Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et modélisation

Farah RIFAI[1, 2]

[1] *Den-Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France, farah.rifai@cea.fr*

[2] *LMT, ENS Cachan, CNRS, Université Paris-Saclay, 94235 Cachan, France (Secteur Génie Civil)*

Prix Jeunes Chercheurs « René Houpert »

RÉSUMÉ. L'immobilisation d'alliages de magnésium et de graphite, provenant de l'exploitation de la première génération de réacteurs nucléaires en France, dans un mortier de laitier activé est actuellement étudiée. L'ensemble formé peut être sujet à un gradient de température (réactions d'hydratation du liant), à la restriction des déformations différées du liant et à la corrosion du métal. L'évaluation des risques d'endommagement est donc importante. Pour cela, une approche numérique basée sur des données expérimentales est en cours de développement. L'étude couvre le comportement thermo-chemo-mécanique du mortier (hydratation, déformations différées et propriétés mécaniques) et la corrosion du métal enrobé. Les résultats montrent que le comportement mécanique du mortier est bien décrit par le modèle basé sur le temps équivalent. Bien que le retrait endogène important du matériau puisse engendrer des contraintes internes, sa grande capacité de fluage aide à la relaxation et évite l'endommagement. La vitesse de corrosion du magnésium dans le mortier est faible. La nature des produits de corrosion et leurs propriétés mécaniques sont identifiées par des observations MEB/EDS et nano-indentation.

ABSTRACT. The operation of the first generation of nuclear reactors in France has generated magnesium and graphite wastes. Their conditioning in an alkali-activated slag mortar is being addressed. The durability of the package may be threatened by the temperature gradient resulting from hydration heat, the restriction of binder's delayed strains and the metal's corrosion. Evaluating the damage is then of great importance. Hence, a modelling approach based on an experimental campaign is being developed. The study considers, on one hand, the advancement of hydration reactions, the time evolution of the binder's delayed strains and its mechanical properties, and on the other hand, the development of corrosion products around the metallic inclusions. The material undergoes significant autogenous shrinkage. However, its basic creep strains are shown to be important which could result in stress relaxation and avoids damage related to shrinkage restriction. Experimental data showed great accordance with time-equivalent ageing model. Mass loss and electrochemical measurements provided the metal's corrosion velocity. MEB/EDS and Nano-indentation techniques identified the corrosion products microstructure and mechanical properties.

MOTS-CLÉS : laitier alcali-activé, hydratation, retrait, fluage, magnésium, corrosion, durabilité.

KEY WORDS: alkali-activated slag, hydration, shrinkage, creep, Magnesium, corrosion, durability.

1. Contexte et problématique

Le retraitement des assemblages de combustible, utilisés dans la première filière de réacteurs nucléaires électrogènes en France, a généré un volume important de déchets. Ces derniers sont essentiellement constitués de pièces en alliage de Magnésium (Mg-1,2%Mn) formant les gaines du combustible, et de chemises de graphite (Gr) qui les entouraient. Le projet décrit dans cet article s'inscrit dans le cadre du traitement de ces déchets de faible activité à vie longue (FA-VL). Leur immobilisation dans une matrice d'enrobage de type cimentaire est envisagée. Néanmoins, les colis formés doivent répondre à certaines exigences de sûreté, dont la stabilité dimensionnelle et une faible production d'hydrogène.

Pour remplir le dernier critère, une campagne expérimentale a été préalablement conduite afin de sélectionner une matrice adaptée [CHA 17] [STE 15]. Des liants hydrauliques pertinents vis-à-vis de la corrosion du métal (responsable de la production d'hydrogène) ont été ainsi identifiés. Parmi ceux-ci, figure un mortier de laitier de haut-fourneau activé à la soude, qui constitue le principal sujet d'étude de la thèse. En effet, en plus de correspondre aux critères de cette application industrielle spécifique, ce type de matériau est de nos jours de plus en plus utilisé en particulier pour son faible impact environnemental [DAV 14]. La caractérisation de son comportement thermo-chemo-mécanique présente donc un grand intérêt scientifique.

Comme pour toute autre structure de type cimentaire, le colis subit des déformations du jeune âge au long terme dont les restrictions peuvent nuire à sa durabilité. En effet, les gradients de température accompagnant les réactions d'hydratation du liant hydraulique et la restriction de ses déformations propres (par les inclusions rigides et les parois du fût contenant le déchet et sa matrice de blocage) peuvent engendrer de l'endommagement. Un risque supplémentaire lié au développement de produits de corrosion autour du métal immobilisé dans la matrice vient s'ajouter ici. Enrobé dans une matrice cimentaire, le métal oxydé précipite dans la solution interstitielle. Une couche de produits de corrosion croît alors à l'interface métal/liant, présentant des propriétés mécaniques différentes de celles du métal initial et peut alors solliciter la matrice en traction.

Le développement d'un outil numérique permettant de prédire le comportement des matrices d'enrobage dédiées à ce type de cimentation s'avère donc nécessaire. Cet outil sera conçu avec l'appui d'une campagne expérimentale développée durant la thèse. Il s'agit de suivre le comportement mécanique de la matrice et les différentes caractéristiques de la corrosion du métal lorsqu'il s'y trouve encapsulé (cinétique de corrosion, nature et propriétés mécaniques des produits de corrosion...).

Dans un premier temps, l'approche numérique proposée est détaillée. Ensuite, les principaux résultats des essais réalisés sont décrits. Des essais de validation du modèle, une fois finalisé, sur des démonstrateurs spécialement conçus (non exposés ici) seront effectués.

2. Méthodologie et approche numérique

La méthodologie proposée consiste à construire un modèle de calcul par éléments finis, dont les paramètres sont identifiés à partir d'essais classiques de laboratoire. Bien que le modèle soit conçu et validé sur le mortier de laitier activé et l'alliage de magnésium, il pourra être adapté par la suite pour étudier le comportement d'autres types de matrices immobilisant d'autres métaux. Les calculs seront conduits sur Cast3m[1].

La **figure 1** récapitule les différentes étapes de travail : les lois d'évolution permettant de déterminer les tenseurs de déformations (différées et de corrosion) et les propriétés mécaniques de la matrice durant la durée de vie du colis sont d'abord déterminées. Ensuite, les propriétés homogénéisées prenant en compte l'effet des inclusions sont définies par calcul éléments finis à l'échelle mésoscopique. Un calcul thermo-chemo-mécanique permettra par la suite de déterminer l'évolution des contraintes au sein de la structure. L'étude se limite aux conditions endogènes de cure du fait de la présence en conditions réelles des fûts de stockage étanches en acier inoxydable.

La loi de comportement adoptée est une loi d'endommagement élastique isotrope basée sur la loi de Mazars [MAZ 84], régularisée par rapport à la densité d'énergie de fissuration [CER 06], elle-même évoluant avec le temps.

Classiquement, deux approches sont utilisées pour la description de l'évolution des propriétés mécaniques et des déformations différées dans les liants hydrauliques : une première basée sur l'essai semi-adiabatique et une deuxième sur la notion de temps équivalent (ou de la maturité [DAR 09] [BRO 02]). Les résultats expérimentaux

[1] Cast3m, Commissariat à l'Energie Atomique CEA - DEN/DM2S/SEMT, Cast3m code éléments finis, http://www-cast3m.cea.fr/

ont montré que la première approche n'est pas convenable pour le mortier de laitier activé à la soude étudié [RIF 16].

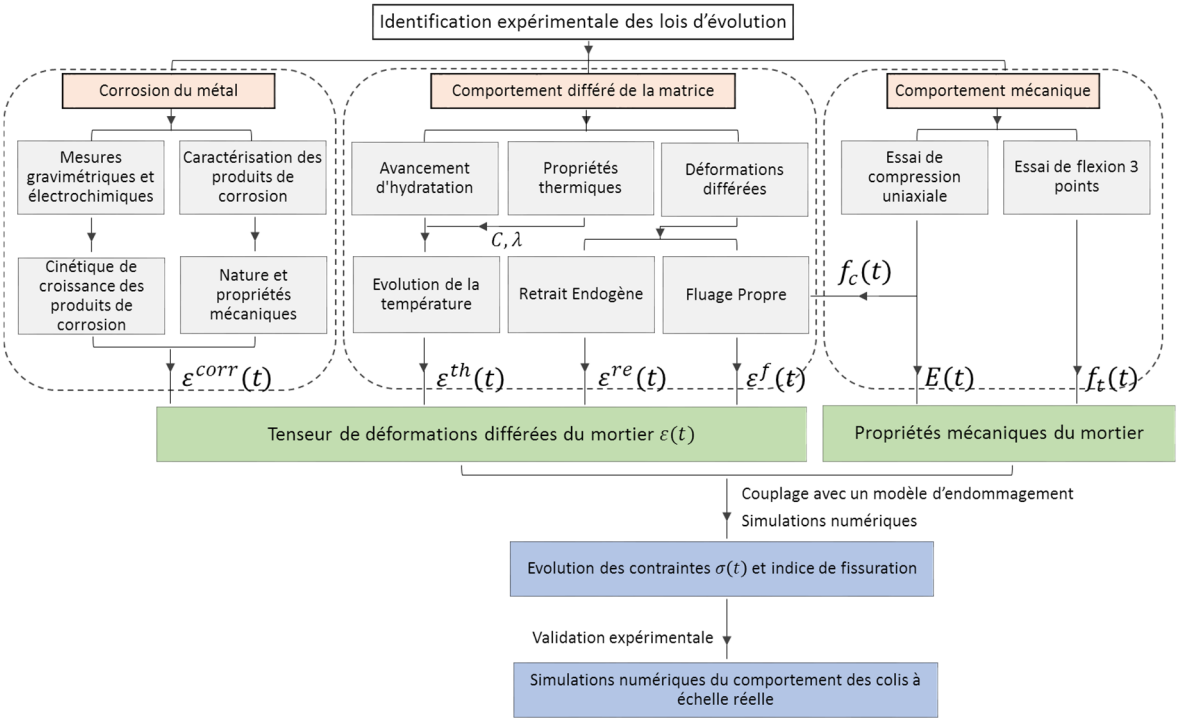


Figure 1. *Représentation schématique de la méthodologie proposée*

Les principaux résultats expérimentaux décrivant le comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé et la corrosion de l'alliage de magnésium dans cette matrice d'enrobage sont exposés dans la suite.

3. Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé

Le laitier granulé de haut-fourneau, sous-produit de la sidérurgie, est un matériau hydraulique latent utilisé comme liant hydraulique dans certaines applications spécifiques. Cependant la dissolution de ses composants chimiques, notamment celle des aluminosilicates, nécessite un pH suffisamment alcalin. L'avancement des réactions d'hydratation ainsi déclenchées et l'évolution du comportement du matériau dépendent fortement du type d'activateur utilisé et de sa concentration [GEB 15] [CAR 14].

Une étude expérimentale est donc nécessaire pour déterminer le comportement de la formulation choisie. Elle est détaillée dans les parties suivantes :

3.1 Avancement des réactions d'hydratation et des déformations thermiques

La chaleur accompagnant les réactions d'hydratation est déterminée dans un premier temps en utilisant la méthode de calorimétrie semi-adiabatique (**NF EN 196-9**). La fonction d'affinité chimique calculée à partir de ces mesures est utilisée ensuite pour déterminer l'évolution de la température dans le colis à échelle réelle. Les résultats ont montré que le gradient thermique reste faible entre le cœur de la structure et sa surface. Le risque de fissuration lié aux incompatibilités thermiques est donc absent [RIF 16].

Cependant, la précision de cette méthode est de l'ordre de 1°C, ce qui peut être limitant avec des matériaux pareils à faible chaleur d'hydratation. Pour cela, d'autres méthodes de caractérisation de l'avancement des réactions d'hydratation sont utilisées : la micro-calorimétrie isotherme et la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

Les **figures 2 et 3** présentent la moyenne des mesures effectuées sur quatre échantillons identiques introduits dans le calorimètre juste après gâchage. L'essai de micro-calorimétrie isotherme est conduit à une température de 22°C. Pour comparer les deux méthodes calorimétriques utilisées, il convient de simuler un essai de calorimétrie isotherme en utilisant l'affinité chimique déterminée à partir de l'essai semi-adiabatique (travail en cours de réalisation).

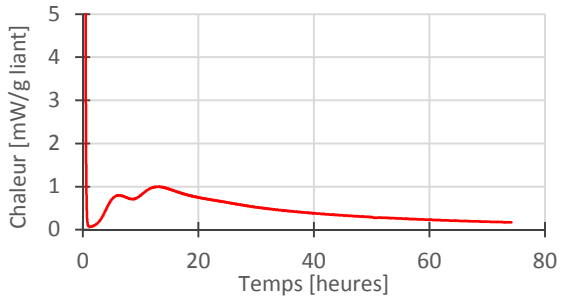


Figure 2. *Evolution de la chaleur cumulée d'hydratation du mortier de laitier activé*

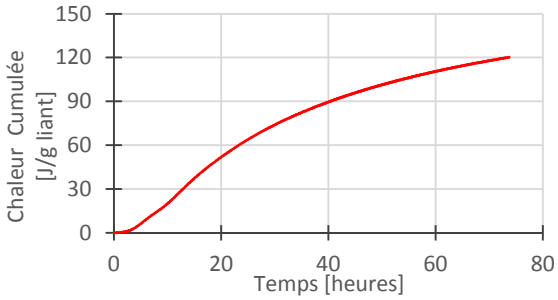


Figure 3. *Suivi de la chaleur d'hydratation du mortier de laitier activé par calorimétrie isotherme*

Les échantillons destinés aux essais ATG/DSC sont conservés en endogène à une température de 23°C, lyophilisés à l'âge de 3, 7, 14, 28 et 45 jours. La **figure 4** montre l'évolution du flux de chaleur caractéristique du mortier. Le pic correspondant à l'hydrotalcite (100-400°C) est facilement discernable. La présence de cette phase a été confirmée par DRX sur des échantillons de pate de laitier fabriqués avec le même rapport eau/liant.

La quantité d'eau chimiquement liée dans le matériau est directement proportionnelle à la quantité d'hydrates formés. Ainsi, un degré d'avancement basé sur l'évolution de cette quantité (déduite à partir de la perte de masse entre 80 et 550°C) est représenté dans la **figure 5**.

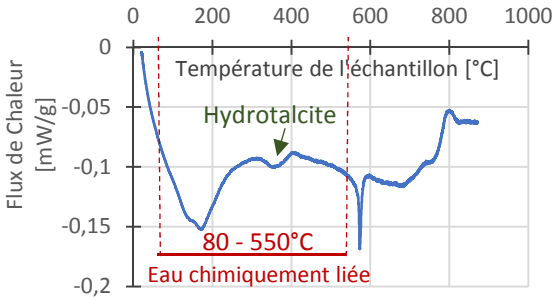


Figure 4. *Courbes DSC d'un échantillon de mortier de laitier activé testé à 28 jours*

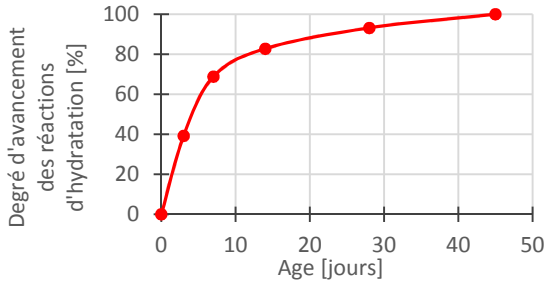


Figure 5. *Degré d'avancement des réactions d'hydratation déterminé par ATG*

L'augmentation de cette quantité avec le temps d'hydratation est confirmée par les résultats expérimentaux. Le degré d'avancement calculé montre un accroissement important lors des premiers jours (70% après 7 jours) puis une évolution de plus en plus ralentie. Des échantillons plus âgés seront testés avec cette même méthode pour caractériser l'avancement de l'hydratation à plus long terme.

3.2 Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution du module de Young dynamique du matériau, dès l'âge de 24 h, est suivie par mesures ultrasonores sur trois éprouvettes normalisées (4x4x16 cm). Celles du module statique et de la résistance en compression sont déterminées par des essais de compression effectués à partir de l'âge de 2 jours sur éprouvettes cylindriques (11x22 cm). Quant au développement de la résistance en traction, celui-ci est caractérisé par des essais de flexion trois points sur éprouvettes normalisées (4x4x16 cm) à partir de l'âge de 3 jours.

L'ensemble des résultats, récapitulés dans les **figures 6 et 7**, valident le choix du modèle basé sur le temps équivalent pour reproduire le comportement du matériau.

Le suivi par mesures ultrasonores est utilisé au début, vu la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de multiplier les points de mesure dès le premier jour. Par contre, les résultats surestiment la valeur du module de Young. De plus, les cinétiques d'évolution sont différentes. Alors que le module dynamique croît rapidement durant les premiers jours et semble plafonner à partir de 14 jours, le module statique mesuré présente une cinétique plus faible à très jeune âge et continue à évoluer au moins jusqu'à 45 jours.

Les résistances mécaniques déterminées soulignent le bon comportement du matériau. En effet, les valeurs obtenues à long terme sont comparables à celles d'un mortier CEM I classique avec le même rapport d'eau/liant (0,5) et de sable/liant (2). Cependant, le développement de la résistance en traction est plus lent.

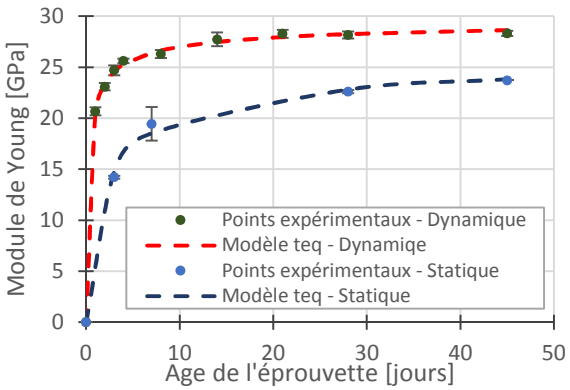


Figure 6. *Suivi du module de Young du mortier par mesures ultrasonores et essais mécaniques*

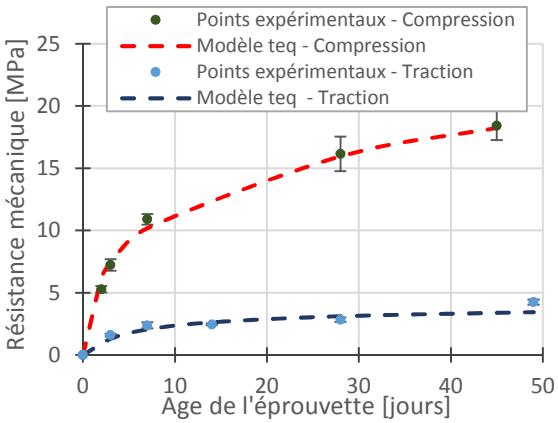


Figure 7. *Evolution des résistances mécaniques du mortier*

A très jeune âge, l'avancement du module de Young du matériau semble être beaucoup plus accentué que celui de la résistance en traction. Ceci peut affecter la sensibilité à la fissuration du mortier à très jeune âge, liée à la restriction des déformations de retrait. L'étude du fluage propre du matériau pouvant relaxer les contraintes notamment au jeune âge est donc d'une grande importance.

3.3 Déformations différées de retrait endogène et de fluage propre

Dans un premier temps, les déformations de retrait endogène sont caractérisées sur trois éprouvettes (4x4x16) de la même gâchée, décoffrées à 24 h. Ensuite, des essais de fluage en compression uniaxiale sont réalisés sur des éprouvettes 7x7x28. Le chargement est appliqué à deux âges différents : 7 et 28 jours. La valeur de la contrainte appliquée est fixée à 30% de la résistance mécanique du mortier à l'âge correspondant. Deux éprouvettes sont testées à chaque fois. Le retrait endogène est déterminé avec la même méthode de mesure sur des éprouvettes identiques non chargées.

La moyenne des résultats expérimentaux est présentée dans les **figures 8 et 9**, ainsi que les simulations avec les modèles proposés basés sur le temps équivalent. L'évolution du retrait endogène est simulée comme indiqué dans un travail précédent [RIF 16], celle du fluage propre est simulée à l'aide d'un amortisseur vieillissant [BEN 09], ayant une viscosité $\eta_{am}(t_e)$ au temps t évoluant en fonction du temps équivalent t_e selon l'**équation 1** :

$$\eta_{am}(t_e) = \eta_{am_{28}} \times (\beta_c)^{\,n_{\eta am}} \times t \qquad [1]$$

Avec $\eta_{am,t_{28}}$ et $n_{\eta_{am},t}$ paramètres déterminés expérimentalement [GPa.s] [-]

β_c la fonction de « maturité » définie dans l'EC2 modifiée [-] [RIF 16]

Le retrait endogène de ce type de matériau continue à croître significativement même au-delà de 200 jours. Cependant, le suivi de l'humidité relative interne d'éprouvettes de mortier n'a pas montré d'évolution de cette dernière au cours du temps. Une valeur de l'ordre de 97% est mesurée dès le début, sans variation significative après trois mois de suivi. Le mécanisme principal responsable de l'apparition du retrait endogène ne peut pas donc être expliqué uniquement par l'auto-dessiccation du matériau mais aussi par d'autres phénomènes générant des dépressions capillaires, dont la teneur en alcalins, qui influencent la tension de surface [SAN 12].

Les déformations de fluage propre mesurées soulignent la grande capacité de ce matériau à fluer (comparées avec les résultats obtenus sur un mortier de CEM I testé également dans le cadre de la thèse et non représenté). De plus, la modélisation de la réponse du matériau dans la phase de chargement à l'aide d'un amortisseur vieillissant semble être adéquate. Cette capacité à relaxer les contraintes, surtout au jeune âge, est bénéfique pour éviter tout risque d'endommagement lié à la restriction des déformations différées et la corrosion du métal dans la matrice d'enrobage d'une part et au développement rapide du module de Young statique de cette matrice d'autre part.

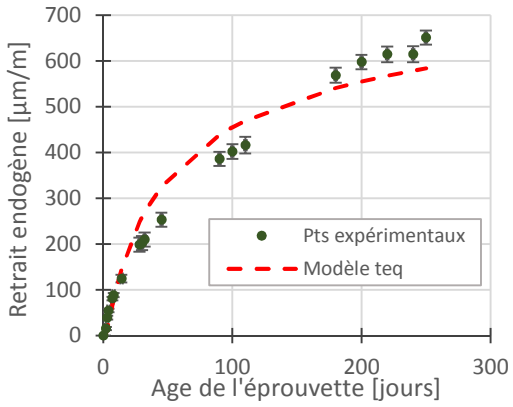


Figure 8. *Evolution des déformations de retrait endogène du mortier*

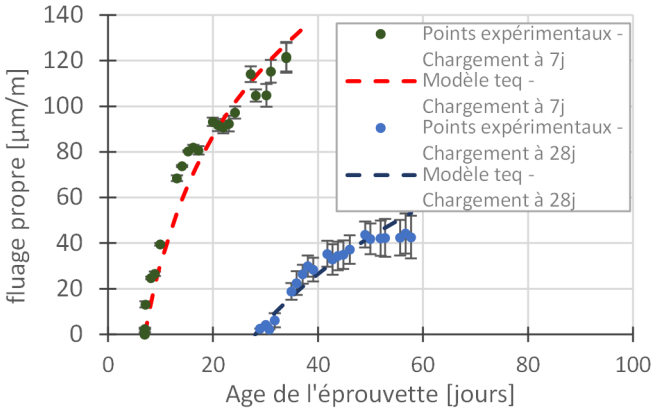


Figure 9. *Evolution des déformations de fluage propre du mortier à deux âges de chargement différents*

Pour déterminer l'effet mécanique de la corrosion du métal sur le mortier de laitier activé, sa cinétique de corrosion (épaisseur attaquée du métal en fonction du temps) et les produits qui en résultent (nature permettant d'identifier un coefficient d'expansion ou rapport de Pilling-Bedworth [PIL 23] et propriétés mécaniques) sont caractérisés expérimentalement :

4. Etude de la corrosion du magnésium dans les liants hydrauliques

D'après le diagramme de Pourbaix du Magnésium [POU 66], le métal s'oxyde en milieu basique suivant la réaction d'oxydo-réduction décrite par l'**équation 2**:

$$Mg + 2\,H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \qquad [2]$$

En solution, la corrosion généralisée du métal présente un aspect uniforme sur toute la surface. Cependant, si un contact électrique existe avec le graphite en solution, un accroissement de la corrosion du magnésium, le métal le moins noble, aura lieu. La corrosion sera plus agressive et moins uniforme, localisée autour du point de contact entre le magnésium et le graphite [BAK 09]. Il s'agit alors de corrosion galvanique. Les deux types de corrosion cités sont abordés durant la thèse. La corrosion de l'alliage de magnésium est étudiée dans le mortier de laitier activé et deux autres mortiers à base de CEM I (désignés par CEMI A et CEMI B ci-après) avec les mêmes rapports d'eau et de sable pour comparaison. Seuls les résultats de corrosion galvanique, la plus pénalisante, sont exposés dans la suite de ce document.

4.1. Cinétique de corrosion galvanique

La corrosion galvanique dépend fortement de la résistance de l'électrolyte et aussi du rapport de surface entre les métaux couplés. Dans cette partie de l'étude, un rapport de surface de 1:10 est fixé entre l'alliage de magnésium et le graphite respectivement. Le contact entre les électrodes est assuré par un assemblage mécanique.

La première méthode utilisée pour déterminer la cinétique de corrosion est la méthode gravimétrique. L'essai consiste à récupérer des éprouvettes de l'alliage de magnésium, enrobées dans le liant hydraulique, à des échéances données et à déterminer la masse de métal sain restante. La perte de masse de métal due à la corrosion est ainsi déterminée. Il s'agit de faire subir aux inclusions métalliques récupérées, des bains d'oxyde de Chrome (Cr^{VI}) pour dissoudre les oxydes présent à la surface (**NF ISO 8407**). Trois échantillons identiques sont testés à chaque échéance de temps de corrosion.

La deuxième méthode utilisée est une méthode électrochimique. Le contact électrique entre des électrodes de graphite et de magnésium immergées dans le liant hydraulique est assuré par la méthode ZRA (Zero Resistance Ameter) d'un potentiostat. Le potentiel de couplage entre l'alliage de magnésium et le graphite par rapport à une électrode de référence en platine, ainsi que le courant de corrosion galvanique sont mesurés. Il est ainsi possible de remonter à une épaisseur de métal corrodée avec la loi de Faraday.

Dans la **figure 10**, les résultats des mesures gravimétriques dans les trois mortiers étudiés sont exprimés en termes d'épaisseur de métal corrodé. Le résultat obtenu dans le cas du mortier de laitier activé (corrigé par rapport à la surface active du métal) est comparé ensuite dans la **figure 11** aux résultats électrochimiques, en termes de perte de masse.

L'ensemble des résultats montre que l'utilisation du mortier de laitier activé est pertinente pour l'enrobage de déchets magnésiens en présence du graphite. La cinétique de corrosion est au moins dix fois moins importante que celle dans les mortiers CEM I. Ces tendances déterminées par gravimétrie sont confirmées par les mesures électrochimiques. Néanmoins, cette méthode surestime de façon significative les vitesses de corrosion.

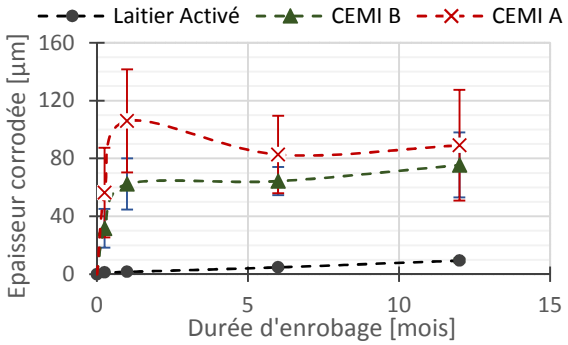


Figure 10. *Evolution de l'épaisseur de métal attaqué par corrosion galvanique dans le mortier de laitier*

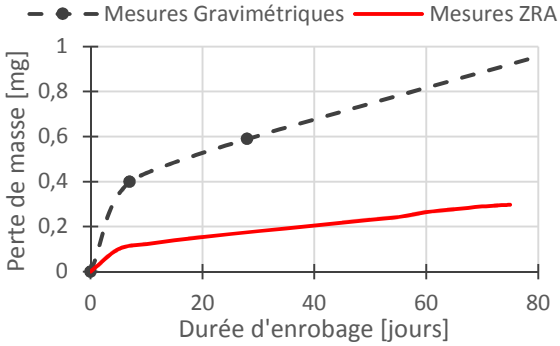


Figure 11. *Evolution de la masse de métal attaqué par corrosion galvanique dans le mortier de laitier*

4.2. Nature et propriétés des produits formés

Pour étudier la morphologie, les épaisseurs et la nature des produits de corrosion formés, un quatrième échantillon identique à ceux destinés aux mesures gravimétriques est préparé. Des analyses MEB couplées à l'EDS permettent de caractériser les phases présentes à l'interface métal/liant hydraulique. Ces analyses ont montré une corrosion sous forme de feuillets (corrosion feuillante) importante et hétérogène dans les mortiers de CEM I, contre une corrosion uniforme dans le mortier de laitier activé. Le produit de corrosion principal semble être de la brucite. Ce résultat sera confirmé (ou non) à l'aide d'analyses des résultats de spectroscopie Raman.

Quant aux propriétés mécaniques des produits de corrosion, la technique de nano-indentation est utilisée pour les mesurer [MAC 07]. Dans un premier temps, un test est effectué sur un échantillon enrobé dans une matrice de CEM I pendant un an. Les premiers résultats illustrés dans la **figure 12** montrent un module de Young de l'ordre de 30 GPa pour les produits de corrosion (en supposant un coefficient de poisson égal à 0,25). Une étude statistique est nécessaire surtout en travaillant avec des forces d'indentation faibles (20 mN).

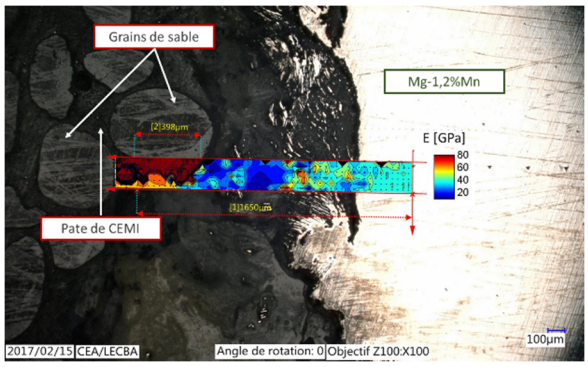


Figure 12. *Détermination des propriétés mécaniques de la couche de produits de corrosion formés dans un CEM I au bout d'un an*

5. Conclusions et perspectives

Sur *le plan mécanique*, les essais conduits ont permis une meilleure compréhension du comportement différé et mécanique du mortier de laitier activé à la soude et une validation du choix du modèle basé sur le temps équivalent (plutôt que le degré d'hydratation déterminé par des mesures de calorimétrie semi-adiabatique). Sa cinétique d'hydratation est lente : ses propriétés mécaniques et ses déformations propres continuent à évoluer au-delà de 28 jours. Les mécanismes responsables de son retrait endogène ne semblent pas être identiques à ceux du ciment Portland. Une étude du réseau poreux de la matrice et de la solution interstitielle est donc indispensable

pour expliquer l'origine de ces déformations. De plus, le matériau montre une grande capacité à fluer ce qui est avantageux pour la relaxation des contraintes.

Sur *le plan de la corrosion*, l'avantage de l'utilisation du mortier de laitier activé à la soude pour l'enrobage des déchets magnésiens en présence du graphite a été confirmé. Le protocole expérimental mis en place permet de qualifier la cinétique de corrosion du métal et de caractériser les produits de corrosion formés. Les données nécessaires à la simulation de l'effet de croissance de ces produits sur le matériau d'enrobage sont ainsi identifiées. Cette modélisation s'effectuera par « équivalence thermique » (gonflement isotrope).

Des prototypes, dont la température est suivie par thermocouples et le champ de déformations superficiel par corrélation d'images, permettront de valider l'approche *thermo-chemo-mécanique* développée, une fois finalisée.

6. Remerciements

Ce projet a pu être réalisé grâce au soutien financier du projet « New Areva ».

7. Bibliographie

[BAK 09] BAKKAR A., NEUBERT V., « Corrosion behaviour of carbon fibres/magnesium metal matrix composite and electrochemical response of its constituents », *Electrochimica Acta*, vol. 54, 2009, p. 1597-1606.

[BEN 09] BENBOUDJEMA F., TORRENTI J.M., « Early age behavior of concrete nuclear containments », *Nuclear engineering and design*, vol. 238, 2008, p. 2495-2506.

[BRO 02] BRODA M., Détermination de l'énergie d'activation apparente des bétons par voie calorimétrique et mécanique – Développement d'un calorimètre isotherme pour béton, Thèse de doctorat, Université d'Artois, 2002.

[CAR 14] CERVERA M., CHIUMENTI M., « Mesh objective tensile cracking via a local continuum damage model and a crack tracking technique », *Computer methods in applied mechanics and engineering*, vol. 196, 2006, p. 304-320.

[CHA 17] CHARTIER D., MUZEAU B., STEFAN L., SANCHEZ-CANET J., MONGUILLON C., « Magnesium alloys and graphite wastes encapsulated in cementitious materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag », *Journal of Hazardous Materials*, 2017, vol. 326, p. 197-210.

[DAR 09] DARQUENNES A., Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciment au laitier de haut fourneau en condition de déformations libre et restreinte, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2009.

[DAV 14] DAVIDOVIDS J., Ciments géopolymères, *Techniques de l'ingénieur*, 2014.

[GEB 15] GEBREGZIABIHER B.S, THOMAS R., PEETHAMPARAN S., « Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag », *Cement and concrete composites*, vol. 55, 2015, p. 91-102.

[MAC 07] MACIEJAK O., AUBERT P., Mesure de dureté par nano-indentation, *Techniques de l'ingénieur*, 2007.

[MAZ 84] MAZARS J., Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1984.

[PIL 23] Pilling N.B., Bedworth R., « The Oxidation of Metals at High Temperatures », *J. Inst. Met*, vol. 29, 1923, p. 529-591.

[POU 66] POURBAIX M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, 1966.

[RIF 16] RIFAI F., DARQUENNES A., BENBOUDJEMA F., MUZEAU B., STEFAN L., « Study of shrinkage restraint effects at early-age in alkali-activated slag mortars », *Actes de 9th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete Structures*, Berkeley, mai 2016, DOI 10.21012/FC9.240

[SAN 12] SANT G., KUMAR A., PATAPY C., LESAOUT G., SCRIVENER K., « The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials », *Cement and concrete research*, vol. 42, 2012, p. 1447-1455.

[STE 15] STEFAN L., CHARTIER D., AVRIL D., SANCHEZ-CANET J., Conditioning by cementation of a nuclear waste comprising Mg alloy in metal form, *International PCT Patent Application published under number WO2015/193098 - AREVA NC*