydraté

Pour étudier cette interaction éventuelle entre le piègeur et le ciment, plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées. L'analyse thermogravimétrique nous a permis d'évaluer l'état d'avancement de la réaction d'hydratation en quantifiant la portlandite générée à deux échéances : 7 et 127 jours. La diffraction des rayons X nous a informé sur l'évolution minéralogique des phases cristallines des échantillons en présence du piègeur. La quantification des hydrates (C-A-S-H) s'est faite grâce à la RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al sur les deux ciments hydratés Portland CEM I et CEM V, celle-ci a permis également de fournir des informations sur la quantité des phases anhydres (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF , laitier et cendres volantes) et des phases cristallines présentes dans les pâtes : AFt et AFm. Malheureusement, il n'a pas été possible de faire de la RMN du Mn en raison des propriétés paramagnétiques du Mn^{4+} présent dans MnO_2 , qui aurait pu permettre d'observer directement une modification chimique du noyau sondé Mn donc du piègeur avec la phase cimentaire.

Les résultats d'ATG ont montré aucun ralentissement significatif de la réaction d'hydratation des ciments en présence du piègeur car les pourcentages de portlandite ont quasiment peu évolué. Les diffractogrammes des matrices composites n'ont pas mis en évidence l'apparition d'une nouvelle phase chimique qui aurait pu se produire entre le piègeur et la matrice cimentaire CEM I et CEM V. Ci-dessous sont présentés les spectres RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al des pâtes de ciment avec et sans piègeur, et en fonction du temps.

Analyses spectrales des spectres RMN du Si des pâtes de ciment CEM I et CEM V (figure 78).

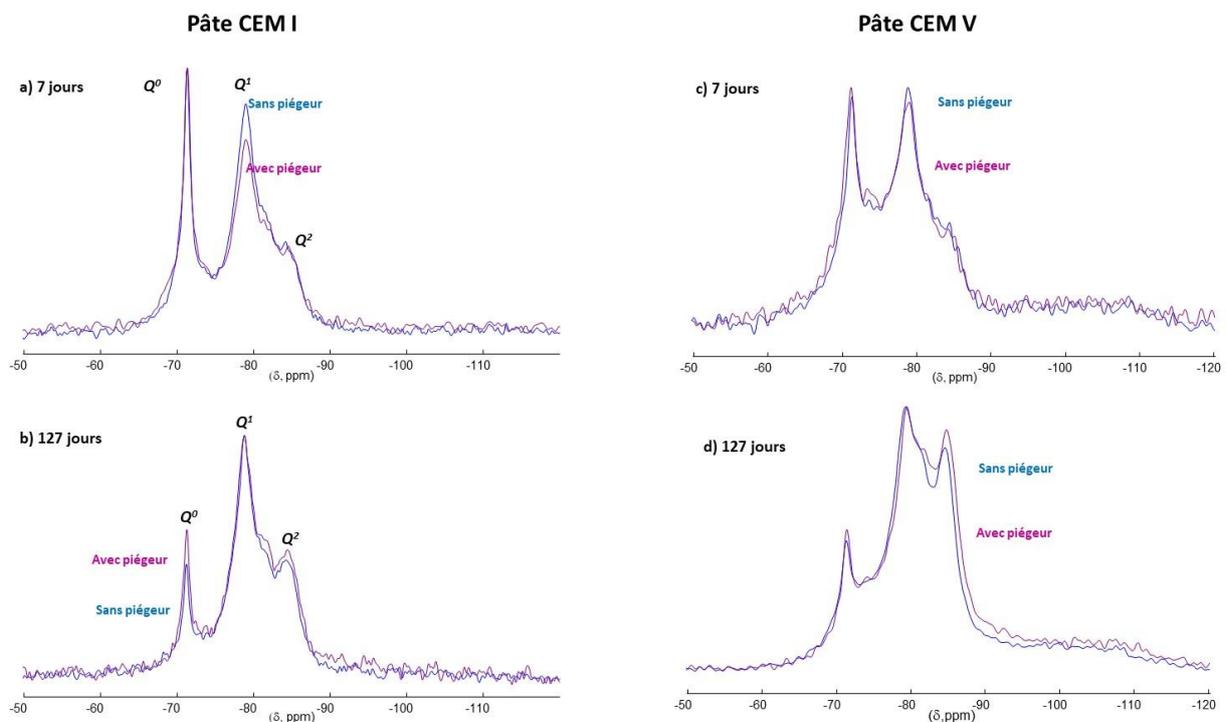


Figure 78 : spectres RMN MAS ^{29}Si (9,4 T) des pâtes de ciment avec un $E/C = 0,5$, et avec et sans piègeur
a) CEM I à 7 jours et b) CEM I à 127 jours c) CEM V à 7 jours et d) CEM V à 127 jours.

D'après la figure 78, il n'existe quasiment pas de différences dans l'allure des spectres et dans les rapports d'intensité des pics de résonance lorsqu'on compare le ciment hydraté avec et sans piègeur. Toutefois nous avons procédé à la décomposition des spectres des ciments anhydres et des pâtes afin de quantifier toutes les phases présentes (figure 79 et tableaux 17 et 18).

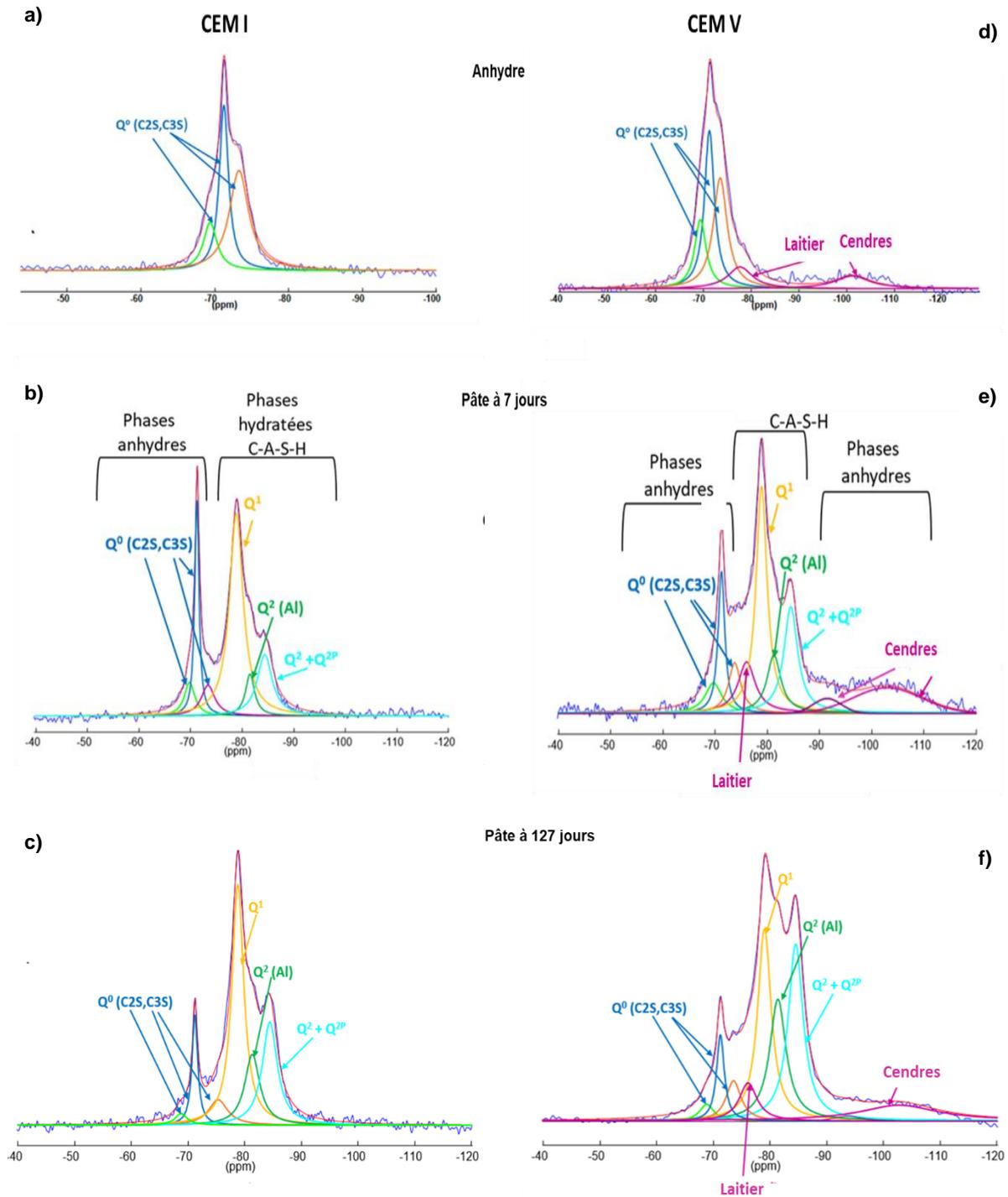


Figure 79 : exemples de décompositions des spectres RMN-MAS du ^{29}Si a) ciment anhydre CEM I b) pâte de ciment CEM I à 7 jours sans piègeur c) pâte de ciment CEM I à 127 jours sans piègeur d) ciment anhydre CEM V, e) pâte de ciment CEM V à 7 jours sans piègeur et f) pâte de ciment CEM V à 127 jours sans piègeur. Les pâtes ont été obtenues avec un $E/C=0.5$. Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

On retrouve logiquement sur la décomposition des spectres des pâtes de ciment CEM I à 7 jours et 127 jours, des composantes attribuées aux phases anhydres du clinker comme la bélite (C_2S , -71,3 ppm) et l'alite (C_3S , -69,9 et -73,4 ppm) puisque l'hydratation n'est pas terminée. Les autres composantes sont attribuées aux C-S-H/C-A-S-H avec les Q^1 à -78,9 ppm, $Q^2(Al)$ à -81,6 ppm et (Q^2+Q^{2p}) à -84,4 ppm. La décomposition des spectres des pâtes de ciment CEM V s'est avérée plus complexe que celle issue du CEM I en raison des raies supplémentaires dues à la présence des cendres volantes/laitiers, et plus particulièrement une raie à -77,8 ppm associé au laitier haut-fourneau (HF) qui se situe donc dans la zone intermédiaire de résonance des phases anhydres : C_2S et C_3S et de la phase C-A-S-H. Comme pour la pâte de ciment CEM I, la décomposition du spectre de la pâte de ciment CEM V met en évidence à nouveau les phases bélite et alite mais avec deux pics principaux supplémentaires attribués aux cendres et laitiers HF (-76,5 et -103,6 ppm) qui ont été identifiées dans le ciment anhydre. On observe à nouveau les pics associés aux C-S-H/C-A-S-H Q^1 à -78,9 ppm, $Q^2(Al)$ à -81,9 ppm et Q^2+Q^{2p} à -84,6 ppm.

	Phases anhydres (C_2S+C_3S)			Phases hydratées C-A-S-H		
	Q^0, C_2S	Q^0, C_3S	Q^0, C_3S	Q^1	$Q^2(Al)$	Q^2+Q^{2p}
CEM I anhydre						
δ (ppm)	-69,4	-71,3	-73,3			
FWMH	2,2	1,5	3,2			
%	16,1	37,1	46,8			
CEM I-sans piègeur- 7J						
δ (ppm)	-69,9	-71,3	-73,4	-78,9	-81,6	-84,4
FWMH	2,4	1	3,2	3,2	2,1	3,5
%	6,1	16,2	7,2	47,9	6,7	15,9
% CASH total						70,5
CEM I- avec piègeur -7J						
δ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,3	-79	-82,1	-84,6
FWMH	2,7	1	3,7	3,3	2	3,5
%	7,9	16,3	9,1	46,1	5,6	15
% CASH total						66,7
CEM I- sans piègeur - 127J						
δ (ppm)	-69,1	-71,3	-73,6	-78,8	-81,5	-84,4
FWMH	2,6	1	3,2	3,2	2	3,5
%	2,3	7,4	3,1	55,1	6,8	25,4
% CASH total						87,3
CEM I- avec piègeur -127J						
δ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,6	-78,8	-81,6	-84,4
FWMH	2,7	1	3,2	3	2	3,8
%	0,7	9,8	4	49	7,9	28,6
% CASH total						85,5

Tableau 17 : déplacements chimiques du ^{29}Si , identification et quantification des pics dans les pâtes de CEM I avec et sans piègeur, à 7 et à 127 jours. FWHM = Full Width at Half Maximum (largeur du pic à mi-hauteur).

	Phases anhydres : (C ₂ S+C ₃ S)			Laitiers	C-A-S-H (pics 5+6+7)			Cendres	
	Q ⁰ , C ₂ S	Q ⁰ , C ₃ S	Q ⁰ , C ₃ S		Q ¹	Q ² (Al)	Q ² +Q ² _p		
CEM V anhydre									
δ (ppm)	-69,5	-71,3	-73,6	-77,8					-101,3
FWMH	2,9	2,5	3,5						
%	16,4	32,2	31,7	10,9					8,8
CEM V sans piègeur -7J	pic 1	pic 2	pic 3	pic 4	pic 5	pic 6	pic 7	pic 8	pic 9
δ (ppm)	-69,3	-71,3	-73,6	-76,5	-78,9	-81,9	-84,6	-91,7	-103,6
FWMH	3,9	1,7	3	3,9	2,9	3,3	3,4	6,5	15,5
%	7,9	14,3	8,6	12,8	25,5	8,6	10,6	1,2	10,5
% total C-A-S-H					44,7				
CEM V avec piègeur -7J									
δ (ppm)	-69,5	-71,2	-73,5	-76,2	-78,8	-81,4	-84,5	-91,2	-103,2
FWMH	3,8	1,5	2,9	4	2,8	3	3,2	6,3	15,3
%	11,1	12,5	9,6	12,1	23	8,4	9,7	1,6	10,1
% total C-A-S-H					41,1				
CEM V sans piègeur -127J									
δ (ppm)	-68,8	-71,3	-73,3	-76,1	-79,2	-81,9	-85	-92,3	-102
FWMH	3,2	1,7	3,3	3,8	3,1	3,5	3,3	6,4	16,6
%	1,7	6,7	4,7	6,9	21,4	15,8	23,2	3,4	15,6
% total C-A-S-H					60,4				
CEM V avec piègeur -127J									
δ (ppm)	-69	-71,3	-73,5	-76,1	-79,4	-81,8	-85	-92,3	-102,8
FWMH	3,1	1,7	3,2	3,8	3	3,5	3,2	6,4	16,5
%	0,9	7,3	4,1	7	22,5	17,1	24,4	3,4	13,3
% total C-A-S-H					64				

Tableau 18 : déplacements chimiques du ²⁹Si, identification et quantification des pics dans le ciment CEM V anhydre et hydraté avec et sans piègeur, et à 7 et à 127 jours.

A propos de l'état d'avancement de l'hydratation, on constate pour les deux ciments une évolution et une augmentation logiques de la quantité des phases hydratées (% C-A-S-H total). Globalement, pour un ciment, un temps et un E/C donnés, on observe dans tous les cas, avec ou sans la présence du piègeur, les mêmes phases anhydres et hydratées avec des faibles évolutions en pourcentage de ces phases. Ces résultats permettent d'affirmer qu'il n'y a donc aucune modification structurale du ciment hydraté et MnO₂ (ou piègeur) à 7 et 127 jours.

Analyses spectrales des spectres RMN de Al des pâtes de ciment CEM I et CEM V

Comme pour les spectres de RMN du silicium, les spectres sont d'allure très similaires pour chacune des séries, à 7 ou 127 jours, avec ou sans piègeur (figure 80).

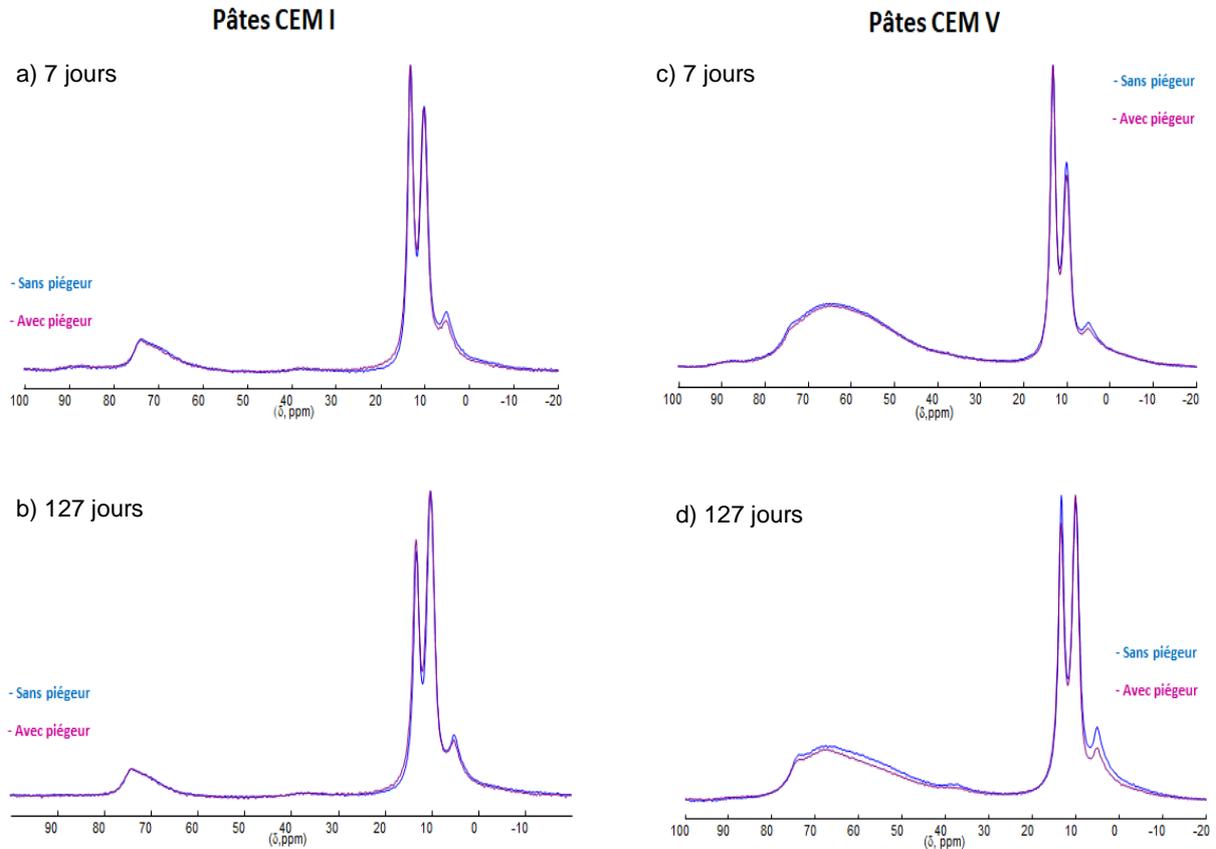


Figure 80 : spectres RMN MAS ^{27}Al des pâtes de ciment avec un $E/C=0,5$ a) ciment CEM I à 7 jours b) ciment CEM I à 127 jours c) ciment CEM V à 7 jours et d) ciment CEM V à 127 jours, avec ou sans piègeur.

La Figure 81 présente deux exemples de décompositions de spectres RMN de ^{27}Al obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V sans piègeur à une durée de maturation de 7 jours.

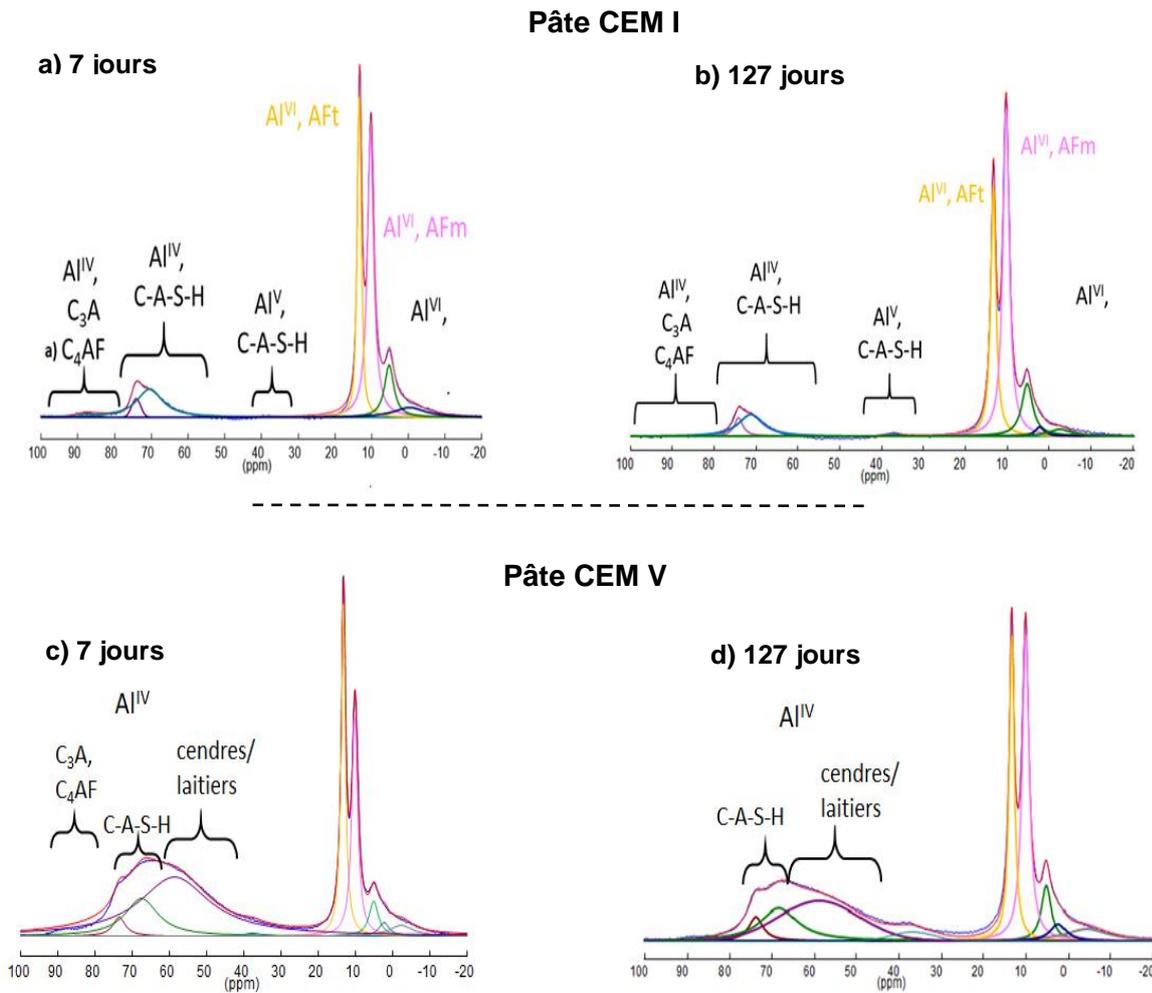


Figure 81 : décompositions des spectres RMN-MAS- ^{27}Al (18,8 T) des pâtes sans piègeur a) CEM I à 7 jours, b) CEM I à 127 jours, c) CEM V à 7 jours et d) CEM V à 127 jours. Spectre expérimental en bleu, spectre simulé en rouge.

Les déplacements chimiques et les pourcentages des sites Al sont présentés dans les tableaux 19 et 20. Le spectre RMN de l'aluminium de la pâte de ciment CEM I à 7 jours sur la figure 81.a montre deux signaux majoritaires provenant des phases AFm (10,2 ppm) et AFt (13,3 ppm), notés Al^{VI} . Ensuite, on trouve deux pics de résonance à 70,5 ppm et à 74,2 ppm attribués à Al^{IV} provenant des C-A-S-H et l' Al^{IV} à 37,1 ppm en infime quantité. Un autre pic de résonance d'intensité extrêmement faible à 88,3 ppm correspond à une phase aluminat anhydre ($\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$) présente dans le ciment. Le pic à 5,2 ppm serait associé à la présence d'hydrotalcite (TAH, un hydroxyde de magnésium silicaté). Quant aux pics 1,9 ppm et -3,4 ppm il est plus difficile de les attribuer, peut-être des hydrates d'aluminium ou des hydroxydes d'aluminium ou de l' $\text{Al}(\text{VI})$ inséré dans les inter-feuillets des C-A-S-H.

Le spectre RMN de l'aluminium de la pâte de ciment CEM V à 7 jours sur la figure 81.b montre comme pour la pâte de ciment CEM I, des signaux correspondant aux phases AFm (10,2 ppm)

et AFt (13,3 ppm). Le second signal est attribué à Al^{VI} contenu dans les laitiers/ cendres volantes (58,6 ppm) et les C-A-S-H (67,5 et 73,5 ppm).

	Al ^{VI} Phase Anhydre C ₃ A, C ₄ AF	Al ^{IV} C-A-S-H	Al ^{IV} C-A-S-H	Al ^V C-A-S-H	Al ^{VI} AFt	Al ^{VI} AFm	Al ^{VI} TAH	Al ^{VI}	Al ^{VI}
CEM I sans piègeur - 7J									
δ (ppm)	88,3	74,2	70,5	37,1	13,3	10,2	5,2	1,9	-3,4
%	1,9	3,7	15	1,4	26,8	34,5	11,6	1,8	3,3
CEM I avec piègeur-7J									
δ (ppm)	88,3	74,3	70,7	37,6	13,3	10,2	5,2	1,9	-3,4
%	2	3,7	13,7	1,2	31	36,1	8,5	1,8	1,9
CEM I sans piègeur - 127J									
δ (ppm)	N.D	74,2	71,3	37,1	13,3	10,2	5,2	2,2	-2,7
%		3,2	10,4	1,1	26,7	42,5	11,6	1,6	2,9
CEM I avec piègeur-127J									
δ (ppm)	N.D	74,2	71,1	36,5	13,4	10,3	5,3	2,6	-2,2
%		3,7	11,1	2,9	27,3	41,6	6,7	3	3,6

Tableau 19 : déplacements chimiques ²⁷Al et pourcentages des phases dans les pâtes de ciment CEM I à 7 et 127 jours avec et sans piègeur. ND=non détecté.

	Al ^{VI} laitiers/ cendres	Al ^{IV} C-A-S-H	Al ^{IV} C-A-S-H	Al ^V	Al ^{VI} AFt	Al ^{VI} AFm	Al ^{VI} TAH	Al ^{VI}	Al ^{VI}
CEM V sans piègeur- 7J									
δ (ppm)	58,6	73,5	67,5	37,6	13,3	10,2	5,1	2,3	-2,3
%	42,7	2,7	13,6	0,7	16,8	15	3,8	1,6	3
CEM V- avec piègeur -7J									
δ (ppm)	58,2	73,6	67,2	N.D	13,4	10,2	5,1	2,3	-2,3
%	41,9	2,3	14,7		17,6	15,8	3,5	1,4	2,6
CEM V sans piègeur - 127J									
δ (ppm)	58,9	73,8	68,3	36,5	13,3	10	5,1	2,3	-4,4
%	24,4	3,8	12,8	3,9	17,3	23,6	6	2,9	5,3
CEM V avec piègeur - 127J									
δ (ppm)	57,2	74,1	67,8	36,5	13,5	10,1	5,2	3,2	-1,6
%	25,1	2,8	17	1,3	21,2	24,4	3,2	2,6	2,3

Tableau 20 : déplacements chimiques ²⁷Al et pourcentages des phases dans les pâtes de ciment CEM I à 7 et 127 jours avec et sans piègeur. ND=non détecté.

Globalement, comme pour les spectres RMN du ^{29}Si on observe dans tous les cas, des spectres quasi-similaires avec ou sans la présence du piègeur. Finalement, ces constatations permettent d'affirmer qu'il n'y a eu aucune interaction chimique entre le ciment hydraté et le piègeur, c'est-à-dire aucune modification de la structure des phases hydratées et cristallisées, de la nature des produits d'hydratation et de la progression de l'hydratation du ciment.

V. Bilan

Pour certaines études, la RMN fut nécessaire et indispensable pour révéler la formation de l'existence de phases amorphes au cours de la réaction d'hydratation des ciments en présence d'adjuvants, et grâce à des séquences RMN adéquates parfois identifier leur nature chimique. Pour d'autres études, la RMN fut une technique d'analyse complémentaire pour corroborer un mécanisme d'hydratation et pour identifier des phases cristallines aussi. La RMN a pu nous permettre de définir la structure à l'échelle atomique de manière précise des phases hydratées comme par exemple les C-A-S-H en fonction de la température, et de montrer ainsi une augmentation du nombre des entités silicates dans le motif « dreierketten », donc de la longueur de chaîne, qui a des conséquences *in fine* sur les propriétés physico-chimiques des ciments hydratés, comme par exemple leur retrait dans certaines conditions données.

Grâce à tous ces nombreux projets collaboratifs, j'ai pu ainsi développer et approfondir mes connaissances sur la structure de différentes familles de ciment : le ciment Portland pur et composés (laitiers et/ou cendres volantes), le ciment sulfo-alumineux et le ciment phosphate. J'ai également pu étudier l'influence des adjuvants par RMN sur la prise des ciments qui sont des réactions très complexes à analyser dans la mesure où les phases intermédiaires qui se forment sont des composés mal cristallisés ou amorphes, parfois nombreux et se situent entre des phases solides anhydres et hydratés, et plus ou moins définis. Enfin j'ai pu en dernier lieu appliquer toutes ces connaissances acquises sur la chimie des ciments et les mettre à profit en co-encadrant une thèse sur ces matériaux cimentaires.

CHAPITRE 4

Projets en cours et perspectives de recherche

I. Projets de recherche en cours

I.1. Les matériaux alcali-activés/Les géopolymères

Les géopolymères et les matériaux alcali-activés sont actuellement très étudiés et sont en plein essor dans le domaine du génie civil car ils sont une très bonne alternative de remplacement des ciments classiques. En effet, ils sont produits à partir de réactifs non carbonés contrairement au ciment Portland et nécessitent relativement peu d'énergie pour être élaborés, et sont peu émetteurs de CO₂ (80 à 90% de réduction comparé à un ciment courant Portland). Ils sont ainsi considérés comme des « ciments verts » : des ciments écologiques. Ces deux matériaux sont issus de l'activation alcaline d'une source alumino-silicatée mais selon la quantité de calcium présent et disponible, on obtient soit des géopolymères soit des liants alcali-activés (figure 82). L'activateur alcalin peut être une solution de silicate de sodium ou une base classique : NaOH, KOH, ou Ca(OH)₂.

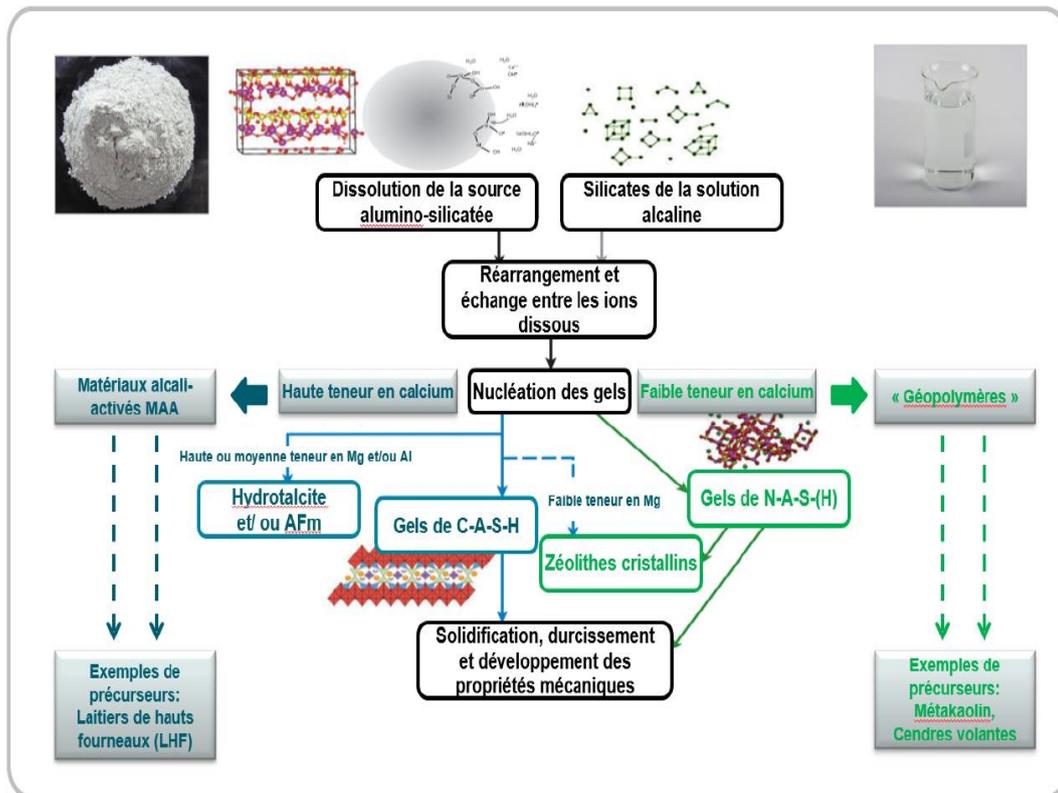


Figure 82 : synoptique de la formation des géopolymères et des matériaux alcali-activés [El Idrissi 2019].

C'est le Professeur français Joseph Davidovits qui est le premier à avoir mis en place ce mot géopolymère, dans les années 1970. Il décrit les géopolymères comme des polymères inorganiques, ils sont associés à des "gels" d'alumino-silicate amorphes. Ils sont constitués de chaînes ou de réseaux de molécules minérales liées par des liaisons covalentes pour former un réseau tridimensionnel. Ils comprennent les unités moléculaires suivantes (ou les groupes chimiques) :

- Si-O-Si-O- siloxo, poly(siloxo)
- Si-O-Al-O- sialate poly(sialate)
- Si-O-Al-O-Si-O- sialate-siloxo, poly(sialate-siloxo)
- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialate-disiloxo, poly(sialate-disiloxo)

Le réseau des géopolymères se compose de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés par leurs sommets constitués d'atomes d'oxygène (figure 83). Les cations (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+) sont présents dans les cavités du réseau pour équilibrer la charge négative de Al^{3+} en coordination IV. Le gel formé est appelée N-A-S-H si la solution alcaline est un silicate de sodium ou de la soude, ou K-A-S-H si la solution est un silicate de potassium ou de la potasse (KOH).

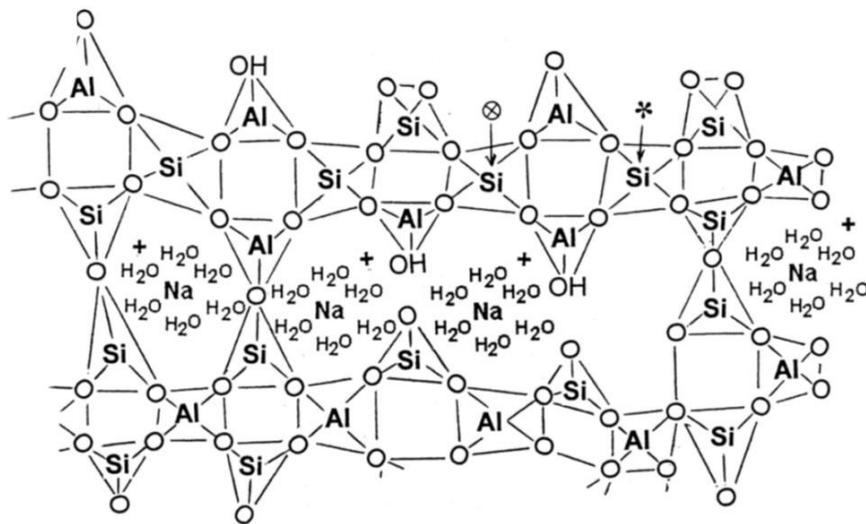


Figure 83 : structure schématique d'un géopolymère N-A-S-H [Barbosa et al. 2000].

Quant aux matériaux alcali-activés, on observera essentiellement la formation de gel C-A-S-H, comme dans le cas du ciment Portland, à savoir une dissolution des phases initiales et une précipitation des espèces pour former la phase liante. D'un point de vue structural, ce sont ainsi des matériaux complètement différents des géopolymères.

Etude de la co-valorisation des déchets de verre et des sédiments de dragage

En 2018, j'entamais une collaboration avec Y. Mamindy (EC à l'IMT de Douai) dans le cadre de la thèse [Bouchikhi 2020] sur la valorisation de deux types de déchets : du verre et des

sédiments de dragage de nature fluviale. Cette thèse a consisté à étudier la possibilité d'utiliser le sédiment comme source d'alumino-silicate pour substituer une ressource naturelle : le métakaolin (MK), et aussi du verre recyclé comme activateur : source de silicate de sodium pour fabriquer ainsi des mortiers géopolymères. Pour cela des traitements spécifiques ont été appliqués pour augmenter la réactivité potentielle de chaque déchet. Le sédiment a été traité thermiquement à 750°C pour augmenter sa réactivité. Quant au verre à recycler (un verre de silicate sodocalcique), celui-ci a subi un traitement chimique avec de la soude à 10 M à une température d'activation fixée à 85°C pendant 4 h (verre traité, TG). Ce verre traité a été caractérisé par analyse par RMN du Si (figure 84).

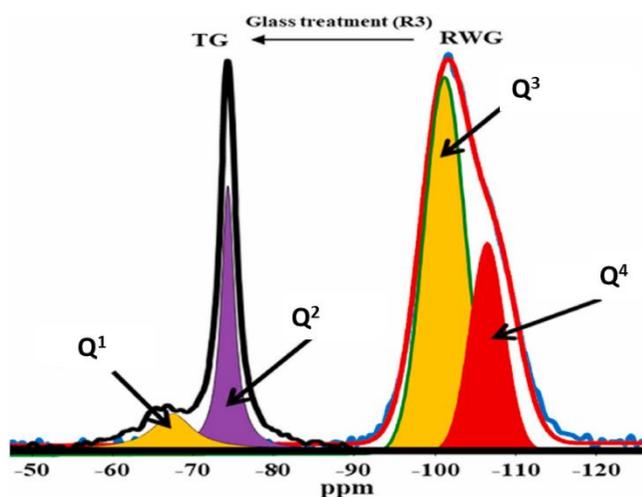


Figure 84 : spectres RMN-MAS ^{29}Si du verre à recycler (RWG) et du verre traité (TG) à la soude (10 M) à 85°C durant 4 heures (9,4 T).

Le verre composé initialement d'entités Q^3 et de Q^4 (RWG), se dépolymérise de manière conséquente avec la soude pour se transformer majoritairement en Q^2 associée au métasilicate de sodium et en Q^1 (TG). D'autres phases mineures ont aussi été identifiées mais par diffraction des RX telles que la Chabazite-Ca ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la Chabazite-Na ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la Chabazite-K ($\text{KAlSiO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$...

Des analyses structurales par RMN du Si et de l'Al sont prévus sur les géopolymères obtenus.

Une partie de ces résultats a donné lieu à l'écriture d'un article [Bouchikhi et al. 2020bis].

Etude de l'utilisation de géopolymères et de laitiers activés pour la stabilisation d'huiles radioactives

Actuellement, je collabore avec C. Davy, C. Pierlot (MCF à l'UCCS, Lille) et D. Lambertin (Ingénieur HDR-CEA, Marcoule) dans le cadre d'une thèse menée par Richard Reeb. L'objet

de la thèse est de tester l'efficacité d'un géopolymère pour stabiliser un type de déchet nucléaire : des huiles. J'ai donc étudié par RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al leurs géopolymères obtenus à partir de métakaolin et d'une solution de silicate de sodium, en présence d'huile dans le but d'observer éventuellement l'impact de ce déchet sur le mécanisme de formation et structurale du matériau. Dans cette étude, l'efficacité de deux tensio-actifs (nommés tensioactif 1 et 2) a été menée. La même étude est faite aussi avec des laitiers haut-fourneau activés par de la soude (liants activés). La figure 85 montre les spectres RMN du Si et de Al des laitiers activés et des métakaolins activés.

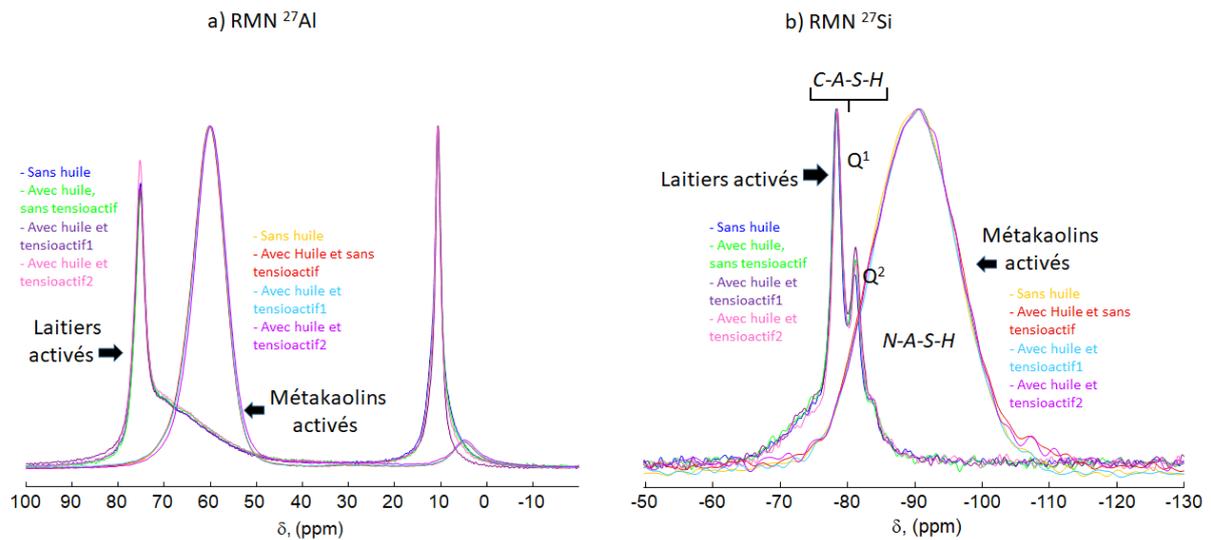


Figure 85 : spectre RMN MAS a) ^{27}Al (18,8 T) b) ^{29}Si (9,4 T) de laitiers activés à la soude et de métakaolins activés avec une solution de silicate de sodium, avec et sans présence d'huile, et en présence de deux tensioactifs différents (tensioactif 1 et tensioactif2).

Ci-dessous est montré un exemple de décomposition d'un spectre d'un laitier activé (figure 86), on y observe la présence des C-A-S-H identifiées par les pics Q^1 et Q^2 , et la présence résiduelle du laitier vers -73,9 ppm.

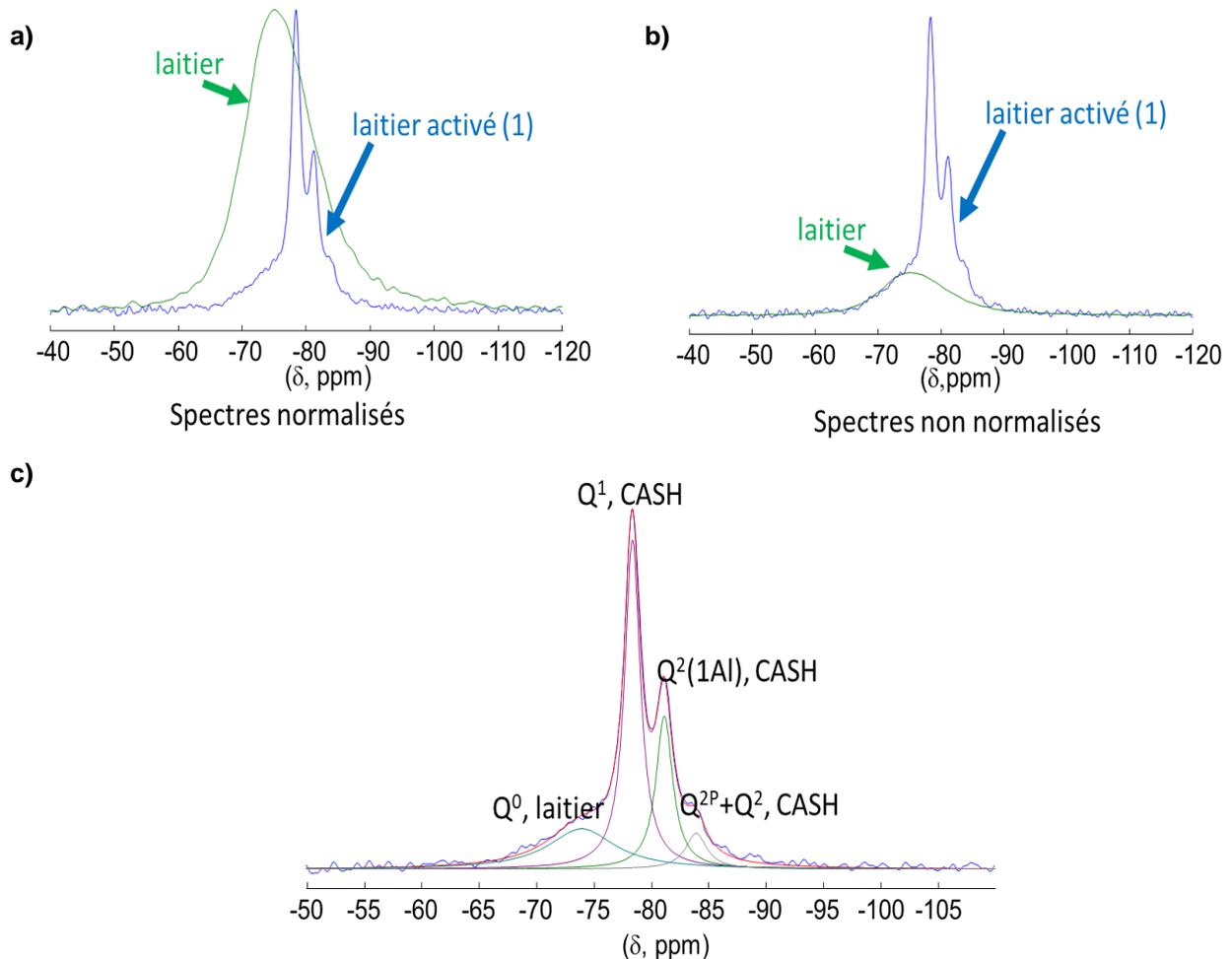


Figure 86 : Superposition des spectres RMN Si du laitier activé et non activé sans huile a) Spectres normalisés b) Spectres non normalisés c) Décomposition du spectre du laitier activé.

Les spectres étant quasi-similaires, on voit qu'il n'existe aucune influence notable du tensio-actif et de l'huile sur la structure du réseau alumino-silicaté des géopolymères (NASH), et sur les longueurs de chaîne puisque le rapport des pics des Q¹/Q² des C-A-S-H formées dans les laitiers activés est quasi-constant. Les analyses et interprétations des résultats sont en cours.

I.2. Les bétons romains

Contexte de l'étude

La fabrication du béton romain a été décrite environ 30 ans avant JC par Vitruve, ingénieur architecte d'Octave. Les romains utilisaient de la cendre volcanique qu'ils mélangeaient ensuite avec la chaux pour former leur mortier. Cette chaux était obtenue par décarbonatation du calcaire vers 900°C. Puis, ce mortier était coffré avec des morceaux de roche de Tuf (pierres volcaniques poreuses) utilisés comme granulats dans des moules en bois immergés dans l'eau de mer.

Depuis de nombreuses années, les secrets de la fabrication du béton romain ont été essentiellement explorés et percés par deux équipes de recherche dirigées une par J.M. Paulo

Monteiro, Professeur de génie civil et environnemental à la Faculté de Berkeley à l'Université de Californie, et l'autre par M.D. Jackson, Professeur en géologie à l'Université de l'UTAH. Depuis plus de 2000 ans, le béton romain présente une excellente et incroyable durabilité chimique et longévité, et qui se renforce même dans le temps. On le retrouve dans de nombreux monuments : le Panthéon, les marchés de Trajan, le Colisée et aussi dans la fabrication de digues, de quais et de ports marins.

Ces deux équipes de recherche ont cherché par conséquent à savoir comment le béton marin des Romains a pu résister à un environnement agressif d'eau salée. Ils se sont alors intéressés à comprendre sa durabilité en étudiant leur microstructure et les phases chimiques présentes. Les échantillons, qu'ont étudiés ces deux équipes, sont issus d'un programme de recherche nommé ROMACONS (Roman Maritime Concrete Study) financé de 2002 à 2009 et initié par le laboratoire italien CTG à Bergame. Ce programme a permis le prélèvement de carotte de bétons romains sur onze ports (figure 87).



Figure 87 : béton Baia Sinus - sommet de la carotte était à 3,45 m sous le niveau de la mer, la profondeur du trou carotté était de 3,15 m et la longueur totale de la carotte récupérée était de 2,9 m.

Dans ces bétons romains, ces auteurs [Jackson et al. 2013], ont observé étrangement un minéral hydrothermal très rare : la **tobermorite alumineuse** (Al-tobermorite) identifiée par diffraction X en rayonnement synchrotron ALS (Advanced Light Source), par microscopie (figure 88), et par RMN du Si et de l'Al (figure 89) la phase T1.

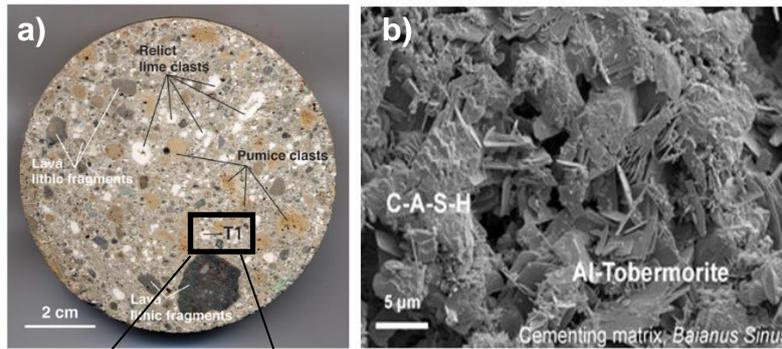


Figure 88 : observation au microscope a) optique et b) microscope d'un béton Romain Baia Sinus dans la baie de Pouzzoles près de Naples prélevé sur digue datant de 37 av. J.C, résultats issus de l'article [Jackson et al. 2013].

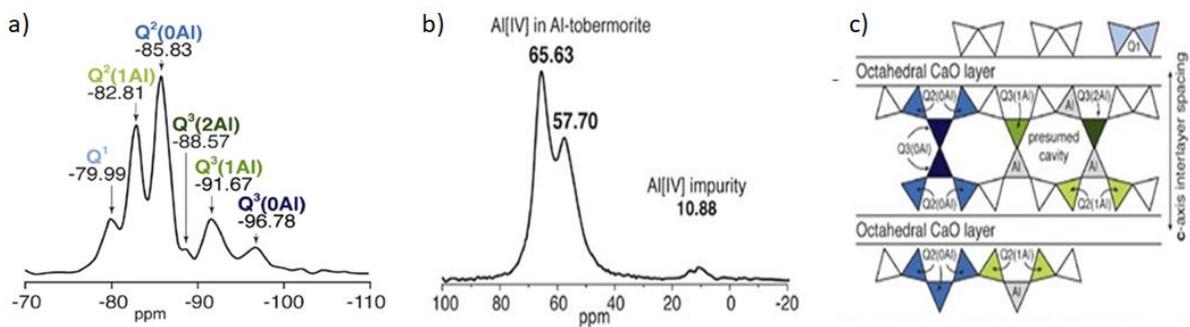


Figure 89 : spectres RMN-MAS (9.4 T) de la tobermorite nommée T1 a) ^{29}Si b) ^{27}Al c) représentation schématique de la structure de la tobermorite issue du béton romain Baia Sinus, étude issue de [Jackson et al. 2013].

En effet, cette phase cristalline soit s'obtient difficilement par synthèse hydrothermale en laboratoire, soit elle peut être observée dans certaines roches volcaniques. Ces auteurs ont observé aussi la présence d'une phase majoritaire liante moins bien cristallisée mais très stable : les C-A-S-H, ces derniers étant issus de la réaction pouzzolanique entre les cendres volcaniques, la chaux et l'eau. C'est l'assemblage de ces deux phases Al-tobermorite et C-A-S-H avec aussi la présence de la phillipsite ($\text{Ca,Na}_2,\text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) qui expliqueraient en partie la solidité et l'excellente durabilité chimique du béton.

Il est important de comprendre la chimie engagée dans cette fabrication de bétons car celle-ci pourrait ainsi permettre de développer des bétons plus respectueux de l'environnement. En effet, les romains utilisaient moins de chaux (moins de 10% massique de l'ensemble) comparativement au ciment moderne. De plus, sa température de fabrication était plus basse 900°C au lieu de 1450°C aujourd'hui, diminuant ainsi considérablement les impacts environnementaux : la consommation d'énergie et limitation de l'effet de serre. D'après J.M. Monteiro finalement le ciment romain peut être considéré comme « un produit durable », ce qu'il a confirmé dans une étude d'analyse de cycle de vie (ACV).

But de l'étude

L'objectif de notre collaboration avec J.M. Monteiro entamée et initiée, en 2019, par C. Davy, avec aussi la collaboration de G. Tricot, est de comparer premièrement la microstructure observée par MEB couplée avec une analyse EDS, des phases minérales présentes dans des bétons romains provenant de différents lieux : *Baianus Sinus* et *Portus Traiani*, (Italie) *Caesarea* (Israël) et *Pompeiopolis* (Turquie) (figure 90). Deuxièmement, cette étude consiste à approfondir les connaissances de la structure des phases liantes : C-A-S-H et Al-tobermorite par RMN 1D du ^{29}Si et de ^{27}Al , et par RMN 2D Si/Al en étudiant ainsi les connectivités entre les différentes phases chimiques présentes, étude qui jusqu'à maintenant n'a pas été réalisée.



Figure 90 : lieux des prélèvements des bétons de notre étude issue du programme ROMACONS

Par rapport aux études précédentes de J.M. Monteiro, nous avons analysé l'ensemble de l'échantillon. La figure 91 représente la superposition des spectres RMN du Si des différents bétons, et leurs décompositions sont illustrées sur la figure 92.

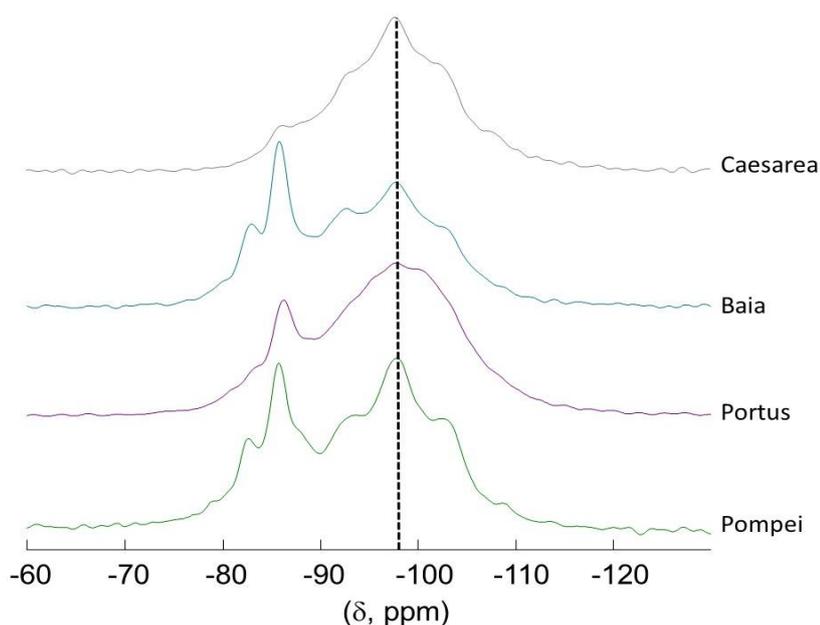


Figure 91 : superposition des spectres RMN-MAS ^{29}Si des différents bétons (9,4 T).

Globalement, tous les spectres sont d'allures similaires mais avec des rapports d'intensité différentes des pics de résonance. Ces quatre bétons romains sont donc identiques d'un point de vue minéralurgie. Les spectres ont été décomposés (figure 92), et les résultats sont présentés dans le tableau 21.

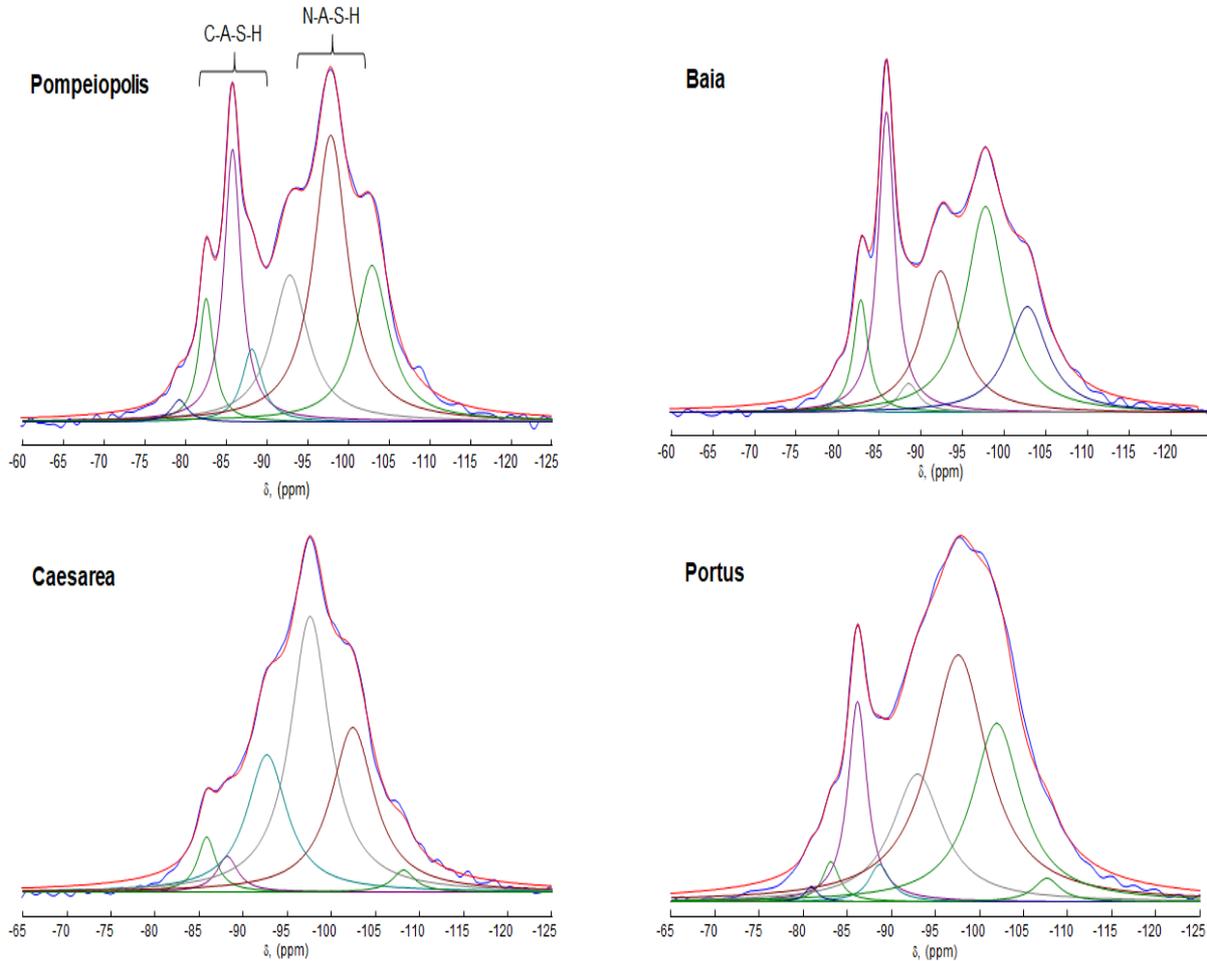


Figure 92 : décompositions des spectres RMN ²⁹Si des différents bétons romains.

	Q1	%	Q2(1Al) ou Q2p	%	Q2	%	Q3 (1Al)	%	Q3 ou Q4(3Al)	%	Q3 Silice ? Q4(2Al)	%	(Q3) Silice ? Q4(1Al) ?	%	Silice (Q4)	%
CAESAREA					-85,90	4,00	-88,20	3,00	-92,70	21,50	-97,60	42,30	-102,40	27,20		
					2,50		2,90		5,50		5,40		5,90		3,10	
POMPEI	-79,20	1,30	-82,50	6,50	-85,70	16,50	-88,10	5,10	-92,80	18,60	-97,80	33,90	-102,90	18,10		
	2,50		2,20		2,50		2,90		5,40		5,00		4,90			
PORTUS	-80,90	0,50	-83,10	2,00	-86,20	11,10	-88,70	2,30	-93,00	18,00	-97,60	39,70	-102,00	24,50	-107,70	1,80
	1,70		2,40		2,60		2,90		7,00		8,00		6,80		3,60	
BAIA	-79,90	0,80	-82,70	6,70	-85,80	20,30	-88,50	2,40	-92,30	21,00	-97,70	32,00	-102,80	16,70		
	2,40		2,10		2,40		2,90		5,40		5,70		5,80			

Tableau 21 : déplacements chimiques et pourcentages des entités silicates Qⁿ(mAl) dans les différents bétons.

D'après les valeurs des pics de résonance, on peut affirmer la présence de C-A-S-H caractérisée par les pics Q¹, Q², Q²_p et Q²(1Al) dans ces bétons. Concernant les autres pics à -92/-93 ; -97/-98 et -102/-103 ppm, leur attribution est plus difficile étant donné qu'il se produit un recouvrement des déplacements chimiques des entités silicates liées à l'aluminium Qⁿ(mAl)

avec celles qui sont non liées. En effet lorsque le système devient de plus en plus polymérisé c'est-à-dire lorsque n augmente, le déplacement chimique diminue, à l'inverse le déplacement chimique augmente avec le nombre d'aluminium (m) lié à ces entités (figure 93).

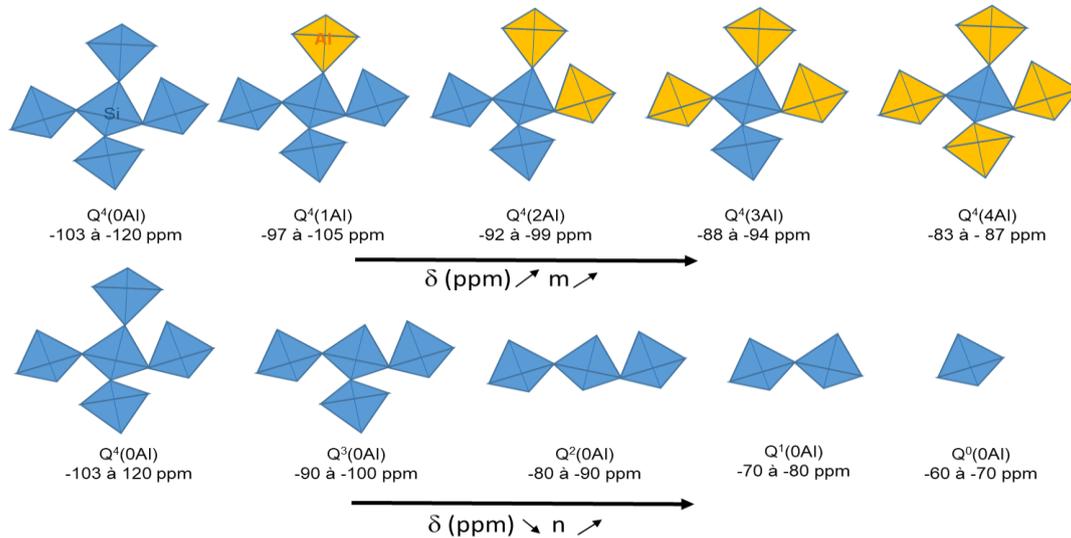


Figure 93 : évolution du déplacement chimique du ^{29}Si des entités silicates $\text{Q}^n(m\text{Al})$ en fonction de n et de m . Les tétraèdres en bleu représentent les $[\text{SiO}_4]$ et les tétraèdres en orange représentent $[\text{AlO}_4]$.

La présence des entités Q^3 et/ou $\text{Q}^4(1\text{Al})$ et/ou $\text{Q}^4(2\text{Al})$ et/ou $\text{Q}^4(3\text{Al})$ laisserait à supposer qu'il existe ainsi dans ces bétons une phase supplémentaire qui serait une phase aluminosilicate condensée amorphe analogue à celle présente dans les géopolymères, en plus des C-S-H. Cette phase amorphe serait issue de la réaction pouzzolanique des cendres volcaniques avec la chaux sous la forme de N-A-S-H. Finalement, ces ciments romains comporteraient deux phases liantes : les C-A-S-H et les N-A-S-H, et pourraient être considérés alors comme des composites ou des ciments hybrides. Quelques articles ont montré qu'il existait une forte similitude de leur structure avec quelques ciments alcalins obtenus en mélangeant du ciment Portland et des cendres volantes, le tout activé avec un mélange de soude et de silicate de calcium [Garcia-Lodeiro et al. 2013] ou du métakaolin activé par de la chaux [Alonso et al. 2001]. En effet ces auteurs ont aussi révélé la présence de deux phases liantes majoritaires : le C-A-S-H et le (C,N)-A-S-H ou N-A-S-H, ces phases se formeraient simultanément avec toutefois une compétition des réactions chimiques qui génèrent ces phases. Mais sur une très longue période, il a été montré que ces gels (C,N)-A-S-H ou N-A-S-H au contact du calcium se déstabiliseraient pour former à la fin le C-A-S-H.

Un article est en cours d'écriture sur ces résultats.

I.3. Les ciments oubliés

Contexte et objectifs de l'étude

L'histoire du ciment Portland est bien connue. Cependant, de nombreuses étapes marquant sa transition depuis les ciments à prise rapide (les ciments dits « romains » ou naturels) vers ce qui est aujourd'hui le liant le plus fabriqué, restent mal connues. De même, les premiers ciments synthétisés au sein du berceau de l'industrie cimentière française : la région de Boulogne-sur-Mer, sont peu connus. C'est dans ce cadre qu'a été lancé le projet CASSIS en 2019 « Cement Archeometry and SynthesiS: InsightS from the 19th century binders and their durability », mêlant histoire des sciences, géologie et caractérisation des matériaux. Ce projet est financé par la fondation I-Site de l'université de Lille-Nord-Europe, qui a permis l'embauche d'une doctorante et le financement d'un master en histoire de l'art. Le projet est coordonné à l'IMT Lille-Douai, au sein du laboratoire de génie civil et géo-environnement (LGCgE), par Vincent Thiéry, géologue, spécialiste en caractérisation microstructurale des géomatériaux, MCF-HDR à l'IMT, et directeur de la thèse financée dans le cadre de ce projet. Ce dernier regroupe plusieurs partenaires : l'UCCS de Lille, le laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH à Champs-sur-Marne), l'Association Technique de l'Industrie et des Liants Hydrauliques (ATILH), le LASIRE (UMR CNRS 8516) de l'Université de Lille, et notre laboratoire.

Le projet de recherche vise à connaître la formulation des ciments utilisés dans la construction de bâtiments anciens de Boulogne-sur-Mer du début du XIX^{ème} siècle, en vue de leur éventuelle restauration. Différentes synthèses de ces ciments en laboratoire en utilisant différents calcaires argileux sur le site de Boulogne-sur-Mer sont prévues pour trouver les conditions opératoires de cuisson qui permettront de se rapprocher de leur formulation, et de comprendre ainsi le mécanisme réactionnel de leur formation. Différentes techniques d'analyses de caractérisations chimiques et structurales sont envisagées d'être utilisées : la diffraction des RX, le Raman, la RMN et la microscopie optique et électronique. Trois prélèvements ont été réalisés sur l'anticlinal de la crèche (figure 94) nommés BAC (Bac Anticlinal de la Crèche) 1, 2 et 3 à différents endroits.



Figure 94 : lieux des prélèvements des échantillons BAC 1, 2 et 3 sur l'anticlinal de la crèche de Boulogne.

Ces échantillons ont été analysés avant cuisson et après cuisson à différentes températures de 1000°C à 1350°C dans un four en laboratoire par DRX et par RMN.

Ci-dessous (figure 95) sont reportés quelques spectres RMN représentant des tests de synthèse de ciment en laboratoire en utilisant les calcaires argileux prélevés et traités à différentes températures.

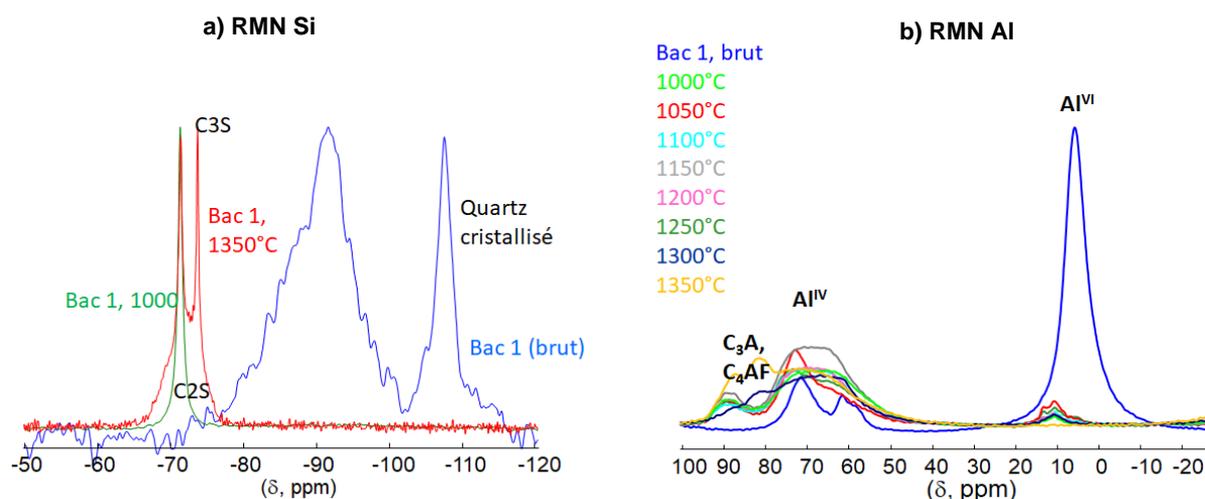


Figure 95 : a) spectres RMN-MAS ^{29}Si (9,4 T) et b) ^{27}Al (18,8 T) du Bac 3 traité à différentes températures.

D'après les spectres RMN du ^{29}Si (figure 95.a), les crus obtenus contiennent la phase C₂S à 1000°C, et à 1350°C on observe la transformation de C₂S en C₃S en toute logique. Les spectres RMN Al sont en cours d'interprétation.

Récemment des prélèvements ont été faits sur des constructions dont on est sûr qu'ils contiennent ces ciments boulonnais tels que :

- le Brise-lames de l'Épi au Portel, construit de 1867 à 1870
- le Pont Camille de Hogues à Châtelleraut construit entre 1899 et 1900, Premier pont civil en béton armé de France

Il est ainsi prévu de caractériser ces prélèvements en RMN du Si et de l'Al pour connaître ainsi la structure chimique de ces ciments, et de confronter ces résultats avec ceux des ciments modernes tels que le Portland.

Une partie des résultats a permis l'écriture de deux articles [Thiery et al. 2019], [Thiery et al. 2021], et a fait l'objet d'une présentation orale au congrès de la société industrie minérale : SIM 2020. Un autre article est en soumission.

II. Perspectives de recherche

Le Laboratoire (LMCPA) a débuté ses activités de recherche dans le domaine de la fabrication et de la caractérisation des céramiques piézoélectriques à base de titano-zirconate de plomb. Il s'est ensuite spécialisé dans l'élaboration de toutes céramiques à base d'oxydes ou de nitrures suivant les méthodes de mise en forme par pressage uniaxial et isostatique, par coulage en moule et coulage en bande et les méthodes de densification sans et avec pression. Le laboratoire s'est ensuite intéressé à la synthèse de ces poudres d'oxydes par des méthodes dites de chimie douce telles que la co-précipitation, la synthèse hydrothermale et la voie sol-gel. L'expérience acquise dans le domaine de l'élaboration des céramiques techniques massives nous a conduits à nous spécialiser dans la fabrication de matériaux céramiques spécifiques tels que des structures à architecture poreuse contrôlée en phosphates de calcium et des bioverres pour des applications de substitutions osseuses, des actionneurs et capteurs de forme complexe ainsi que des composites à matrice céramique renforcée par des particules microniques et nanométriques.

Le laboratoire comprend aujourd'hui **deux axes de recherche** :

- « **Les matériaux pour la santé** » comprenant les biocéramiques et les bioverres
- « **Les matériaux pour les transports et le développement durable** » comprenant les céramiques thermomécaniques et piézoélectriques

II.1. Les Matériaux pour la santé

II.1.1. Historique de cet axe

Depuis plus de vingt ans, le thème de recherche essentiel dans cet axe concerne l'élaboration de biocéramiques à base d'hydroxyapatite, de phosphate tricalcique et de bioverres pour applications en tant que substituts osseux. Après avoir mis au point les étapes de fabrication à partir de poudres commerciales, l'équipe maîtrise aujourd'hui également la synthèse des poudres céramiques et des bioverres répondant aux caractéristiques chimiques et physiques très contraignantes pour l'élaboration de substituts osseux. Plusieurs thèses ont été subventionnées par la région et une collaboration très étroite avec la Fédération des biomatériaux et dispositifs médicaux fonctionnalisés du Nord-Pas-de-Calais existe. Nos recherches ont conduit au dépôt de quelques brevets et à la création d'une PME nommée Biocétis située aujourd'hui à Nogent. Cette équipe est composée de cinq EC chimistes, un ingénieur de recherche et trois EC biologistes.

Dans cet axe, cinq thèses ont été réalisées sur les bioverres.

- La première thèse (soutenue en 09/2002 par Isabelle Lebecq) a concerné l'«Etude de bioverres à base de SiO_2 , CaO , Na_2O non dopés et dopés par le phosphore ». Cette thèse

a consisté à étudier l'influence de la composition des verres : du phosphore, du silicium, du sodium et du calcium sur la bioactivité, et également sur le mécanisme de formation de l'hydroxyapatite par infra-rouge. [Lebecq 2002]

- La deuxième thèse (soutenue en 06/2007 par Aurélie Pardini) a concerné l'«Elaboration et analyses structurales de verres bioactifs macroporeux », dont pour rappel j'étais co-encadrante (cf chapitre II). La seconde partie de la thèse a été consacrée à l'élaboration d'un bioverre macroporeux afin d'accélérer la formation de l'apatite. [Pardini 2007]
- La troisième thèse (soutenue en 12/2007 par Cédric Duée) a concerné l'« Elaboration de nouvelles compositions de bioverres destinés à la chirurgie réparatrice ». Cette thèse a consisté à calculer des valeurs de différentes propriétés de bioverres (température de fusion des mélanges, T_g, température de cristallisation, densité, et temps de formation et épaisseur de la couche d'apatite) en fonction de la composition, et ce en utilisant des plans de mélange. Les bioverres étudiés ont été des verres toujours à base de SiO₂, CaO, Na₂O dopés au phosphore mais aussi dopés à la fois par du phosphore et par du fluor. Toutefois aucune analyse structurale de ces verres n'a été réalisée. [Duée 2017]
- La quatrième thèse (soutenue en 02/2012 par Ahmed Bachar) a concerné le dopage à l'azote de bioverres, dont pour rappel j'étais co-encadrante. [Bachar 2012]
- Enfin la cinquième thèse a concerné l'«Étude de bioverres sol-gel à base de SiO₂, CaO, Na₂O, P₂O₅ et dopés à l'argent » (soutenue en 04/2015 par Rémy Catteaux). Une autre voie de synthèse : le sol-gel a été développée pour obtenir ces bioverres. Ces derniers ont ensuite été déposés sur des substrats à base d'hydroxyapatite ou de triphosphate de calcium (β-TCP) pour leur conférer une activité anti-bactérienne. [Catteaux 2015]

II.1.2. Mon projet de recherche

Le but de mon projet de recherche dans les 10 ans à venir est de poursuivre et relancer l'activité des bioverres au sein de cet axe, qui faute de financement était restée en stand-by depuis quelques années. Mon projet serait d'étudier le dopage de ces bioverres du système SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅, pour développer et améliorer quelques propriétés biologiques bien spécifiques, par différents éléments chimiques tels que :

✓ l'**Ag** [Xu et al. 2008] [Balamurugan et al. 2008], le **Cu** [Akhtach et al. 2021] [Bari et al. 2017] et le **Zn** [Atkinson et al. 2016] pour leurs propriétés bactéricides, étude abordée partiellement pour l'argent seulement sur deux compositions de bioverres dans la thèse de R. Catteaux. Il est à noter que le zinc possède des propriétés thérapeutiques supplémentaires puisqu'il est reconnu comme un agent anti-inflammatoire et qu'il permet l'ostéogénèse (néoformation osseuse). Quant au cuivre, il promeut l'angiogénèse (néovascularisation) et aussi l'ostéogénèse.

✓ le **Sr** [Hesaraki et al. 2010], pour lutter contre l'ostéoporose, synthèse de verres qui a déjà été réalisée en collaboration avec le Pr. Towler, mais aucune étude de la bioactivité et biologique n'avait été réalisée.

L'idée serait donc d'établir des relations structures établies par RMN et propriétés mécaniques et biologiques (bioactivité, bactéricide, viabilité et prolifération cellulaires) avec la composition des verres. En premier lieu, il sera envisagé de connaître la spéciation de chaque dopant dans la matrice vitreuse et d'identifier son rôle structural et son impact donc sur la structure. En deuxième lieu, pour chaque dopant : agent thérapeutique ; Zn, Cu, Ag et Sr, l'étude sera de comprendre leur cinétique de relargage en lien avec la structure de ces verres dans le but ainsi de contrôler leur dissolution.

Bioverres hybrides

Par la suite, j'envisagerai après avoir optimisé la composition des bioverres dopés, de les associer à un polymère biodégradable et biocompatible dans le but de se rapprocher de la structure de l'os, qui est le matériau hybride parfait. En effet, l'os est composé d'une partie minérale : 70 % environ en masse d'apatite nanocristalline carbonatée, et d'une partie organique : 30 % en masse de collagène.

En outre, l'utilisation de biopolymère (synthétique ou naturel) augmenterait les propriétés biomécaniques, par exemple une meilleure ténacité, le bioverre hybride serait suffisamment malléable par le chirurgien et permettrait d'accroître ses potentialités d'utilisation dans l'ingénierie tissulaire. L'objectif de cette partie sera de réussir à trouver un protocole de synthèse de ce bioverre hybride. En effet, la difficulté majeure de cette synthèse est la dissolution du polymère dans les réactifs utilisés pour faire le sol-gel (TEOS, TEP, méthoxy de calcium et acétate de sodium), puis de trouver le biopolymère adéquat qui permettra à la structure de présenter une dissolution congruente. Le laboratoire possède une bonne expérience dans le procédé sol-gel abordé dans les deux axes. En effet, l'idéal serait d'obtenir un matériau comportant un réseau inorganique (bioverre) et organique (biopolymère) qui inter-réagirait à l'échelle nanométrique, ces deux phases seraient donc indistinguables au-delà du nanomètre et d'obtenir par conséquent un matériau homogène. On pourrait ensuite envisager d'associer à ce bioverre hybride des cellules souches osseuses ou des protéines : BMP, OGP, d'autres facteurs de croissance ou des molécules actives : antibiotiques toujours dans le but d'optimiser la réussite de l'intervention chirurgicale.

Composites injectables

Une autre possibilité d'exploitation de ces bioverres dopés, fonctionnalisés, serait de les utiliser sous une forme « injectable » afin de faciliter leur implantation dans le corps humain par le chirurgien. C'est pourquoi, il serait intéressant d'élaborer un biomatériau composite injectable à structure poreuse tridimensionnelle de type polymère/céramique/verre qui favoriserait l'ostéointégration. En effet, les polymères tels que les hydrogels sont des matériaux de faible densité, souples et faciles à mettre en forme. Les hydrogels envisagés seront à base de collagène, d'acide hyaluronique, d'alginate et de chitosane, les céramiques phosphocalciques telles que l'hydroxyapatite (HA), le phosphate tricalcique (α et β -TCP) et nos bioverres.

Bioverres macroporeux

Enfin, une autre possibilité de mise en forme serait l'élaboration des bioverres dopés macroporeux (étude faite dans la thèse d'A. Pardini), afin d'optimiser la repousse osseuse. En effet, le principal avantage de cette mise en forme est sa porosité qui favoriserait ainsi l'ostéoconduction c'est-à-dire la capacité du matériau à permettre l'adhésion, la migration des cellules en son sein, le développement d'un réseau vasculaire et le dépôt de tissu osseux en contact direct avec le matériau sans aucune interposition fibreuse. Ainsi, l'os pourrait se développer au sein de ce matériau qui serait remplacé progressivement par celui-ci. Le bioverre macroporeux que nous avons obtenu est issu de la transposition d'un brevet [Richard *et al.* 1997] mis au point par notre laboratoire pour l'élaboration de substituts osseux synthétiques à partir de poudres de céramiques (HA et TCP : tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) que nous avons adopté à notre bioverre. Les différentes étapes qui ont permis d'obtenir le macroporeux sont décrites sur la figure 96. Pour cela, nous avons synthétisé un édifice organique composés de billes de PMMA (polyméthylmétacrylate) constituant une empreinte sacrificielle, pour être ensuite imprégné par une suspension de bioverre. Le tout est ensuite traité thermiquement pour dégrader l'édifice organique et fritté pour consolider la structure.

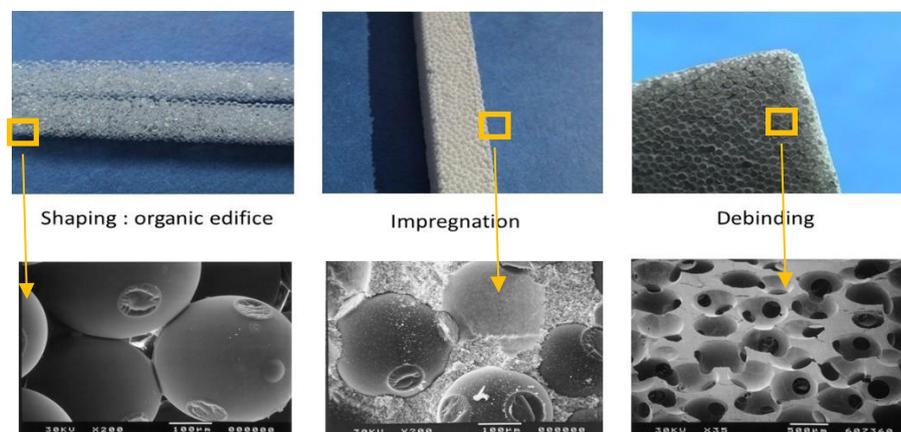


Figure 96 : élaboration du macroporeux avec toutes ses étapes. a) fabrication de l'édifice organique b) imprégnation de l'édifice par une suspension de bioverres c) déliantage et frittage [Pardini 2007].

Le macroporeux obtenu présente les caractéristiques suivantes : une taille d'interconnexions d'environ 130 μm , un diamètre moyen des macropores de 490 μm , et un volume poreux de l'ordre de 67 %. Toutefois, une analyse par diffraction des Rayons X en fonction de la température a révélé que finalement le matériau macroporeux obtenu est une vitrocéramique composée d'une phase cristalline identifiée : $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$, cette dévitrification ayant été confirmée aussi par RMN du Na. Cette vitrocéramique présente malgré tout une très bonne bioactivité voire meilleure que le bioverre initial puisque l'apatite s'est formée après 10h15 d'immersion pour le verre et seulement 5h15 pour la vitrocéramique. Etant donné que cette vitrocéramique est composée de deux phases chimiques différentes l'une vitreuse l'autre cristallisée, une vitesse de dissolution différente de ces dernières pourrait gêner la repousse osseuse de manière homogène. Ainsi, afin de pallier à cet inconvénient, et donc d'éviter ce phénomène de cristallisation, il serait envisagé d'introduire du bore, connu pour augmenter le domaine vitreux lorsque certaines compositions de verre complexes sont difficiles à obtenir. Cette macroporosité pourrait être aussi générée par un agent porogène. J'ai pu à cette occasion dans une autre thèse que j'ai co-encadrée (Houda Mehcekef, thèse financée dans le cadre d'un programme Algéro- Français appelé Profas B+), travailler également sur la formation de mousses de verres cellulaires mais avec toutefois une application finale différente. En effet, l'objectif de la thèse fut de formuler des verres cellulaires à partir de verres de récupération (verre de type sodo-calcique issu du secteur du bâtiment et de l'automobile) et d'agents porogènes locaux à valoriser, pour être utilisés comme matériaux d'isolation. Les agents porogènes qui ont été utilisés et qui assurent l'expansion du verre, étaient : la dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et un kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$).

Elaboration de biogéopolymères hybrides

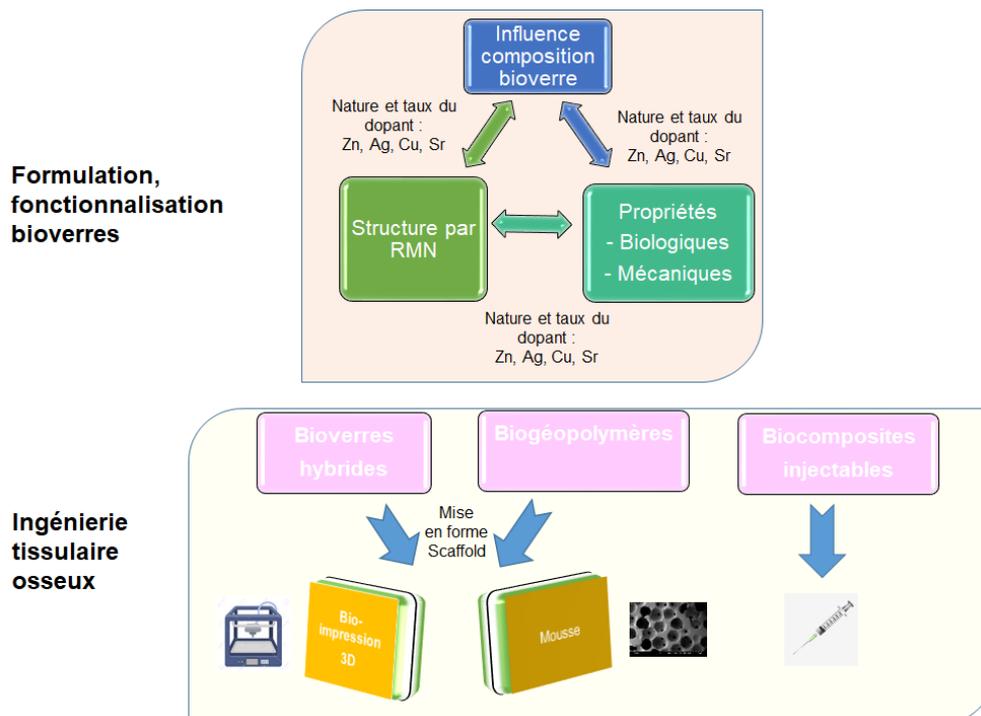
Les géopolymères étant des matériaux très stables mécaniquement et chimiquement, en 2007, H. Oudadesse a étudié la faisabilité d'utiliser ces géopolymères comme substituts osseux, seuls ou associés avec du carbonate de calcium [Oudadesse et al. 2007]. Il a été montré que ces matériaux n'avaient généré aucun rejet lors de test *in vivo* réalisés sur des lapins. De plus l'étude a révélé l'absence de relargage d'aluminium dans le milieu après 60 jours dans le SBF ou dans le sang, élément chimique important à suivre dans la mesure où l'aluminium est un neurotoxique. C'est pourquoi il serait intéressant d'introduire ces géopolymères lors de la fabrication des bioverres hybrides car leur synthèse se faisant par voie liquide (silicate alcalin + soude + source alumino-silicatée), ces réactifs pourraient se dissoudre avec les biopolymères, et formeraient une structure homogène. Ayant un début d'expérience dans la caractérisation des géopolymères acquise lors d'un projet collaboration

avec l'IMT de Douai et avec Centrale Lille, celle-ci serait donc profitable et mise à profit pour développer cet item.

Elaboration de scaffolds

Lors de l'insertion d'implant osseux dans le corps humain, les cellules qui vont générer l'os, ont besoin d'un support, d'une structure hiérarchisée appelée également « scaffold » pour se développer. Ces scaffold ont plusieurs avantages : une stabilité dimensionnelle, une promotion de la néovascularisation (angiogénèse) et la néoformation osseuse (ostéogénèse). Récemment, le laboratoire participe au fonctionnement d'un projet européen DOC-3D-Printing qui est un réseau de formation innovant composé de 6 partenaires universitaires, 1 association à but non lucratif et 7 industriels (grandes entreprises et PME) axés sur l'impression 3D de céramiques appliquées aux domaines médical et aérospatial. L'objectif de ce programme est d'appliquer les techniques de fabrication additive comme la stéréolithographie (SLA), le robocasting, le binder jetting, la déposition laser (LMD), fusion ou frittage par laser (SLM/S) pour la fabrication de pièces de forme complexe en céramique avec des densités jusque 100%. Le laboratoire a pu recruter un thésard sur cette thématique financée par ce programme de recherche. Ainsi, je pourrais profiter des compétences et du matériel mis à disposition dans ce réseau pour ensuite effectuer l'impression 3D sur les bioverres hybrides ou sur les biogéopolymères ce qui finaliserait leur utilisation.

En résumé, mon programme recherche comportera alors différents items selon le schéma suivant avec deux volets principaux étudiés : la formulation et la biofonctionnalisation des bioverres, et l'ingénierie tissulaire osseux.



II.2. Utiliser mes compétences RMN sur d'autres matériaux développés au laboratoire : les matériaux pour le transport et le développement durable

Je souhaiterais également développer des collaborations intra-laboratoire, c'est-à-dire mettre au service mes compétences en RMN sur l'analyse structurale d'autres matériaux étudiés dans l'autre axe de recherche : « Les matériaux pour les transports et le développement durable », comprenant les céramiques thermomécaniques et piézoélectriques.

Pour la réalisation de nombreux dispositifs employés dans les milieux du transport et de la santé (sonde lambda, injecteur, capteur ABS, sonde Doppler, imagerie, ...), et militaire (sonars, caractérisation de matériaux de structure ...), le matériau piézoélectrique le plus utilisé à l'heure actuelle est le titanozirconate de plomb (PZT) de structure pérovskite. Toutefois, l'emploi du plomb est à proscrire d'après les nouvelles normes sanitaires et environnementales (REACH), du fait de sa toxicité. Parmi les alternatives dites « sans plomb » figure le matériau BCTZ : $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$. Il présente des propriétés piézoélectriques proches de celles de certains PZT, avec un coefficient d_{33} pouvant atteindre plus de 620 pC/N [Liu et al. 2009]. Depuis sa découverte, le BCTZ a été l'objet de nombreuses études sur ses propriétés piézoélectriques, mais les résultats varient beaucoup selon les conditions d'élaboration et sont relativement peu reproductibles. De plus, des désaccords existent quant au diagramme de phases de ce matériau. Par ailleurs, le principal point faible de ce système BCTZ est sa température de Curie (température à laquelle le matériau adopte une structure cubique et perd donc ses propriétés ferro- et piézo-électriques) très basse, de l'ordre de 80°C, qui limite ses applications envisageables. Au laboratoire, deux précédentes thèses réalisées ont concerné cette céramique. Elles ont permis d'acquérir la maîtrise du procédé d'élaboration de ce matériau et d'améliorer ses propriétés piézoélectriques en faisant varier légèrement les rapports Ca/Ba et Zr/Ti.

La compréhension de la structure locale joue un rôle croissant pour la découverte des relations structure-propriété en électrocéramique. Malgré cela, les techniques de caractérisation dédiées à la structure locale sont encore peu répandues dans la communauté électrocéramique. La spectroscopie RMN a le potentiel de combler cet écart, car elle est particulièrement très sensible à toute déformation géométrique autour du noyau sondé, et bien adaptée à l'analyse structurale de matériaux partiellement désordonnés, tels que les solutions solides. La raison sûrement de la faible utilisation de la RMN est que les noyaux présents dans ces composés comme le baryum, le titane, le strontium sont des noyaux quadripolaires complexifiant la forme et l'interprétation des spectres, et qui avec des constantes quadripolaires élevées élargissent considérablement les spectres. De plus, ces noyaux sont présents en faible pourcentage d'abondance naturelle : ^{137}Ba (11,2%), ^{47}Ti (7,43%) et ^{49}Ti

(5,5%), et possèdent des faibles rapports gyromagnétiques : ^{47}Ti ($\gamma=1,5080.10^7$ rad/Ts), ^{49}Ti ($\gamma=1,5084.10^7$ rad/Ts), ^{135}Ba ($\gamma=2,99295.10^7$ rad/Ts), en comparaison avec l'hydrogène qui est le noyau le plus sensible ($26,7519.10^7$ rad/Ts).

Toutefois, il existe quelques études de composés issus de cette famille par RMN, comme par exemple la phase $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [Gervais et al. 2004]. Des spectres RMN du $^{47,49}\text{Ti}$, ^{137}Ba , ^{87}Sr ont été enregistrés sur des échantillons $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (figure 97).

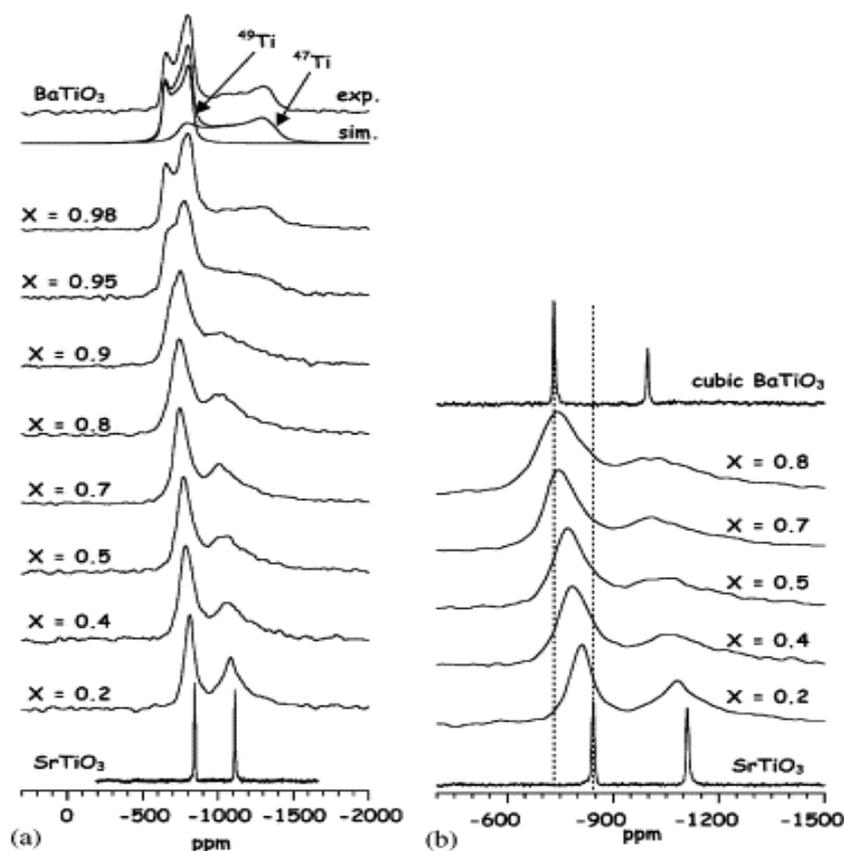


Figure 97 : spectre RMN $^{49,47}\text{Ti}$ en statique (14,1 T) à température ambiante de a) $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) b) $\text{Ba}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.8$) comparé avec BaTiO_3 (phase cubique) enregistré at 395K [Gervais et al. 2004]

L'allure des spectres RMN du $^{47,49}\text{Ti}$ semble fortement influencée par la présence même d'une petite quantité de baryum (ou strontium) dans la deuxième sphère de coordination du site titane sondé, la substitution du strontium par le baryum induit l'élargissement des pics, dû aux effets quadripolaires, tandis que le déplacement chimique isotrope augmente. Les spectres RMN du ^{137}Ba (figure 98) présentent une distribution de l'interaction quadripolaire, C_Q qui augmente avec la quantité de strontium.

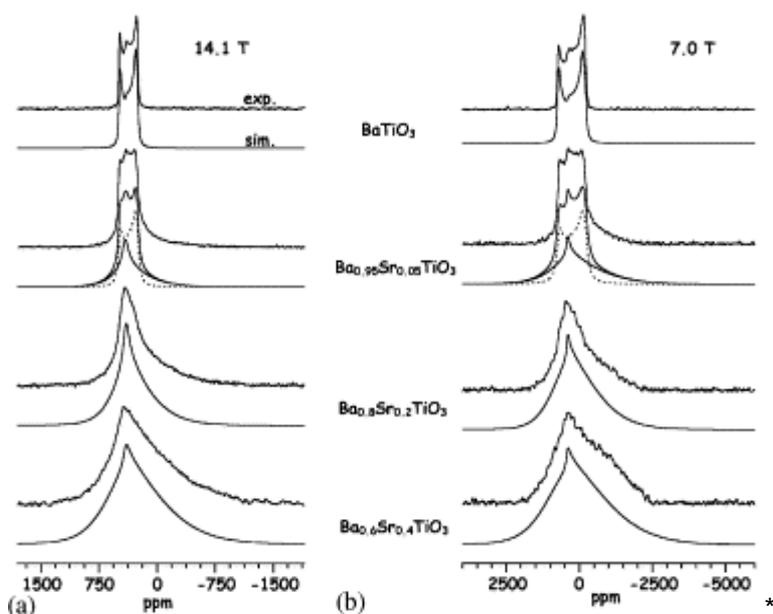


Figure 98 : spectres RMN ^{137}Ba en statique a) à 14,1 T et b) 7,0 T de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (ref) à température ambiante [Gervais et al. 2004]

Des résultats préliminaires ont également été obtenus en RMN du ^{87}Sr montrant un comportement comparable à la RMN ^{137}Ba , c'est-à-dire un élargissement des pics dû à une interaction quadripolaire croissante avec la quantité de baryum déformant l'environnement des sites du strontium.

Par contre, aucune étude RMN n'a été faite sur le composé $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$. A cet effet, la RMN du Ba et du Ti pourra être réalisée sur ce matériau tout en faisant varier donc les ratios molaires Ba/Ca et Ti/Zr. Elle serait un outil complémentaire d'analyse structurale locale de ces composés *en sus* de la diffraction des RX, et du Raman, et qui permettrait de mieux comprendre l'influence de ces changements structuraux sur les propriétés piézoélectriques. Par la suite, afin d'améliorer davantage les propriétés du BCTZ, il est prévu dans une prochaine thèse, d'y créer des défauts. Deux approches seront envisagées pour générer ces derniers : la modification de l'atmosphère lors du frittage et le dopage par des éléments hétéro-valents. Ces défauts alors générés pourraient être suivis de manière indirecte par RMN.

Bibliographie

- [Akhtach et al. 2021]**, S. Akhtach, Z. Tabia, K. El Mabrouk, M. Bricha, R. Belkhou, "Acomprehensive study on copolymer incorporated bio-glass matrix for its potential antimicrobial applications", *Ceramics International* 14 (2021) 424-433.
- [Alonso et al. 2001]**, S. Alonso, A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio", *Materials Letters*, 47 (2001) 55–62.
- [Andersson et al. 1990]**, O.H. Andersson, G. Liu, K.H. Karlsson, L. Niemi, J. Miettinen and J. Juhanaja, "In vivo behavior of glasses in the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O- CaO K}_2\text{O- P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ", *J. of Materials Science : materials in medicine*, 1 (1990) 219-227.
- [Atkinson et al. 2016]**, I. Atkinson, EM Anghel, L. Predoana, OC Mocioiu, L. Jecu, I. Raut, C. Munteanu, D. Culita, M Zaharescu, « Influence of ZnO addition on the structural, in vitro behavior and antimicrobial activity of sol-gel derived CaO-P2O5-SiO2 bioactive glasses », *Ceramics International* 42 (2016) 3033-3045.
- [Bach 2011]**, Thi Thuy Bach, thèse : « Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins », Université de Bourgogne (2011).
- [Bach et al. 2012]**, T.T.H. Bach, C. Cau Dit Coumes, I. Pochard, C. Mercier, B. Revel, A. Nonat, "Influence of temperature on the hydration products of low pH cements", *Cement and Concrete Research*, 42[6] (2012) 805-817.
- [Bachar 2012]**, Ahmed Bachar, thèse : « Élaboration et caractérisations de bioverres Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-O-F dopés à l'azote », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, (2012).
- [Bachar et al. 2015]**, A. Bachar, C. Mercier, A Tricoteaux, J.C. Hornez, A. Leriche, C. Follet, B. Revel, S. Hampshire, and M.R. Towler, "Effect of Nitrogen on Properties of $\text{Na}_2\text{O-CaO-SrO-ZnO-SiO}_2$ Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, (98)[3] (2015) 748-757.
- [Balamurugan et al. 2008]**, Balamurugan, G Balossier, D Laurent-Maquin, S Pina, AHS Rebelo, J Faure, JMF Ferr, "An in vitro biological and anti-bacterial study on a sol-gel derived silver-incorporated bioglass system", *Dental materials* 24 (10) (2008) 1343-1351.
- [Barbosa et al. 2000]**, V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 309–317.
- [Bari et al. 2017]**, A. Bari, N. Bloise, S. Fiorillia, G. Novajra, M.Vallet-Regí..., "Copper-containing mesoporous bioactive glass nanoparticles as multifunctional agent for bone regeneration", *Acta Biomaterialia*, 55 (2017) 493-504.
- [Bastow 1998]**, T. J. Bastow, "⁹⁵Mo NMR: hyperfine interactions in MoO_3 , MoS_2 , MoSe_2 , Mo_3Se_4 , MoSi_2 and Mo_2C ", *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 12 (1998) 191-199.
- [Bazzoni 2014]**, Amélie Bazzoni, thèse « Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2014).
- [Bleam et al. 1989]**, W F. Bleam, P E. Pfeffer, and JS. Frye "³¹P and ²⁷Al Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of Taranakite", *Phys Chem Minerals*, 16 (1989) 809-816.
- [Bonaccorsi et al. 2005]**, E. Bonaccorsi, S. Merlino, & A.R. Kampf, "The crystal structure of tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 505–512.
- [Bouchikhi 2020]**, Abdelhadi Bouchikhi, thèse : « Optimisation de la valorisation des déchets de verre et de sédiments dans des liants recomposés : Activation - Formulation de mortiers - Stabilisation physico-chimique », (2020), Université de Lille, délivré par IMT Lille-Douai.
- [Bouchikhi et al. 2020bis]**, A. Bouchikhi, Y. Mamindy-Pajany, W. Maherzi, C. Albert-Mercier, H. El-Moueden, M. Benzerzour, A. Peys, N. Abriak, « Use of residual waste glass in an alkali-activated binder - Structural characterization, environmental leaching behavior and comparison of reactivity », *Journal of Building Engineering*, 27 (2020) 100940.
- [Brink et al. 1997]**, M. Brink T. Turunen, R.P. Happonen and A. Yli-Urpo, "Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *Journal of Biomedical Materials Research*, 37 (1997) 114-121.

- [Brauer et al. 2009]**, D.S. Brauer, N. Karpukhina, R. V. Law and R. Hill, "Structure of fluoride-containing bioactive glasses", *J. of Materials Chemistry*, 19 (2009) 5629.
- [Brue, 2009]**, Flore Brue, thèse : « Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons », Ecole centrale Lille, (2009).
- [Brunet et al. 2010]**, F. Brunet, T. Charpentier, C.N. Chao, H. Peycelon, A. Nonat, « Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes », *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 208-219.
- [Catteaux 2015]**, Rémy Catteaux, thèse : « Étude de bioverres sol-gel à base de SiO₂, CaO, Na₂O, P₂O₅ et dopés à l'argent », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, (2015).
- [Cau Dit Coumes, 2017]**, C. Cau Dit Coumes, M. Dhoury, J.B. Champenois, C. Mercier, D. Damidot « Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions », *Cement and Concrete Research*, 96 (2017) 42-51.
- [Cau dit Coumes et al. 2017 bis]**, C. Cau Dit Coumes, M. Dhoury, JB Champenois, C. Mercier, D. Damidot « Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement », *Cement and Concrete Research*, 97 (2017) 50-60.
- [Champenois, 2012]**, Jean-Baptiste Champenois, thèse « Etude de l'hydratation de ciments sulfoalumineux par des solutions de borate de sodium : de la spéciation du bore au retard à l'hydratation », Université de Montpellier, (2012).
- [Champenois et al. 2012]**, J.B. Champenois, A. Mesbah, C. Cau Dit Coumes, G. Renaudin, F. Leroux, C. Mercier, B. Revel, D. Damidot, "Crystal structures of Boro-AFm and Boro-AFt phases", *Cement and Concrete Research*, 42[10] (2012) 1362-1370.
- [Champenois et al. 2015]**, J.B. Champenois, M. Dhoury, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, B. Revel, P. Le Bescop, D. Damidot, « Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement", *Cement and Concrete Research*, 70 (2015) 83-93.
- [Characklis 1990]**, W.G. Characklis, KC Marshall, « Microbial fouling. In: Biofilms, eds John Wiley, New York. 523-584 (1990)
- [Chen et al. 2004]**, J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, "Solubility and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1499-1519.
- [Chen 2009]**, Xiao-Ting Chen, thèse : « Effet du chauffage sur le comportement mécanique et poro-mécanique de matériaux cimentaires - propriétés hydrauliques et changements morphologiques », Ecole Centrale Lille (2009).
- [Cody et al. 2001]**, G. D. Cody, B. Mysen, G. Saghi-Szabo et J. A. Tossel, « Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : I. A multinuclear (²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P) MAS NMR and ab initio chemical shielding (³¹P) study of phosphorus speciation in silicate glasses », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(14) (2001) 2395.
- [Colis et al. 2005]**, S. Colis, D. Stoeffler, C. Meny, T. Fix, C. Leuvrey, G. Pourroy, A. Dinia, and P. Panissod, Structural defects in Sr₂FeMoO₆ double perovskite: Experimental versus theoretical approach, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 33905/1-33905/11.
- [Cong et al. 1993]**, X.D. Cong and R. J. Kirkpatrick, "²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels", *Cement Concrete Research*, 23 (1993) 811-823.
- [Coon et al. 1983]**, D.N Coon, J.G Rapp, R.C. Bradt, and C.G. Pantano, «Mechanical Properties of Silicon Oxynitride Glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56 (1983) 161-166.
- [Cousi 2004]**, Clémentine Cousi, thèse : « Séparation de phase et de cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calciq ue », CEA, Université de Montpellier », (2004).
- [Christ et al. 1977]**, C. L. Christ & Joan R. Clark, "A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates", *Physics and Chemistry of Minerals*, 2 (1977) 59-87.
- [Dauce et al. 2007]**, R. Dauce, M. Le Floch, J.C. Sangleboeuf, and P. Verdier, « Irradiation-induced changes in the local environment of Si and Al in LnSiAlON glasses as probed by ²⁷Al and ²⁹Si NMR». *J. of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 390-397.

- [Dhoury, 2015]**, Mélanie Dhoury, thèse : « Influence des ions lithium et borate sur l'hydratation de ciments sulfo-alumineux » - Application au conditionnement de résines échangeuses d'ions boratées, Université de Montpellier, (2015).
- [Donlan et al. 2002]**, R. M. Donlan and J. W. Costerton, "Biofilms : Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms", *Clinical Microbiology Reviews*, 15[2] (2002) 167-193.
- [Doweidar 2009]**, "Density–structure correlations in Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ bioactive glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 577–580.
- [Duée 2007]**, Cédric Duée, thèse : « Elaboration de nouvelles compositions de bioverres destinés à la chirurgie réparatrice », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, (2007).
- [Dupree et al. 1984]**, R. Dupree, D. Holland, P. W. Mc Millan et R. F. Pettifer, «The structure of soda-silica glasses : a MAS NMR study », *Journal of Non-Crystalline Solids*, 68 (1984) 399-410.
- [Dupree et al. 1988]**, R. Dupree, D. Holland et M. G. Mortuza, "The role of small amounts of P₂O₅ in the structure of alkali disilicate glasses ", *Physics and Chemistry of glasses*, 29 (1988) 18-21.
- [Elbers et al. 2005]**, S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, "Site connectivities in silver borophosphate glasses: new results from ¹¹B{³¹P} and ³¹P{¹¹B} rotational echo double resonance NMR spectroscopy", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 27 (2005) 65–76.
- [Elgayar et al 2005]**, I. Elgayar, A. E. Aliev, A. R. Boccaccini, R. G. Hill, « Structural analysis of bioactive glasses », *Journal of non-crystalline Solids*, 351 (2005) 173-183.
- [El Idrissi 2019]**, Anass El Idrissi, thèse : « Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques », Université Bretagne Loire, (2016).
- [Espinose de Lacaille et al. 2005]**, J.B. Espinose de Lacaille, F. Barberon, K.V.Romanenko, O.B. Lapina, R. Gautier and Z. Gan, « ⁹⁵Mo magic angle spinning NMR at high field : improved measurements and structural analysis of the quadrupole interaction in monomolybdates and isopolymolybdates », *J. Phys. Chem.*, 109 (2005) 14033-14042.
- [Espinose de la Caillerie et al. 2008]**, JB d'Espinose de Lacaille, C. Fretigny, D. Massiot, "MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model", *Journal of Magnetic Resonance*, 192 (2008) 244-25.
- [Fabian et al. 2020]**, M. Fabian, ZS Kovacs, JL Labar, A. Sulyok, Z.E. Horvath, I. Szekacs, and V. Kovacs Kis, "Network structure and thermal properties of bioactive (SiO₂–CaO–Na₂O–P₂O₅) glasses", *J Mater Sci.*, 55 (2020) 2303-2320.
- [Fayon et al. 2013]**, F. Fayon, C. Duée, T. Poumeyrol, M. Allix, D. Massiot, "Evidence of Nanometric-Sized Phosphate Clusters in Bioactive Glasses As Revealed by Solid-State ³¹P NMR", *J. Phys. Chem. C*, 117[5] (2013) 2283–2288.
- [Frischat et al. 1980]**, Frischat, G.H., and Schrimpf, C., « Preparation of Nitrogen-Containing Na₂O-CaO-SiO₂ Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 (11-12), 714-715 (1980).
- [Fuju et al. 1983]**, T. Fujiu, M. Ogino, M. Kariya and T. Ichimura, "New explanation for the bonding behaviour of fluorine containing bioglass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1983) 417- 422.
- [Garcia-Lodeiro et al. 2013]**, I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends", *Cem. Concr. Res.*, 52 (2013) 112-122.
- [Geng et al. 2017]**, G. Geng, R. J. Myers, J. Li, R. Maboudian, C. Carraro, D. A. Shapiro & P. J.M. Monteiro, "Aluminum-induced dreierketten chain cross-links increase the mechanical properties of nanocrystalline calcium aluminosilicate hydrate", *Scientific Reports*, 7 (2017) 44032.
- [Gervais et al. 2004]**, C. Gervais, D. Veautier, M.E. Smith, F. Babonneau, "Solid state ⁴⁷,⁴⁹Ti, ⁸⁷Sr and ¹³⁷Ba NMR characterization of mixed barium/strontium titanate perovskites", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 26 (2004) 147-152.
- [Greenspan et al. 1976]**, Greenspan C. and L. L. Hench, *Journal of Biomedical Materials Research.*, 10 (1976) 161.

- [Grimmer et al. 1984]**, A. R. Grimmer, M. Mägi, M. Hähnert, H. Stade, A. Samoson, W. Wieker et E. Lippmaa, « High-resolution solid-state ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of binary alkali silicate glasses », *Physics and Chemistry of Glasses*, 25(4) (1984) 105-109.
- [Grimmer 1992]**, A. R. Grimmer « Solids state ^{31}P NMR of inorganic phosphates », *Journal of Chemical Physics*, 89 (1992) 413-421.
- [Grussaute et al. 1995]**, H Grussaute, L Montagne, G Palavit, JL Bernard, "Phosphate speciation in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188[3] (1995), 207-219.
- [Hampshire et al. 1984]**, Hampshire, S., Drew, R.A.L., and Jack, K.H., «Viscosities, glass transition temperatures and microhardness of Y-Si-Al-O-N glasses», *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67 (1984) C46-C47.
- [Hampshire et al. 2007]**, Hampshire, S., Hanifi, A.R., Genson, A., and Pomeroy, M.J., « Ca-Si-Al-O-N Glasses: Effects of Fluorine on Glass Formation and Properties». *Key Engineering Materials*, 352 (2007) 165-172.
- [Haas 2012]**, Jérémy Haas, thèse : « Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3)-\text{H}_2\text{O}$ », Université de Bourgogne (2012).
- [Hayashi et al. 1994]**, S. Hayashi, K. Okada, "Characterization of MgSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and CaSiO_3 Precursor Powders by ^{29}Si MAS NMR Shigeo", *Journal of the European Ceramic Society*, 14 (1994) 61-66.
- [Hayashi et al. 2006]**, M. Hayashi, T. Wanatabe, H. Nakada, K. Nagata, « Effect of Na_2O on Crystallisation of Mould Fluxes for Continuous Casting of Steel», *ISIJ International*, 46 (12) (2006) 1805-1809.
- [Hench et al. 1971]**, L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials", *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 5 (1971)117-141.
- [Hench et al. 1988]**, L.L. Hench, D. B. Spilman and J. Hench, Fluoride-containing bioglass compositions, United State Patent, n° 4,775,646, 1988.
- [Hench 1991]**, L.L Hench, "Bioceramics : From Concept to Clinic", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74 (7) (1991) 1487-1510.
- [Hesaraki et al. 2010]**, S. Hesaraki, M. Gholami, S. Vazehrad, S. Shahrabi, "The effect of Sr concentration on bioactivity and bioacompatibility of sol-gel derived glasses on $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ " quaternary system", *Materials Science and Engineering C 30* (2010) 383-390.
- [IRSN 2014]**, Rapport IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) N°2014-00006, Projet de stockage Cigéo - Ouvrages de fermeture, (2014).
- [Jack 1976]**, K.H. Jack," Review-Sialons and Related Nitrogen Ceramics", *J. Materials Science*, 11(6) (1976)1135-1158.
- [Jackson et al. 2013]**, M Jackson, J. Chae, S. Mulcahy, C. Meral, R. Taylor, and P. J.M. Monteiro, "Unlocking the secrets of Al-tobermorite in Roman seawater concrete", *American Mineralogist*, 98 (2013), 1669-1687.
- [Jin et al. 1994]**, J.S. Jin, T. Yoko, F. Miyaji, S. Sakka, T. Fukunaga, and M. Misawa, « Neutron-diffraction and solid-state MAS-NMR studies of the structure of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses», *Philosophical magazine B*, 70(2) (1994) 191-203.
- [Koroglu et al. 2011]**, A. Koroglu, D.P. Thompson, D. Apperley, R.K. Harris, " ^{15}N and ^{17}O MAS NMR studies of yttrium oxynitride glasses", *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 52[4] (2011) 175-180(6).
- [Kruppa et al. 1991]**, D. Kruppa, R. Dupree adn MH Lewis, " ^{15}N MAS NMR in the YSiAlON system", *Materials letters* 11 (5-6-7) (1991) 195-198.
- [Lahalle 2016]**, Hugo Lahalle, thèse : « Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens », Université Bourgogne/Franche-Comté, (2016).
- [Lahalle et al. 2018]**, H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, D. Lambertin, C. Cannes, S. Delpech, S. Gauffinet, « Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid », *Cement and Concrete Research*, 109 (2018) 159-174.

- [Lannier 2020]**, Sandy Lannier, thèse : « Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé », Centrale Lille Institut (2020).
- [Larsen et al. 1998]**, H. Larsen, Hans J. Jakobsen, Paul D. Ellis, and Niels Chr. Nielsen "QCPMG-MAS NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Flemming", *Journal of magnetic resonance*, 131 (1998) 144-147.
- [Lebecq 2002]**, Isabelle Lebecq, thèse : "Etude de bioverres à base de SiO₂, CaO, Na₂O non dopés et dopés par le phosphore", Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, (2002).
- [Le Saoût et al. 2006]**, G. Le Saoût, E. Le Coliera, A. Rivereau, H. Zanni « Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part II: Low permeability class G oilwell », *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 428-433.
- [Liu et al. 2009]**, W. Liu, X. Ren, "Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics", *Phys. Rev. Lett.*, 103 (2009) 257602.
- [Liu et al. 2016]**, J.Liu, SCF Rawlinson, R. G. Hill, F. Fortune, "Fluoride incorporation in high phosphate containing bioactive glasses and in vitro osteogenic, angiogenic and antibacterial effects", *Dental Materials*, 32 (2016) e221.
- [Lockyer et al. 1995]**, M.W.G. Lockyer, D. Holland and R. Dupree, "The Structure of (5x)P₂O₅(1-x)K₂O·(1-x)SiO₂", *Glasses Phys. Chem. Glasses*, 36 (1995) 22-30.
- [Lockyer et al. 1995bis]**, M.W.G. Lockyer, D. Holland, R. Dupree, « NMR investigation of the structure of some bioactive and related glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188 (1995) 207-219.
- [Loehman 1983]**, R.E. Loehman, « Preparation and properties of oxynitride glasse », *J. of Non-Crystalline Solids*, 56 (1983) 123-134.
- [Lofaj et al. 2004]**, F. Lofaj, S. Dériano, M. Lefloch, T. Rouxel, MJ Hoffmann, «Structure and rheological properties of the RE-Si-Mg-O-N (RE= Sc, y, La, Nd, Sm, Gd, Yb and Lu», *J. of Non-Crystalline Solids*, 344 (2004) 8-16.
- [Lothenbach et al. 2012]**, B. Lothenbach, G. Le Saout, M.B. Haha, R. Figia, E. Wieland, "Hydration of a low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC)", *Cement and Concrete Research*, 42[2] (2012) 410-423.
- [Lookman et al. 1994]**, R. Lookman, P. Grobet, R. Merckx, K. Vlassak, "Phosphate sorption by synthetic amorphous aluminium hydroxides: a ²⁷Al and a P solid-state MAS NMR spectroscopy study", *European Journal of Soil Science* 5 (1994) 37-44 R.
- [Machida et al. 2008]**, N. Machyda et H. Eckert, « FT-IR, FT-Raman and ⁹⁵Mo MAS-NMR studies on the structure of ionically conducting glasses in the system AgI-Ag₂O-MoO₃ » *Solid State Ionics*, 107 (1998) 255-268.
- [Maekawa et al. 1991]**, H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura et T. Yokokawa, «The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS-NMR», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 (1991) 53-64.
- [Magnin 2010]**, Magali Magnin, thèse « Etude des processus de démixion et de cristallisation au sein de liquide fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène », CEA, Université Pierre et Marie Curie, (2010).
- [Magnin et al. 2011]**, M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trébosc, D. Caurant, O. Majérus, F. Angeli, T. Charpentier, "Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ⁹⁵Mo MAS NMR", *Journal of the American Ceramic Society*, 94(12) (2011) 4274-4282.
- [Masse et al. 1993]**, S. Masse, H. Zanni, "²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperatures", *Cement and concrete research*, 23 (1993) 1169-1177.
- [Massiot et al. 2002]**, D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoaston, « Modélisation des spectres RMN à l'état solide unidimensionnel et bidimensionnel », *Magn. Reson. Chem.*, 40 (2002) 70-76.
- [Mathew et al. 2014]**, R. Mathew, B. Stevansson, A. Tilocca, M. Edén, "Toward a Rational Design of Bioactive Glasses with Optimal Structural Features: Composition-Structure Correlations Unveiled by Solid-State NMR and MD Simulations", *The Journal of Physical Chemistry B*, 118 (2014) 833-844.

- [Mathew et al. 2015]**, R. Mathew, B. Stevansson, M. Edén, "Na/Ca Intermixing around Silicate and Phosphate Groups in Bioactive Phosphosilicate Glasses Revealed by Heteronuclear Solid-State NMR and Molecular Dynamics Simulations", *The Journal of Physical Chemistry B*, 119 (2015) 5701-5715.
- [Mercier et al. 2002]**, C. Mercier, G. Palavit L. Montagne, C. Follet-Houttemane, « A survey of transition-metal containing phosphate glasses », *Comptes Rendus Chimiques*, 5(11) (2002) 693-703.
- [Mercier et al. 2011]**, C. Mercier, C. Follet-Houttemane, A. Pardini, B. Revel, "Influence of P₂O₅ content on the structure of SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ bioglasses by ²⁹Si and ³¹P MAS-NMR", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 3901–3909.
- [Miller 1996]**, J.M. Miller "Fluorine-19 magic angle spinning NMR", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 28 (1996) 255-281.
- [Montesinos-Castellanos et al. 2007]**, A. Montesinos-Castellanos, E. Lima, J. A. de-los-Reyes, and L. Lara, "Fractal dimension of MoP-Al₂O₃ catalysts and their activity in hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 13898-13904.
- [Mrad 2007]**, Omar Mrad, thèse : « Effet d'un plasma d'azote sur la stabilité de cathéters de polyuréthane », Université Paris Sud, (2007).
- [Murakami et al. 1988]**, M. Murakami and S. Sakka, "Ab initio molecular orbital calculation of the interactomic potential and force constants in silicon oxynitride glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 101 (1988) 271-279.
- Norme ISO 10993-5 (EN 30993-5, NF S 99-505). (1994)**, « *Evaluation biologique des dispositifs médicaux Partie 5 : Essais concernant la cytotoxicité : Méthodes in vitro* ».
- [O'Donnell et al. 2008]**, M.D. O'Donnell S.J. Watts, R.V. Law, R.G. Hill, "Effect of P₂O₅ content in two series of soda lime phosphosilicate glasses on structure and properties – Part I: NMR", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 3554–3560.
- [Oudadesse et al. 2007]**, H. Oudadesse, A. C. Derrien, M. Lefloch, J. Davidovits, "MAS-NMR Studies of Geopolymers Heat-Treated for Applications in Biomaterials Field", *J Mater Sci.*, 42 (2007) 3092-3098.
- [Painter et al. 2002]**, G. S., Becher, P. F., Kleebe, H. J. & Pezzotti, G, "First-principles study of the effects of halogen dopants on the properties of intergranular films in silicon nitride ceramics", *Physical Review*, 65(6) (2002)1-11.
- [Pardal et al. 2012]**, X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, « ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate », *Inorg. Chem.*, 51[3] (2012) 1827–1836.
- [Pardini 2007]**, Aurélie Pardini, thèse : "Elaboration et analyses structurales de verres bioactifs macroporeux", Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, (2007).
- [Pomeroy et al. 2003]**, M.J. Pomeroy, S. Hampshire, «Composition-Structure-Property Relationships for Si-Al-O-N Glasses Containing Mixed Modifiers», *Ann. Chim. Scien. Mater.*, 28 (2003) 63-70.
- [Richard et al.]**, O. Richard, S. Zarzynski, M. Descamps, P. Hardouin, A. Gallur, « Procédé d'élaboration de substituts osseux synthétiques d'architecture poreuse parfaitement maîtrisée », Brevet n° 97 01 309 (1997).
- [Richardson 1999]** I.G. Richardson, "The nature of C-S-H in hardened cements », *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1131-1147.
- [Samadi et al. 2009]**, A. Samadi-Mayobodi, S.K.H. Nejad-Darzi, H. Bijanzadeh, "³¹P and ²⁷Al NMR studies of aqueous (2-hydroxyethyl) trimethylammonium solutions containing aluminum and phosphorus", *Spectrochimica Acta Part A* 72 (2009) 382-389.
- [Santagneli et al. 2007]**, S. H. Santagneli, C. C. de-Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro, and Y. Messaddeq Structural studies of NaPO₃-MoO₃ glasses by solid-state nuclear magnetic resonance and raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 10109-10117.
- [Schneider et al. 2003]**, J. Schneider, V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, A. C. Wright et H. Panepucci, «Qⁿ distribution in stoichiometric silicate

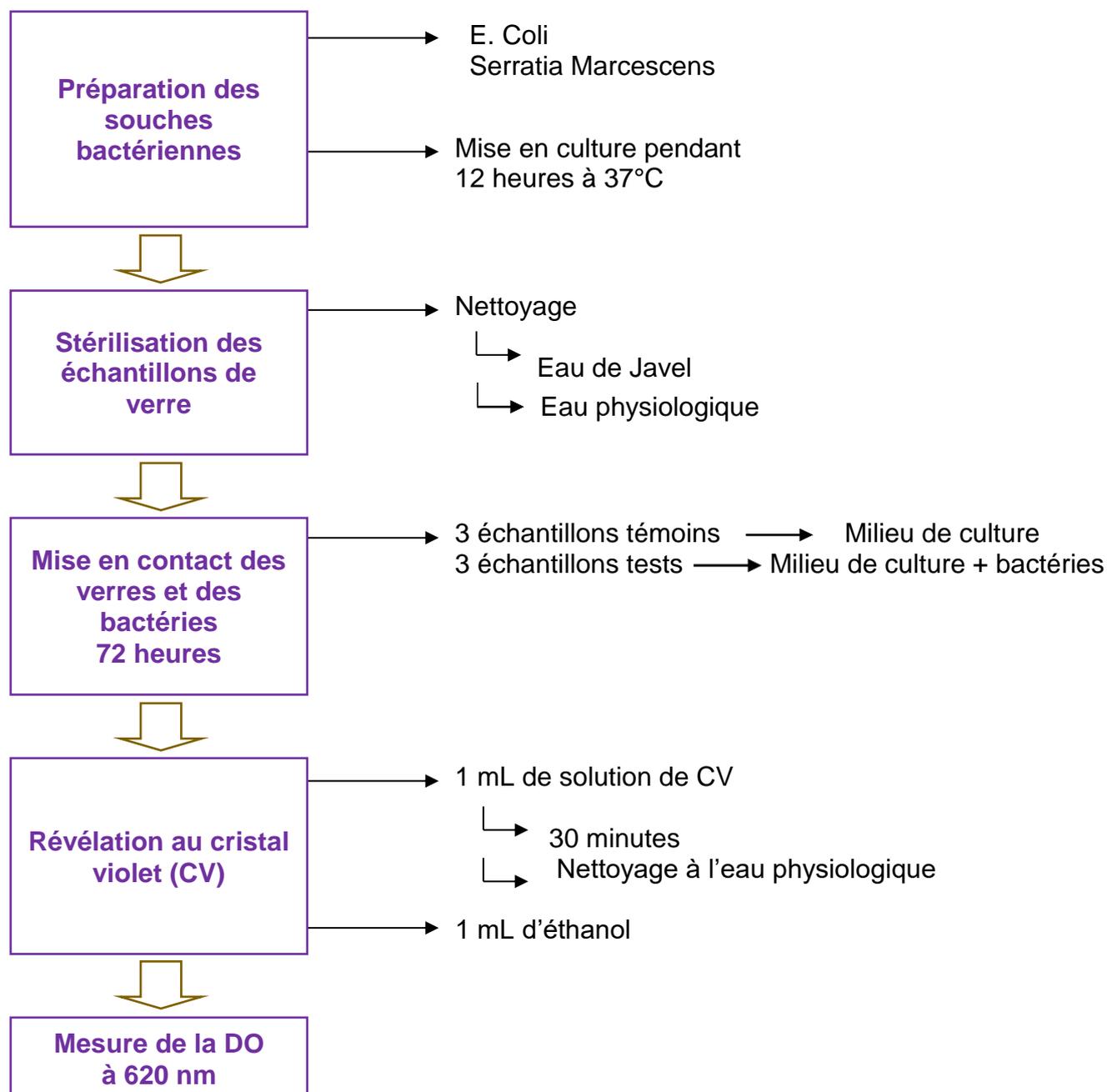
- glasses : thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements », *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 (2003) 164-178.
- [Siegel et al. 2007]**, R. Siegel, T. T. Nakashima, R. E. Wasylshen "Sensitivity enhancement of NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei in solids using hyperbolic secant pulses", *Journal of Magnetic Resonance*, 184 (2007) 85–100.
- [Stamboulis et al. 2006]**, A. Stamboulis, S. Matsuya, R.G. Hill, R.V. Law, K. Udoh, M. Nakagawa, "MAS-NMR spectroscopy studies in the setting reaction of glass ionomer cements", *Journal of dentistry*, 34 (2006) 574.
- [Stanley et al. 1976]**, H. Stanley, L. L. Hensch, R. Going, C. Bennett, S. J. Chelleni, C. King, N. Ingersoll, E. Etherridge and K. Kreutziger, "The implantation of natural tooth from bioglasses in baboons", *Oral Surg, Oral Med, Oral Path.*, 42(3) (1976) 339-356.
- [Stebbins et al. 2000]**, J.F. Stebbins, Q. Zeng, « Cation ordering fluoride sites in silicate glasses : a high resolution ^{19}F NMR study », *J. Non-Crystalline Solids*, 262 (2000) 1-5.
- [Taylor 1997]**, H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, ed. T.Telford 1997.
- [Thiery et al. 2017]**, V. Thiery, V. Trincal, C. Davy, « The elusive ettringite under the high-vacuum SEM - a reflection based on natural samples, the use of Monte Carlo modelling of EDS analyses and an extension to the ettringite group minerals», *Journal of Microscopy*, 268(1) (2017) 84-93.
- [Thiery 2019]**, V. Thiery, C. Davy, M. Bourgaut, M. Jebbawy, M. Bouichou, E. Marie-Victoire, C. Mercier, L. Izoret, M. Moreau, « A la recherche des ciments oubliés » dans : *Mines et Carrières*, 275, 22, (Décembre 2019).
- [Thiery 2021]**, V. Thiery, C. Davy, M. Bourgaut, M. Jebbawy, M. Bouichou, E. Marie-Victoire, C. Mercier, L. Izoret, M. Moreau, « Naissance et essor de l'industrie du ciment à Boulogne-sur-Mer » dans : *Mines et Carrières*, 291, 38 (Mai 2021).
- [Tilocca et al. 2007]**, A. Tilocca and A.N. Cormack, "Structural effects of phosphorus inclusion in bioactive silicate glasses", *J. Phys Chem B*, 111 (2007) 14256-14264.
- [Tricot et al. 2015]**, G. Tricot, B. Ragueneau, G. Silly, M. Ribes, A. Pradel and H. Eckert, "P–O–B3 linkages in borophosphate glasses evidenced by high field $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ correlation NMR," *Chem. Commun.*, 51 (2015) 9284.
- [Wusirika 1984]**, R. Wusirika, «Problems Associated with the Melting of Oxynitride Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65(11) (1984) C232-C233.
- [Xu et al. 2008]**, Ying Xu J. Cheng, W. Zheng, D. Gao, "Study on the preparation and properties of silver-doped borosilicate antibacterial glass" *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1341–1345.
- [Yu et al. 2018]**, Y. Yu, R. Mathew, M. Edén, "Quantitative composition–bioactivity relationships of phosphosilicate glasses: Bearings from the phosphorus content and network polymerization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 502[15] (2018) 106-117.
- [Yurtdas et al. 2004]**, I. Yurtdas, N. Burlion, and F. Skoczylas, "Experimental characterization of the drying effect on uniaxial mechanical behavior of mortar", *Materials and Structures Matériaux & Constructions*, 37 (2004) 170-176.
- [Zhang 2014]**, Yao Zhang, thèse : « Comportement hydrique et poro-mécanique des bétons à hautes performances Andra- influence de la microstructure », (2014), Ecole Centrale Lille.
- [Zhang et al. 2017]**, Y. Zhang, F. Brue, C. Davy, G. Tricot, C. Mercier, N. Henry, Fr. Cazaux, M. C. Willemetz, D. Damidot, X. Bourbon "On shrinkage and structure changes of pure and blended Portland concretes", *Journal of the American Ceramic Society*, 100[9] (2017) 4131-4152.

ANNEXES

Annexe 1 : Composition chimique du SBF

Ions	Concentrations en mmol/l	
	S.B.F.	Plasma humain
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,25-7,42	7,24-7,40

Annexe 2 : protocole opératoire de l'évaluation des biofilms



La proportion de biofilm par unité de surface fixé sur les verres est alors déduite pour chaque série par la relation

Chaque test est réalisé 3 fois.

$$\text{Biofilm/cm}^2 = \frac{\text{DO}_{\text{moyenne}} (\text{échantillons tests}) - \text{DO}_{\text{moyenne}} (\text{échantillons témoins})}{\text{Surface}_{\text{moyenne}} (\text{échantillons})}$$

Annexe 3 : fiche technique du CEM I, des cendres volantes et du laitier utilisées pour les pâtes B40 et T1

		CEM I	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier
Composition chimique (% massique)	CaO	66,90	0,50	5,10	42,70
	SiO ₂	22,00	96,30	51,50	36,00
	Al ₂ O ₃	3,30	<0,20	25,20	11,60
	Fe ₂ O ₃	2,74	0,10	5,80	0,61
	MgO	0,60	<0,20	1,80	7,2
	MnO	<0,02	0,02	0,06	0,16
	Na ₂ O	<0,20	<0,20	0,40	<0,20
	K ₂ O	<0,05	0,34	1,33	0,22
	Na ₂ O + K ₂ O	<0,25	0,34<<0,54	1,73	0,22<<0,42
	TiO ₂	0,18	<0,05	1,31	0,51
	P ₂ O ₅	0,24	0,09	0,98	<0,05
	Sulfures	<0,10	<0,10	<0,10	0,90
	Sulfates	2,40	0,24	0,66	<0,20
	Perte au feu (1000°C)	2,02	2,21	4,78	<0,10
Granulométrie (µm) *		d ₁₀ = 3,2 d ₅₀ = 16,6 d ₉₀ = 49,5	d ₁₀ = 5,0 d ₅₀ = 18,0 d ₉₀ = 46,1	d ₁₀ = 3,0 d ₅₀ = 24,2 d ₉₀ = 136,1	d ₁₀ = 3,3 d ₅₀ = 17,0 d ₉₀ = 43,5
Surface spécifique** (m ² /g)		1,3	23,0	2,2	1,9
Phases observées par diffraction des rayons X ***		C ₃ S (+++) C ₂ S (+++) Brownmillerite (+) C ₃ A (+) Gypse (+) Anhydrite (+) Calcite (+)	Cristobalite (+++) Quartz (++) Maghemite (++) Silicon (+) Silicon oxide (+)	Quartz (+++) Mullite (++) CaO (+) Maghemite (+)	-

Annexe 4 : composition des ciments CEM I 52,5 R CE PM-ES-CP2 NF (Lafarge) et CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 NF (Calcia Italcementi)

Cement denomination	CEMI 52.5R CE PM-ES-CP2 NF	CEMV/A (S-V) 42.5 N CE PM-ES-CP1 NF "PMF3"
C₃S (%)	68	37.3
C₂S (%)	11.3	4.8
C₃A (%)	0.6	4.09
C₄AF (%)	14.6	6.5
Gypsum or anhydrite (%)	4	3 (gypsum)
Secondary filler (%)	3	-
Blast furnace slag (%)	-	22
Silica fumes (%)	-	22
Iron sulfate (reducing agent of Cr VI)	0.3	0.3
Grinding agent (%)	0.09 (AMA5) and 0.01 (ADM 202)	0.035 (Cloter F5903 AXIM)
MgO content (%)	0.6	1.32

Annexe 5 : composition des ciments utilisés pour la cémentation des déchets tritiés

FICHE TECHNIQUE PRODUIT										CIMENTS							
SERVICES EXCLUSIFS  Centre de Relation Clientèle : 0 825 888 425 Service 0,15 € / min + prix appel										USINE DE SAINT PIERRE LA COUR CEM I 52,5 R CE CP2 NF		 Construire des villes meilleures*		Déclaration de Performance n° 0333-CPR-4601		 	
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES																	
	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)				MV (g/cm3)	SSB (cm²/g)	Demande en eau (%)	L*							
			2 jours	28 jours													
Val. moyenne	123	1	43,8	68,2			3,14	4770	30,6	61,4							
Val. garantie	> 60	< 10	> 28	> 50													
CARACTERISTIQUES CHIMIQUES																	
		Valeur moyenne	Valeur garantie							Valeur moyenne							
SO3 (%)		3,6	≤ 4,5	Alcalins équivalents [Na2O + 0,658 K2O] (%)						0,8							
Chlorures Cl- (%)		0,05	≤ 0,1	Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%)						0,8							
Perte au feu 950°C (%)		1,5	≤ 5	Vc coefficient de variation des alcalins actifs						0,04							
Insolubles (%)		0,6	≤ 5														
S-- (%)		0,01	≤ 0,2														
CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :																	
Clinker Portland Saint Pierre La Cour		98%								Constituant secondaire	2%						
C3S + C2S (%)		77								Fines de cuisson							
CaO/SiO2		3,1															
MgO (%)		1															
C3S (%)		63															
C2S (%)		14															
C3A (%)		9															
C4AF (%)		9															
										Total des constituants	100%						
AUTRES CONSTITUANTS																	
Gypse (%)											5,6						
Agent de mouture ADM3 - Teneur sous forme d'extrait sec (%)											0,03						
Réducteur de Chrome6 soluble - nature :solide : Teneur sous forme d'extrait sec (%)											0,2						
LIVRAISON EN VRAC																	
 A member of LafargeHolcim						Date de révision : 04/01/2017											
Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de Lafarge Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif, ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de Lafarge Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site internet www.lafarge-france.fr																	

CEM V/A (S-V) 32,5 N-LH HSR LA

Caractéristiques chimiques

	Moyenne	Normes
SiO ₂	30.3 %	
Al ₂ O ₃	9.9 %	
Fe ₂ O ₃	2.8 %	
CaO	45.0 %	
MgO	3.1 %	
SO ₃	2.8 %	< 4 %
K ₂ O	1.15 %	
Na ₂ O	0.32 %	
Cl-	0.03 %	< 0.1 %
% Na ₂ O eq	1.08 %	< 2 %
Perte au feu	2.7 %	
Résidu insoluble	14 %	

Caractéristiques complémentaires

- Ce ciment est obtenu par broyage simultané de clinker Portland, de 20 à 25 % de laitier granulé de haut fourneau, 20 à 25 % de cendres volantes et d'une faible quantité de sulfate de calcium utilisé comme régulateur de prise. Sa faible chaleur d'hydratation, garantie par la caractéristique LH (NBN EN 197-1), permet de réaliser des ouvrages de masse en béton avec moins de risques de fissuration.
- Grâce à sa teneur en laitier et en cendres volantes, ce ciment possède une haute résistance aux sulfates garantie par la caractéristique HSR (NBN B12-108).
- Ce ciment composé possède une teneur limitée en alcalins garantie par la caractéristique LA (NBN B12-109) qui le rend apte à être utilisé dans les ouvrages contenant des granulats sensibles à la réaction alcali-silice.

Règles de l'art

- Limiter le rapport E/C qui contribue à la diminution des résistances et à l'augmentation de la porosité.
- Éviter le sous-dosage en ciment qui altère la durabilité des bétons.
- Vérifier la compatibilité entre le ciment et les adjuvants utilisés (rhéologie, résistances).
- Ajuster la vibration du béton à sa consistance pour obtenir une compacité maximale sans ségrégation.
- Prendre toutes les dispositions pour éviter une dessiccation précoce par temps chaud ou par vent desséchant en procédant à une cure adaptée (paillasse, eau pulvérisée, produit de cure, etc).

**Notre Département Technico-Commercial se tient
à votre disposition pour tous renseignements complémentaires.**

CCB
Grand-Route 260
B - 7530 Gaurain Ramecroix
www.ccb.be - E-mail : info@ccb.be

Département Technico-Commercial :
Tel : (32) 69.25.26.26 - Fax: (32) 69.25.26.41

Sept 2016