



Valorisation de matières premières alternatives dans les matériaux pour la construction durable

Elodie Prud'Homme

► To cite this version:

Elodie Prud'Homme. Valorisation de matières premières alternatives dans les matériaux pour la construction durable. Matériaux. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; Université Lyon 1 - Claude Bernard, 2022. tel-03829130

HAL Id: tel-03829130

<https://hal.science/tel-03829130>

Submitted on 25 Oct 2022

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
et l'Université Claude Bernard LYON I

Valorisation de matières premières alternatives dans les matériaux pour la
construction durable

SPECIALITE :

Matériaux

par

Elodie PRUD'HOMME

Soutenue le 18 juillet 2022 devant la Commission d'examen

Luc COURARD	Professeur des Universités	Université de Liège, Belgique
Guillaume HABERT	Professeur des Universités	ETH Zurich, Suisse
Jean-Marc TULLIANI	Professeur des Universités	Politecnico di Torino, Italie
Sylvie ROSSIGNOL	Professeure des Universités	ENSCI-ENSIL, Limoges
Emmanuel FERRIER	Professeur des Universités	Université de Lyon 1
Jean-François GEORGIN	Professeur des Universités	INSA Lyon
Sylvain MEILLE	Professeur des Universités	INSA Lyon

Laboratoire MATEIS

* * * *

Table des matières

A.	Introduction générale	1
B.	Manuscrit Recherche.....	3
I.	Contexte environnemental.....	3
	I.1. Environnement et ressources	3
	I.2. La construction durable	6
	I.3. Les éco-matériaux.....	8
II.	Matières premières alternatives et réactivité	12
	II.1. Différentes sources de matières premières minérales alternatives	12
	II.2. Propriétés physiques et minéralogiques des ressources alternatives	20
	II.3. Réactivité des matières premières minérales alternatives.....	31
	II.4. Bilan.....	41
III.	Etude de la transition liquide / solide des liants minéraux.....	44
	III.1. Approche générale visuelle - Etude de faisabilité d'un liant	45
	III.2. Approche globale – Bilan hydrique	50
	III.3. Approche locale - Suivi in-situ	59
	III.4. Vers la modélisation	64
IV.	Application à la stabilisation de la terre	68
	IV.1. Approche générale de la construction en terre.....	68
	IV.2. La stabilisation de la terre.....	73
	IV.3. Vers l'échelle 1	87
V.	Conclusions et perspectives	88
VI.	Bibliographie	94
C.	Notice personnelle	106
I.	Curriculum Vitae	106
II.	Activité d'enseignement supérieur	107
	II.1. Récapitulatif des activités en tant que vacataire (2008-2012)	107
	II.2. Récapitulatif des activités en Master (2013-2016)	107
	II.3. Récapitulatif des activités au département GCU de l'INSA Lyon (depuis 2012)	107
	II.4. Responsabilités administratives et collectives en enseignement	108
	II.5. Charge de cours par année scolaire depuis 2015	109

III. Activités de recherche	110
III.1. Résumé de mes différentes activités de recherche antérieures	110
III.2. Encadrements.....	113
III.3. Diffusion, rayonnement et vulgarisation	117
III.4. Responsabilités scientifiques	119
III.5. Contrats industriels	120
D. Production Scientifique	122
I. Publications dans des journaux avec comité de lecture.....	122
I.1. Publications internationales	122
I.2. Publications internationales – Issues spéciales.....	124
I.3. Publications nationales	125
II. Chapitre de livre.....	125
III. Dépôt à l’Institut National de Propriété Industrielle (INPI).....	125
IV. Conférences.....	126
IV.1. Actes de Conférences	126
IV.2. Communications à des congrès internationaux	126
IV.3. Communications à des congrès nationaux.....	130

A. Introduction générale

Ma rencontre avec les matériaux de construction a débuté en 2005 à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles (ENSCI), tout d'abord avec les matériaux céramiques au sens large du terme puis, de fil en aiguille, mon parcours s'est orienté vers l'étude et le développement de matériaux pour le Génie Civil. Mon Master Recherche puis ma thèse sur les géopolymères ont constitué les premières briques. Après un post-doctorat en collaboration avec Saint-Gobain sur le développement de matériaux isolants à base de géopolymères et un autre post-doctorat en collaboration avec l'ANDRA et le CEA sur la synthèse de silicate de magnésium hydraté, j'ai obtenu mon poste de Maitres de Conférences à l'INSA Lyon en 2012 pour poursuivre ma recherche sur cette thématique. Ces différentes expériences m'ont donné l'opportunité d'étudier un large panel de matériaux différents, mais finalement très proches, et de les aborder selon différentes propriétés (développement de microstructure, mécanique, thermique, durabilité) et à différentes échelles. J'ai ainsi pu me confronter aux problèmes de formulations des matériaux et de recherche de nouvelles matières premières, mais aussi à la caractérisation microstructurale à court terme et à long terme, à l'évaluation des propriétés mécaniques et d'usage, à l'étude de la durabilité et plus récemment à la prise en compte de leurs impacts environnementaux. Au travers de ces différentes matières premières et de ces différents liants, j'ai ainsi eu la chance de pouvoir progressivement intégrer à ma recherche des notions et des valeurs écologiques qui me tiennent à cœur. C'est pourquoi, mes thématiques récemment développées concernent les matériaux à base de terre, les bétons de chanvres ou encore la valorisation de co-produits. Dix ans après ma soutenance de thèse, l'habilitation à diriger des recherches est ainsi l'occasion de faire un bilan et de poser des pistes de recherche pour l'avenir.

Mon manuscrit de recherche est composé de quatre parties principales qui reprennent la logique globale de mes activités à savoir la caractérisation des matières premières, l'évaluation de leur réactivité, l'étude des cinétiques réactionnelles menant au phénomène de consolidation dans des liants dit alternatifs et le changement d'échelle au travers l'utilisation de ces liants pour la stabilisation de la terre ou d'autres matières premières.

Après une introduction mettant en contexte ma thématique de recherche sur les liants minéraux pour l'écoconstruction face aux problèmes environnementaux, la première partie de ce manuscrit traitera de la diversité des matières premières alternatives pouvant être utilisées pour le développement de liants minéraux, tels que les argiles, les co-produits ou les déchets. De par la diversité de ces ressources minérales du point de vue chimique, microstructural et physique, cette partie mettra également en avant l'importance de l'étude du comportement réactif de ces matières premières dans un processus de valorisation, ainsi que les difficultés pouvant être rencontrées lors de leur caractérisation et de leur évaluation.

La seconde partie traitera de la structuration à jeune âge des matériaux et des différentes techniques permettant de suivre ce phénomène. Cette structuration peut être abordée d'un point de vue global, notamment au travers d'un bilan hydrique, ou d'un point de vue microstructural en s'intéressant au suivi de la formation de phases cristallines ou au développement de liaisons chimiques particulières. La complémentarité de différentes techniques de caractérisation permet ainsi d'identifier les cinétiques réactionnelles. Une fois caractérisés, les liants obtenus avec ces matières premières peuvent être utilisés pour le développement de matériaux de construction à base de terre en jouant le rôle stabilisant, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

Le troisième et dernier chapitre se focalisera donc sur la problématique de la construction en terre et sur la stabilisation de celle-ci par ajout de liant alternatifs, plus précisément par l'ajout de géopolymère ou de laitier activé, et considérera l'impact de la stabilisation sur les propriétés, notamment mécaniques, la durabilité et les impacts environnementaux de ce matériau.

Ce manuscrit se conclura par un bilan général de la démarche scientifique associée à cette thématique de recherche et par la présentation de mes perspectives de recherches dans les années à venir concernant l'ensemble des travaux et thématiques sur lesquelles je travaille aujourd'hui.

Enfin, comme le travail d'enseignant-chercheur ne se limite pas à la recherche, mais inclut également les vastes domaines de l'enseignement et de l'administration, mon manuscrit de recherche sera suivi d'un bilan de mes activités d'enseignements et des responsabilités aussi bien pédagogiques qu'administratives que j'ai pu prendre en charge depuis ma prise de fonction en 2012 à l'INSA Lyon.

B. Manuscrit Recherche

I. Contexte environnemental

Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de gaz à effet de serre dans les années 90, le développement de matériaux à faibles émissions de CO₂ durant leur synthèse est aujourd'hui un enjeu écologique et économique crucial afin de fournir une alternative aux matériaux conventionnels. Au-delà de la qualité des matériaux de construction utilisés, un autre enjeu de la construction durable est lié à la maîtrise des consommations d'énergie intrinsèques à l'utilisation de la construction sous sa forme d'habitat. Ces besoins énergétiques sont en très grande majorité liés au confort de l'occupant : chauffage, climatisation, ventilation. Il est donc fondamental, lors du développement de matériaux, de prendre en considération le caractère écologique des matières premières, la consommation d'énergie liée à la mise en œuvre et la capacité du matériau à rendre l'habitat confortable du fait de ses propriétés d'usage (résistance thermique, propriétés hygrothermiques, etc.). Dans ce contexte, le développement d'éco-matériaux est une voie en plein essor.

Un éco-matériau est un matériau de construction qui répond aux critères techniques habituellement exigés des matériaux de construction (performances techniques et fonctionnelles, qualités architecturales, durabilité), mais aussi à des critères environnementaux ou socio-environnementaux, tout au long de son cycle de vie. Autrement dit, son recyclage ou son élimination doit être envisagé dès sa conception. Le domaine des éco-matériaux est donc très vaste et inclut les produits fibreux (bois, chanvre, paille, etc.), les produits d'origine animale, tels que la laine, les matériaux issus du recyclage (ouate de cellulose, coton) ou encore les matières premières minérales. Ces dernières peuvent être naturelles, comme la terre, les argiles ou le gypse, ou d'origine industrielle, comme les co-produits (cendres volantes, laitier de haut fourneau) ou les déchets (mâchefers, boues de lavage), chacun pouvant être utilisé seul, en combinaison des autres ou en substitution d'autres éléments dans des matériaux existants.

Ce premier chapitre a donc pour objectif de mettre en contexte mon activité de recherche sur les éco-matériaux en présentant tout d'abord le contexte environnemental au sens large, puis en se recentrant sur les problématiques du domaine de la construction et enfin des matériaux.

I.1. Environnement et ressources

Notre planète fait aujourd'hui face aux températures les plus hautes jamais enregistrées depuis le début de l'ère industrielle, et la température moyenne de la surface de la terre est en constante augmentation. Cette augmentation des températures est due au phénomène de réchauffement climatique. Le réchauffement climatique est un phénomène physique conduisant à une augmentation de la température moyenne de la planète en raison de la présence de gaz à effet de serre (GES) dans les couches stratosphériques de notre planète. Ce réchauffement climatique

entraîne des modifications fortes du climat conduisant à des catastrophes naturelles de plus en plus nombreuses. Le premier gaz responsable de cet effet de serre supplémentaire est le dioxyde de carbone (CO₂). Ces émissions peuvent être d'origine naturelle ou d'origine anthropique.

Dans son rapport d'Août 2021, le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) démontre que l'activité humaine est responsable « *sans équivoque* » de ce réchauffement climatique « *entraînant des changements rapides dans l'atmosphère, les océans, la cryosphère et la biosphère* » [1]. L'augmentation de la température à la surface de la terre dépend donc de la trajectoire que prennent les émissions de CO₂ d'origine anthropique. Cinq scénarios sont envisagés, allant du plus optimiste (GES faibles et émissions de CO₂ proches de 0) aux plus pessimistes avec une trajectoire non modifiée (très fortes émissions de GES et émissions de CO₂ doublées d'ici à 2050). Dans ce dernier cas, la température de la surface de la terre pourrait augmenter de 3,3 à 5,7°C en 2100 par rapport aux températures de 1850-1900. Mais dans tous les cas, la température de la planète devrait augmenter de 1,5°C dès 2030, soit dix ans plus tôt que la précédente prévision du GIEC [2].

En 2019, les émissions anthropiques globales de GES¹ dans le monde, dont majoritairement le CO₂, ont été estimées à 42,2 Gt ± 3,3 Gt [3]. Dans le domaine des ressources naturelles, en 2017, l'extraction des matières premières de tout type et leur utilisation étaient liées à 30 Gt CO₂-eq et pourraient atteindre 50 Gt CO₂-eq en 2060, ce qui représenterait deux tiers des émissions totales en 2060. Ces émissions sont bien sûr liées à l'extraction et à l'utilisation de quantités très importantes de matières premières. En effet, les extractions de matières premières, incluant la biomasse, les énergies fossiles, les métaux et les non-métaux, s'élevaient à 89 Gt en 2017, dont 44 Gt pour les non-métaux, 22 Gt pour la biomasse, et les projections de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) estiment à 167 Gt cette consommation en 2060 si rien n'est mis en place en termes d'optimisation d'utilisation des ressources et d'économie circulaire [4]. L'extraction de matière première non-métallique passerait alors à 86 Gt.

En supplément des émissions de GES, ces extractions posent également la question de la gestion de la ressource naturelle. Les ressources naturelles sont les ressources nécessaires à la vie de l'homme et à ses activités économiques. Elles peuvent être réparties en deux groupes :

- Les **ressources naturelles renouvelables**, capable de se régénérer en permanence et qui peuvent donc être exploitées sans épuisement, tels que l'eau, les terres cultivables, les ressources biologiques (forêt, pâturage...) et les ressources génétiques (variétés de plantes, espèces d'animaux...). Ces ressources ne restent cependant renouvelables que tant que le taux de prélèvement est inférieur à la productivité disponible.
- Les **ressources naturelles non-renouvelables** qui proviennent de gisements formés au cours de l'histoire géologique de la Terre, constituant des stocks épuisables.

Longtemps, l'ensemble de ces ressources a semblé inépuisable, mais, la croissance démographique mondiale et les modes de vie d'une partie de la population ont fini par conduire à leur raréfaction, même de celles indispensables à la vie des populations.

¹ Cette valeur inclue les émissions liées aux combustibles fossiles et au changement d'affectation des sols. Les changements d'affectation des sols modifient les stocks de carbone contenus sur les sols. Il peut en résulter soit une émission de CO₂, soit une captation de CO₂.

Aujourd'hui, les ressources biologiques, réputées renouvelables, sont exploitées à des niveaux si importants qu'elles n'ont plus le temps de se régénérer. A titre d'exemples, l'eau et les sols ne peuvent plus être considérés comme renouvelables sachant que les disponibilités en eau sont déjà insuffisantes dans 55 pays en développement et que l'érosion des sols, en raison de mauvaises pratiques agricoles, de déforestation ou de surpâturage, risque d'induire une perte de 30% des surfaces agricoles d'ici 2050 [5]. Pour les matières premières minérales, les énergies fossiles, telles que le pétrole ou le gaz naturel, risquent un épuisement d'ici 2050 au rythme de consommation actuel. Plus proche du domaine de la construction, le sable et le gravier, aujourd'hui quasiment indissociables de la construction, sont les ressources naturelles les plus extraites dans le monde tous les ans avec 44 Gt extraites en 2017, ce qui est supérieur à ce que la planète peut produire en sable en une année. Et cette consommation pourrait être doublée d'ici à 2060 en raison de l'émergence économique de pays comme la Chine, l'Inde ou l'Indonésie [4, 6]. L'extraction de ces granulats, que cela soit sous forme roulée ou concassée, induit également des perturbations environnementales fortes telles que la destruction d'écosystèmes ou l'érosion côtière.

Cette situation a amené les scientifiques et les organisations internationales à promouvoir l'utilisation rationnelle et, donc, la conservation des ressources naturelles pour que l'humanité puisse connaître un développement durable. Dès 1980, l'UICN (Union Internationale pour la Conservation de la Nature) a proposé une « Stratégie mondiale de la conservation » visant le « *maintien de la capacité de la Terre à assurer aussi bien le développement durable de l'humanité que la pérennité de toute vie* » [7]. Cette stratégie fut suivie en 1987 par le rapport Brundtland qui reprend ces questions capitales en focalisant la réflexion sur les aspects économiques du problème et qui définit également la notion de développement durable [8]. Le troisième « Sommet de la Terre » à Rio de Janeiro en 1992 conduira à la signature de l'agenda 21 par 173 chefs d'Etat et à la définition du Développement Durable par les « Trois piliers » qui doivent être conciliés dans une perspective de développement durable : le progrès économique, la justice sociale et la préservation de l'environnement (Figure 1).

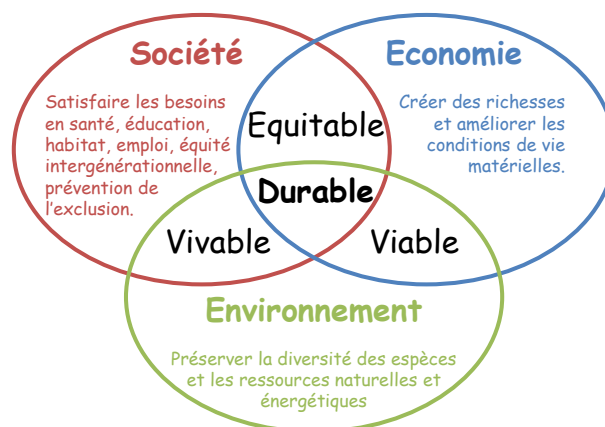


Figure 1. Les trois piliers du développement durable [8, 9].

En 1997, la troisième conférence des Nations Unies sur les changements climatiques à Kyoto conduit à l'établissement du « Protocole de Kyoto » visant à réduire entre 2008 et 2012 de 5,2 % les émissions de six GES par rapport au niveau de 1990. Finalement, une réduction de 4 % sera atteinte. Lors de la conférence de Paris en 2015, 195 Etats se sont engagés à limiter leurs émissions de GES dans le but de limiter le réchauffement climatique. L'accord prévoit de contenir d'ici à 2100 le réchauffement climatique « *nettement en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels* ».

et de poursuivre l'action menée pour limiter l'élévation des températures à 1,5 °C » [10]. L'objectif à long terme de l'accord est de parvenir rapidement à la neutralité climatique, correspondant à « un équilibre entre les émissions anthropiques par les sources, et les absorptions anthropiques par les puits de gaz à effet de serre » [11]. En 2020, l'Union Européenne s'est engagée à réduire d'au moins 55 % ses émissions de GES par rapport aux niveaux de 1990 d'ici 2030, avec pour objectif final d'atteindre la neutralité climatique d'ici 2050. Cette transition implique d'être socialement équilibré et équitable, de préserver la compétitivité de l'Europe et de mobiliser tous les secteurs de l'économie, dont bien sur celui de la construction [12].

I.2. La construction durable

Selon un rapport de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE ou International Energy Agency en anglais) [13], le secteur du bâtiment consomme plus de 32 % de la totalité de l'énergie produite mondialement, génère un tiers des émissions mondiales de gaz à effet de serre [14] et produit environ 136 millions de tonnes de déchets par an, dont la moitié peut être attribuée au secteur de la démolition [15, 16]. En France, selon le rapport grand public du Haut Conseil pour le Climat paru en juin 2021 [17], les émissions de dioxyde de carbone liées aux bâtiments représentent 17 % des émissions territoriales de la France en 2019, ce qui classe ce secteur à la quatrième place derrière les transports (31 %), l'industrie (19 %) et l'agriculture (19 %). Afin de respecter l'accord de Paris établi lors de la COP21 et de limiter l'augmentation de la température mondiale à 1,5°C selon les recommandations du GIEC, les émissions liées aux bâtiments doivent à tout prix être réduites de 80 à 90 % d'ici 2050. Pour cela, les nouvelles constructions auraient dû de ne plus utiliser d'énergie fossile et s'approcher du « zéro-énergie » en 2020 et la rénovation énergétique des bâtiments devraient être de 5 % par an dans tous les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) [18, 19]. Préconiser en 2018, ces recommandations ne sont aujourd'hui pas atteintes, avec, en France, un rythme des rénovations énergétiques efficaces (*i.e.* conduisant à un objectif Bâtiment Basse Consommation) inférieur à 1 % [20]. Leur mise en place pour lutter contre le changement climatique est bien sûr délicate et dépend des enjeux propres à chaque Etat et des moyens dont ils disposent [21].

Le domaine de la construction est également un grand consommateur de matières premières avec en premier lieu le sable et le gravier (roulés ou concassés) indispensables à l'élaboration du béton. En 2017, ils représentaient dans le monde 24 % des matières premières extraites [4]. Les autres matériaux utiles à la construction de bâtiments, d'infrastructures ou de routes (bitume, bois ...) font partis des 15 matériaux non-métalliques les plus extraits. En 2018 en France, l'extraction de sable et de gravier représentait 90 % des matières premières minérales extraite sur le territoire, soit 343 Mt [22].

Face à ces chiffres, il est indispensable que l'industrie du bâtiment évolue et contribue à la réduction des émissions de gaz à effet de serre à l'échelle mondiale grâce à l'utilisation de matériaux, de techniques de mise en œuvre, de conception et de création de villes respectueuses de l'environnement (faiblement consommatrices en énergie et faiblement émettrices de gaz à effet de serre durant tout leur cycle de vie), et s'oriente ainsi vers la construction durable.

Il n'existe pas de définition unique de la construction durable ou de l'éco-construction, et celle-ci peut varier d'une étude à l'autre et d'un pays à l'autre [23, 24, 25]. L'une des premières définitions de la construction durable a été donnée en 1994 par C.J. Kibert, qui définit la construction durable comme [26] :

« The creation and responsible management of a healthy built environment based on resource efficient and ecological principles »

En se basant sur la description de Du Plessis [27], l'Union Européenne définit aujourd'hui la construction durable comme [28] :

« L'application des principes de développement durable à la conception et à la construction de bâtiments, c'est-à-dire l'utilisation réduite de matériaux vierges, les économies d'énergie durant la construction et pendant l'utilisation, la réduction de la pollution et de la quantité de déchets produite, la prise en compte de l'ensemble du cycle de vie lors de la conception, de la construction et de tout le cycle d'utilisation du bâtiment, la mise à disposition de lieux sûrs, ainsi que des emplois de qualité sur le plan social dans le cadre de communautés durables. ».

La construction durable, en émergeant du discours sur le développement durable, repose donc sur ces mêmes principes incluant donc les trois dimensions de base : la société, l'environnement et l'économie tout au long du processus de construction et de vie du bâtiment [29]. Cela se traduit par une évolution des préoccupations principales initiales du domaine de la construction (performances, coûts, qualité) vers des préoccupations environnementales (épuiement des ressources naturelles, pollution environnementale, qualité sanitaire de l'environnement). La construction durable répond à ces critères grâce aux principes suivants :

- Minimiser la consommation de ressources,
- Maximiser la réutilisation des ressources,
- Utiliser des ressources renouvelables ou recyclables,
- Protéger l'environnement naturel,
- Créer un environnement sain et non toxique,
- Rechercher la qualité dans la création de l'environnement bâti.

En France, la prise en compte de ces différents aspects pour les bâtiments neufs sera appliquée au travers de la Réglementation Environnementale 2020 (RE 2020) [30]. Cette réglementation s'inscrit dans la continuité de la Réglementation Thermique 2012 [31], qui imposait déjà une efficacité énergétique minimale, une consommation conventionnelle maximale d'énergie primaire et un confort d'été dans les bâtiments non climatisés. Applicable à partir de janvier 2022 aux bâtiments neufs de type logements, bureaux et bâtiments d'enseignement, la RE 2020 poursuivra l'amélioration de la performance énergétique et du confort des bâtiments, tout en diminuant leur impact carbone. Cette réglementation s'articule autour de trois axes principaux [32] :

- Poursuivre l'amélioration de la performance énergétique et la baisse des consommations des bâtiments neufs, en allant au-delà de l'exigence de la RT 2012 et en insistant en particulier sur la performance de l'isolation quel que soit le mode de chauffage installé (indicateur de besoin bioclimatique, Bbio),
- Diminuer l'impact sur le climat des bâtiments neufs en prenant en compte l'ensemble des émissions du bâtiment sur son cycle de vie, de la phase de construction (matériaux,

équipements) à la fin de vie (déconstruction), en passant par la phase d'exploitation (consommation énergétique, eau, éclairage...), via une analyse du cycle de vie (ACV),

- Permettre aux occupants de vivre dans un lieu de vie et de travail adapté aux conditions climatiques futures en poursuivant l'objectif de confort en été.

Parmi toutes les évolutions ou nouveautés de la RE 2020 par rapport aux Réglementations Thermiques antérieures, la plus notable dans le cadre de ces travaux est la limitation des émissions de CO₂ liées à la phase de construction du bâtiment et donc la nécessité de recourir à de nouveaux matériaux de construction présentant de faibles impacts environnementaux et à de nouveaux procédés constructifs.

Il devient donc indispensable de pouvoir évaluer la qualité environnementale des bâtiments. La qualité d'un bâtiment est une notion multicritère, et l'aspect environnemental ne peut pas être considéré indépendamment des autres composantes de la qualité (technique, architecture, confort d'usage, aspect économique...). L'évaluation de cet aspect environnemental se fait par l'intermédiaire d'une Analyse du Cycle de Vie (ACV) du bâtiment. Cette méthode permet de faire un bilan environnemental multicritères et multi-étapes du bâtiment sur l'ensemble de son cycle de vie allant de l'étape de production à la fin de vie. Cette analyse est découpée en 5 modules : Production, Construction, Utilisation, Fin de vie et Potentiel de valorisation. Parmi ces étapes [33], les étapes de Production et de Construction représenteraient 60 % de l'empreinte carbone du bâtiment neuf [34], en faisant des phases cible pour la diminution de l'impact environnemental des constructions.

I.3. Les éco-matériaux

En 2015, les quantités de matières premières consommées en France par la production de bâtiments neufs sont estimées à 51 millions de tonnes, dont 43 millions de tonnes pour le secteur du logement [35]. Le béton, quant à lui, représente 85% des ressources consommées dans le secteur du bâtiment en France, contre seulement 6 % pour la terre cuite (briques, tuiles) et 2 % pour l'acier [35]. Du point de vue réchauffement climatique, la production de fer, d'acier et de ciment est associée à 44 % des émissions de carbone de l'industrie [36], la production de ciment représentant 4 à 6% des émissions de CO₂ mondiale [37, 38]. Ce fort impact environnemental vient de l'origine même du ciment, qui repose sur la décarbonatation de calcaire, et, de manière plus indirecte, de la combustion d'énergie fossile lors de la fabrication, des processus d'extraction et de préparation [39]. La construction durable passe donc obligatoirement par l'évolution des matériaux de construction en agissant sur les procédés de production, le recyclage, la substitution de certains matériaux ou matières premières, le développement de méthodes de construction innovantes, de procédés de désassemblage et de déconstruction ou encore l'utilisation de matériaux innovants et respectueux de l'environnement.

De nombreuses recherches ont porté sur la diminution de l'impact carbone associé au ciment en travaillant sur la substitution du clinker par des additions, telles que les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, les pouzzolanes, les fumées de silice, le métakaolin, les fillers siliceux ou calcaires, aboutissant ainsi à la fabrication de ciments de type CEM II, III, IV ou V définis selon la norme NF EN 197-1 [40]. Le taux de substitution pouvant aller jusqu'à 95 % dans le cas des CEM

III/C à base de laitier de haut fourneau, ce qui abaisse drastiquement l'impact carbone du ciment, passant de 815 kg de CO₂ par tonne pour le CEM I à 45 kg de CO₂ pour le CEM III/C. Cette dernière valeur est cependant à modérer car elle tient principalement au fait que le laitier de haut fourneau n'est pas ou peu associé aux impacts environnementaux de la fabrication de la fonte dont il est issu.

Une autre possibilité est le développement de liants à faible impact environnemental en remplacement complet du ciment. Ces éco-matériaux minéraux s'intègrent dans une démarche d'éco-conception, c'est-à-dire que les aspects environnementaux sont pris en considération dès leur conception et leur développement, avec pour objectif la réduction des impacts environnementaux négatifs tout au long de leur cycle de vie. Cette approche dès l'amont d'un processus de conception a pour objectif de trouver le meilleur équilibre entre les exigences environnementales, sociales et techniques [41]. Dans cette démarche, l'ACV est un outil indispensable permettant d'avoir une évaluation globale et multicritères des impacts environnementaux et de quantifier les effets des liants sur l'environnement tout au long de leur vie. Les catégories d'impacts environnementaux pouvant être calculés grâce à une ACV sont nombreuses, mais onze catégories principales sont généralement retenues pour un matériau de construction (Tableau 1), le potentiel de réchauffement climatique étant généralement le premier critère mis en avant [42].

Tableau 1. Catégories d'impacts environnementaux et leurs unités prises en compte par la méthode CML-IA [42].

Environmental indicators	Unit
Abiotic Depletion	kg Sb eq
Abiotic Depletion (fossil fuels)	MJ
Global Warming Potential (GWP 100a)	kg CO ₂ eq
Ozone Layer Depletion	kg CFC-11 eq
Human Toxicity	kg 1,4-DB eq
Fresh Water Aquatic Ecotoxicity	kg 1,4-DB eq
Marine Aquatic Ecotoxicity	kg 1,4-DB eq
Terrestrial Ecotoxicity	kg 1,4-DB eq
Photochemical Oxidation	kg C ₂ H ₄ eq
Acidification	kg SO ₂ eq
Eutrophication	kg (PO ₄) ³⁻ eq

Les liants minéraux alternatifs sont généralement à base d'argiles calcinées, de sous-produits industriels ou encore de déchets, auxquels de faibles impacts environnementaux sont associés par rapport au clinker. Contrairement au ciment qui a la capacité de conduire à la formation d'un liant par réaction chimique avec l'eau, ces nouvelles matières premières ont généralement besoin d'activateur afin de provoquer une réaction chimique, qui pourra être de type hydraulique, pouzzolanique ou géopolymérique (voir §II.3). Souvent de nature calcique, sulfatique ou alcalin, l'identification et la quantification des impacts environnementaux de ces différents activateurs, en complément des performances mécaniques des matériaux fabriqués, permet de positionner les liants obtenus dans une démarche d'éco-conception.

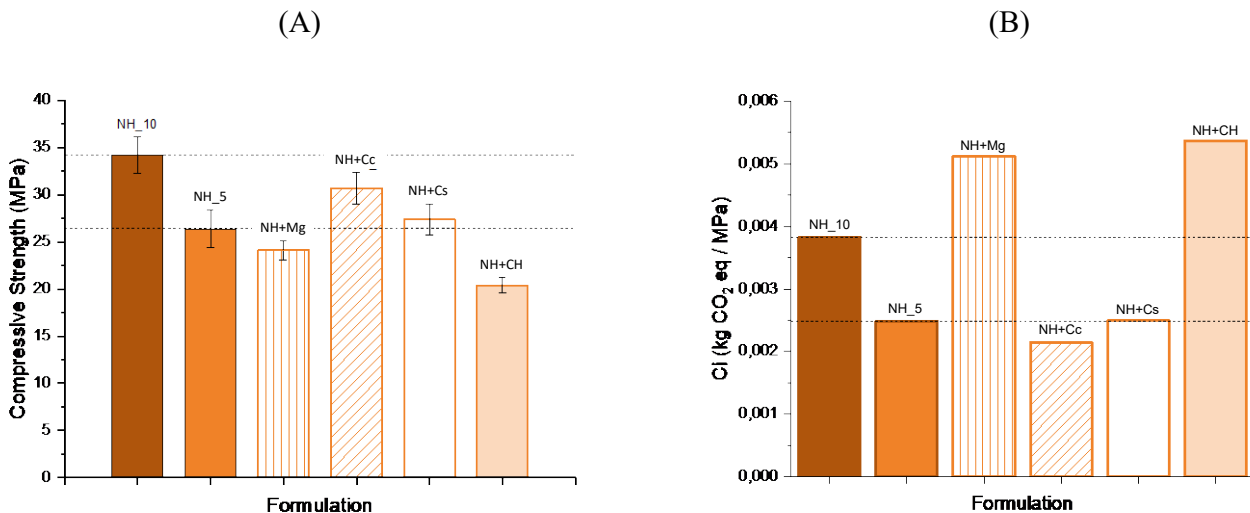


Figure 2. (A) Résistance mécanique à 28 j d'échantillons de laitier activé par de l'hydroxyde de sodium (NH) et des mélanges hydroxyde de sodium et oxyde de magnésium (NH+Mg), carbonate de calcium (NH+Cc), sulfate de calcium (NH+Cs) ou hydroxyde de calcium (NH+CH) et (B) indicateur d'intensité du potentiel de réchauffement climatique (C_i)² pour ces mêmes formulations. Ces valeurs sont données pour l'activation de 1 kg de laitier [43].

Par exemple, le laitier présente des propriétés hydrauliques latentes qui peuvent être accélérées par l'intermédiaire d'ajout de différents types [43]. La Figure 2 (A) présente les résistances mécaniques en compression de laitier activé par différents activateurs. Afin d'obtenir une performance mécanique de l'ordre de 30 MPa, une activation à base d'hydroxyde de sodium ou d'un mélange hydroxyde de sodium / carbonate de sodium est la plus pertinente. La Figure 2 (B) présente les résultats en termes d'indicateur de potentiel de réchauffement climatique (C_i) de l'ACV menée sur ces échantillons de pâte pure. Le calcul des impacts va de l'extraction des matières premières jusqu'à la sortie de l'usine [44], et ne prend en considération que la quantité d'activateur ou de combinaisons d'activateur nécessaire pour activer 1 kg de laitier. L'unité fonctionnelle considérée est la performance mécanique, les impacts environnementaux sont donc ramenés à la résistance en compression du matériau [43]. L'utilisation des indicateurs d'impact permet ainsi de rapidement comparer les solutions d'un point de vue environnemental vis-à-vis d'une fonction. Dans le cas présent, cela révèle tout l'intérêt de travailler avec un mélange hydroxyde de sodium/carbonate de sodium par rapport à de l'hydroxyde de sodium seul pour des résistances mécaniques équivalentes. Les résultats présentés ici se focalisent sur le potentiel de réchauffement climatique, mais l'impact environnemental global des formulations peut être estimé de la même manière pour les différents indicateurs d'impacts (Tableau 1) permettant ainsi la réalisation d'analyses multicritères [43]. Ces résultats doivent cependant toujours être considérés prudemment. En effet, la réalisation d'une analyse de cycle de vie repose sur l'utilisation de base de données, dont les méthodes de construction et la qualité sont assez variables, même s'il existe aujourd'hui un format standard (Spold) conforme aux spécifications de la norme ISO 14048 [45]. A cela s'ajoute les différentes méthodes d'allocation de l'impact environnemental, qui sont utilisées pour répartir les impacts entre

² Les indicateurs de performance environnementale permettent d'exprimer la valeur d'un facteur d'impact par unité fonctionnelle, qui est ici relative à la performance mécanique. Dans les cas du potentiel de réchauffement climatique, l'indicateur d'intensité de CO₂, C_i , s'expriment par le ratio entre le Potentiel de Réchauffement Climatique (kg CO₂-eq) et la résistance en compression (MPa).

le produit et les coproduits, ainsi que l'utilisation d'hypothèses et de scénarii propres à chaque produit et pays. Ainsi les impacts environnementaux de matières premières dépendent des processus industriels desquels elles sont issues [46] et des mix énergétiques des pays de production [47].

Dans cette démarche d'éco-conception, il apparaît évident que tout élément de la formulation doit avoir un rôle clairement établi et être introduit dans une proportion optimale afin de permettre l'activation sans induire un impact environnemental superflu.

Dans le cas des liants minéraux, ce bilan environnemental soulève trois points principaux qui seront développés dans les trois prochains chapitres :

- *Il pose tout d'abord la question de la ressource. En effet, entre épuisement des ressources naturelles et utilisation de matières premières à fort impact environnemental, quelles nouvelles sources de matières premières peuvent être utilisées de manière viable pour développer des alternatives aux liants actuels ?*
- *Cela pose également la question des mécanismes de durcissement et de leur cinétique. L'hétérogénéité de ces nouvelles ressources rend indispensable la compréhension de leurs mécanismes de durcissement afin de développer des systèmes robustes aux variations. Comment caractériser et évaluer ces mécanismes, qui se déroulent à jeune âge, de manière à avoir le meilleur contrôle du matériau final ?*
- *Enfin, dans un contexte de construction locale et de limitation des consommations en matières premières, la construction en terre est une alternative au béton de ciment de plus en plus étudiée, mais pose la question de la stabilisation afin de garantir ses propriétés. Principalement stabilisée au ciment, une alternative pourrait être d'utiliser des liants à faible impact, tels que les liants minéraux développés précédemment ou des liants organiques. Quel est alors l'effet de ces liants sur la terre ? Ces matériaux sont-ils viables d'un point de vue environnemental ?*

II. Matières premières alternatives et réactivité

Le développement de liants minéraux entrant dans le cadre d'une construction plus respectueuse de l'environnement pose en premier lieu la question de la recherche d'une ressource alternative aux matières premières impactantes utilisées classiquement. En effet, la recherche de faibles impacts environnementaux conduit généralement à l'utilisation de ressources faiblement manufacturées et locales, de co-produits, de sous-produits ou de déchets de l'industrie qui sont encore trop peu employés de nos jours et dont les caractéristiques et propriétés applicatives sont peu ou pas connues. Contrairement aux matières premières pures, ces matières premières peuvent présenter des fortes variabilités de propriétés liées au site d'origine ou au procédé de production industrielle. Cette particularité est critique car elle requiert une grande adaptabilité ou une grande robustesse des formulations nécessitant également une très bonne identification des potentiels de réactivité des matières premières afin d'identifier les points clefs des réactions et de maximiser leur potentiel d'utilisation.

Cette partie s'attachera donc à décrire, de manière non-exhaustive, des matières premières naturelles, des sous-produits ou des déchets industriels pouvant être identifiés comme ressources dans le développement de liants minéraux à faible impact. Les ressources présentées sont des ressources sur lesquelles j'ai pu mener des activités de recherche. Après avoir contextualisé et décrit l'origine de certaines ressources, la diversité de leur composition chimique et microstructurale sera mise en avant. Une attention particulière sera portée à leur réactivité et leurs possibilités d'utilisation ou de valorisation dans des liants minéraux pour la construction.

II.1. Différentes sources de matières premières minérales alternatives

Un liant est un produit conduisant à l'agglomération de particules solides sous forme de poudre ou de granulats. Dans les liants minéraux, cette phase peut être formée à partir de diverses matières premières qui peuvent être réparties en catégories selon différents critères. Dans cette étude, trois catégories sont proposées :

- **Les matières premières de synthèse** : les liants minéraux les plus utilisés dans le domaine de la construction sont des matières premières de synthèse. Cette catégorie regroupe toutes les matières premières qui nécessitent un processus manufacturé, généralement un traitement thermique à plus ou moins haute température, tels que :

- les ciments, dont la fabrication s'effectue en moyenne à 1450°C, afin d'obtenir la deshydroxylation des argiles, la décarbonatation du calcaire, puis le frittage des différents éléments conduisant à la formation des phases réactives du clinker par frittage [48]. Le mélange obtenu est ensuite refroidi, broyé et additivé,

- la chaux, dont la décarbonatation aura lieu par traitement thermique aux environs de 900°C, et qui sera ensuite éteinte par ajout d'eau [49],

- les métakaolins (argiles calcinées), dont la température de fabrication aux environs de 750°C assure la deshydroxylation de la kaolinite et donc la transformation d'une phase cristalline

en une matière première amorphe réactive [50]. Ceux-ci seront utilisés en combinaison de ciment, de chaux ou de solution alcaline dans les liants minéraux afin de conduire à l'obtention de réactions pouzzolaniques ou de réactions de géopolymérisation,

- le plâtre, sulfate de calcium hémihydrate, qui est obtenu par traitement thermique du gypse à température beaucoup plus faible, entre 115°C et 140°C et en autoclave ou non pour former du plâtre alpha ou bêta respectivement [51]. Après cuisson, le plâtre subit une étape de broyage pour le réduire à une taille de l'ordre de la centaine de micron, puis il est adjuvanté afin de régler ses propriétés rhéologiques.

- **Les matières premières naturelles** : D'un autre côté, les matières premières naturelles sont celles qui ne nécessiteront pas ou peu de traitement en dehors d'un procédé d'extraction. C'est par exemple le cas des argiles, présentes naturellement dans une grande majorité des sols et qui constitueront le liant du matériau terre [52], ou encore de l'anhydrite, sulfate de calcium anhydre, dont la France est particulièrement riche [53] et qui sont entre autres utilisées dans le développement d'éléments fins tel que les chapes [54]. En fonction des sols et des gisements, leur utilisation pourra se faire plus ou moins directement, et pourra nécessiter des traitements de criblage, de séchage ou encore de broyage.

- **Les produits annexes issus d'un procédé de fabrication industriel** : La production de produits dits principaux entraîne la création de matières secondaires [55], appelées coproduits, sous-produits ou déchets selon leur statut réglementaire ou le vocabulaire employé par les filières. Ce statut ne dépend pas de la qualité intrinsèque des matières secondaires mais plutôt du contexte économique et socio-environnemental du moment. Les volumes de ces produits annexes dans le monde, qu'ils soient ménagés ou industriels, sont en croissance exponentielle depuis des années. Leur valorisation devient un enjeu écologique, bien sûr, mais économique également car tous produits annexes non valorisés est un déchet qu'il faudra stocker ou évacuer en décharge, engendrant des coûts importants pour les industriels. Ces produits annexes peuvent être séparés en trois catégories dont les frontières sont donc fines [56] :

- **Le co-produit** est une matière intentionnelle et inévitable, créée au cours du processus de fabrication simultanément au produit principal. Il est apte à être utilisé directement pour un usage particulier et doit répondre, tout comme le produit principal, à des spécifications de caractéristiques.
- **Le sous-produit** est un produit résidu apparaissant durant la fabrication ou la distribution d'un produit fini. Il est non intentionnel et peut être utilisé directement ou bien constituer un ingrédient d'un autre processus de production pour la fabrication d'un autre produit fini.
- **Le déchet** correspond avant tout à une matière dont le producteur industriel cherche à se défaire ou qu'il souhaite éliminer (mise en décharge, incinération, retour au sol, etc...). Aucun processus de valorisation ne lui est attribué.

Certaines de ces matières secondaires ont des usages spécifiques engendrant des gains économiques, environnementaux ou sociaux. Ces avantages potentiels sont à mettre en lien avec le principe d'efficacité des ressources, basé sur l'utilisation de manière durable des ressources et leur réutilisation, constituant ainsi l'un des principes fondateurs de l'économie circulaire [57]. Les matières n'ayant pas encore d'usage défini sont actuellement éliminées en tant que déchets [58] et constituent un potentiel pour de futurs débouchés. Parmi ces produits annexes, les laitiers, les cendres volantes ou encore les fumées de silices sont des sous-produits tenant déjà une forte place

dans le domaine des liants minéraux, puisqu'ils sont combinés en tant qu'addition au clinker dans les ciments autre que le CEM I [40]. Mais d'autres sources, tels que les cendres de balles de riz, les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, les gypses résiduels, présentent de fort potentiels de valorisation dans les matériaux de construction.

Dans la suite de cette étude, une attention particulière sera portée aux matières premières argileuses, ainsi qu'aux sous-produits et déchets industriels. En effet, les « produits de synthèse » sont fabriqués dans l'objectif d'obtenir un liant et sont donc très bien caractérisés par les fournisseurs et présentent une grande régularité de composition chimique et minéralogique. Ils ne seront donc pas abordés dans ce manuscrit de manière plus détaillée.

II.1.a. Les matières premières argileuses

L'argile est issue de roches argileuses, qui représentent 80% des roches sédimentaires, souvent meubles (glaise) et composées principalement de silicium et d'aluminium [59]. Les plus communes sont les argiles plastiques du groupe des phyllosilicates. Ces phyllosilicates, plus ou moins hydratés, sont structuralement constitués d'un empilement de tétraèdres de silicium et d'octaèdres d'aluminium sous forme de feuillets ou de fibres. Il en existe trois catégories, dont la différenciation s'effectue principalement par l'organisation des couches d'octaèdres d'aluminium et de tétraèdres de silicium et par la taille du feuillet. D'un point de vue minéral, les argiles³ sont des minéraux silicatés dont la dimension est inférieure à 2 µm [60]. Dans les sols argileux, les minéraux les plus communs sont des phyllosilicates de type kaolinite, illite ou encore smectite. Ces argiles se retrouvent souvent combinées et en présence d'autres éléments, tels que les tectosilicates (quartz, feldspaths), les carbonates, les oxydes métalliques...

Ces sols argileux sont une source importante de matières premières qui peut être trouvée naturellement sous la forme de gisements ou de manière indirecte dans les terres d'excavation ou en tant que déchets de carrières, qui représentent aujourd'hui des volumes de plus en plus importants.

Les terres excavées ne seront pas traitées dans la suite de ce manuscrit, mais il est important de noter que leur valorisation est un enjeu économique et environnemental fort. Le volume global de déblais généré par l'ensemble des constructions du Grand Paris d'ici 2030 pour les vingt ans à venir a été estimé à 400 millions de tonnes [61]. Du fait de leurs caractéristiques naturelles, voire de pollutions, les terres excavées lors de travaux sont, dans la majorité des cas, évacuées vers des installations de stockage de déchets non dangereux et ne sont donc pas ou peu valorisées [62]. Des projets, tel que le projet Cycle Terre [61], se positionnent en alternative et proposent de produire des matériaux de construction en terre crue à partir des terres excavées.

³ La classification des argiles établie par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les données structurales et différencie trois grandes familles, à savoir les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux, et les minéraux interstratifiés

Les sols argileux [63]

Le sol du Burkina Faso est un très bon exemple de cette diversité géologique des sols à une échelle relativement locale. Ce pays dispose en effet d'un très grand potentiel en matière de terres latéritiques et de terres argileuses. Ces dernières pourraient être utilisées pour la fabrication de liant géopolymère. Dans la thèse d'O. Sore [63], six carrières argileuses ont été choisies pour leur richesse en kaolinite, d'après les informations recueillies au Bureau des Mines et de la Géologie du Burkina (BUMIGEB). Ces carrières présentent également l'avantage de se situer dans un rayon de 230 km autour de Ouagadougou et restent donc assez proches de la capitale du Burkina Faso. Ces carrières sont réparties dans trois régions du pays, comme référencé Figure 3 (A).

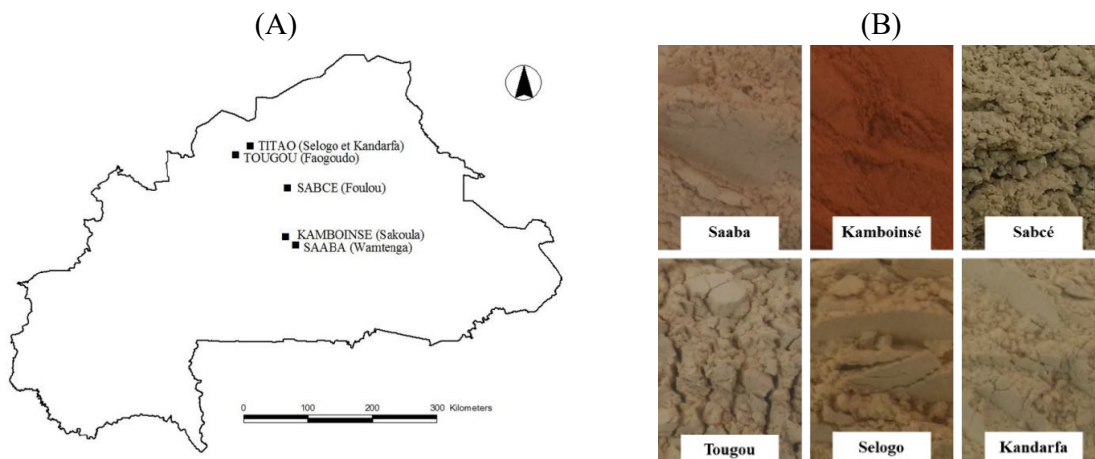


Figure 3. (A) Localisation des sites de carrières argileuses utilisées et (B) Echantillons d'argiles brutes non calcinées et calcinées en fonction du site de prélèvement [63].

En fonction des sites de prélèvements, les propriétés de ces sols argileux seront très différentes et leur potentiel de valorisation en sera tout autant impacté. Bien que simple, l'observation visuelle de ces ressources met déjà en avant des différences de couleurs, traduisant directement des différences de composition. Par exemple, la couleur rouge de la terre de Kamboinsé met directement en évidence la présence d'oxyde de fer III (Fe_2O_3) (Figure 3 (B)).

Ces sols argileux peuvent être une ressource pour la construction en terre mais ils peuvent aussi être transformés par traitements thermiques pour être intégrés dans des liants cimentaires ou géopolymères sous la forme de métakaolin, ce dernier pouvant présenter une forte capacité de réaction en présence de chaux (réaction pouzzolanique) ou de solution alcaline (réaction de géopolymérisation).

Les rebuts de carrière [64]

La production de granulat à partir de roches massives en carrières ou dans des sites alluvionnaires meubles exploités à sec ou en milieu aquatique nécessite plusieurs étapes (extraction, traitement, criblage, broyage, ...), dont une étape de lavage permettant d'éliminer les éléments de pollution, les fines et les argiles. Les Carrières du Boulonnais, situées dans le Nord de la France (Leulinghen-Bernes, France) produisent des granulats de différentes tailles pour les bétons de ciment. A l'issue du processus de lavage, les particules fines argilo-calcaires (FAC) qui gêneraient la mise en œuvre du béton, sont récupérées sous la forme de boues de lavage et stockées en bordure de carrière. Ces boues représentent 8 millions de tonnes de fines argilo-calcaires actuellement inutilisées [65]. Ce

co-produit constitue donc une importante ressource minérale à valoriser. En dehors de l'aspect co-produits, ces FAC sont particulièrement intéressantes car elles présentent une composition minéralogique relativement simple et stable dans le temps. C'est pourquoi elles peuvent être utilisées comme matériaux modèle pour l'étude des terres.

II.1.b. Les sous-produits / co-produits / déchets industriels

L'utilisation de sous-produits industriels est une pratique assez courante dans les matériaux de construction car leur composition chimique et minéralogique de base présente souvent une stabilité leur permettant d'être facilement incorporés en substitution d'un ou plusieurs éléments. Parmi les sous-produits valorisés, les cendres volantes, les fumées de silice et les laitiers de haut fourneau sont les plus courants. Mais d'autres types de sous-produits ou de déchets, tels que les cendres sous chaudières, les mâchefers d'incinération des ordures ménagères (MIOM) et les produits de démolitions, peuvent également être valorisés dans les matériaux de construction.

Le laitier de haut fourneau [66, 67]

Le laitier est un coproduit de l'industrie sidérurgique obtenu lors de la production, sous forme liquide, de fonte ou d'acier. Deux grandes familles de laitiers sont distinguées : le laitier de haut fourneau, co-produit de la fonte, et le laitier d'aciérie, co-produit de l'acier. Ce dernier a une utilisation encore très limitée du fait de la très grande variabilité de composition et de propriétés d'une production à l'autre. Issu de la fabrication de la fonte en haut fourneau, le laitier de haut-fourneau ne présente pas cette variabilité car la production de la fonte ne comprend que peu d'additifs et dans des proportions quasi-constantes. Il correspond à la gangue du minerai de fer, cendres de coques/charbon et fluidifiants. Ce laitier est isolé de la fonte liquide où il flotte par différence de masse volumique. Il est refroidi lentement pour obtenir du laitier cristallisé ou brutalement pour obtenir du laitier amorphe, qui sera réactif en présence d'eau contrairement au laitier cristallisé. Sous forme cristallisée, il sera principalement utilisé comme granulats pour couches de chaussées, dans les graves-laitiers ou pour la fabrication de produits de construction. Sous sa forme amorphe, de par sa composition chimique assez proche du ciment, il pourra être utilisé dans la fabrication de ciments et de liants hydrauliques routier, et comme addition dans la fabrication des ciments. En effet, en raison de sa structure amorphe et de sa composition chimique riche en oxyde de calcium, d'aluminium, de silicium et de magnésium, il présente des propriétés hydrauliques latentes. Cette propriété a été mise en évidence dès 1862 par Langen et le premier brevet de ciment de laitier a été posé par Passow en 1902 [68].

En France, environ 3 millions de tonnes de laitier de haut fourneau sont produites chaque année [69], dont 65 % sont utilisés pour la fabrication de ciment (Figure 4). Les consommations actuelles sont supérieures à la production de laitier, avec par exemple en 2019, 3864 kt de laitier consommé pour 3002 kt de produites, la différence étant puisée dans les stocks qui sont aujourd'hui estimés à 20680 kt en France. Les quantités disponibles devraient donc progressivement décroître d'année en année et reste un point de vigilance quant au développement de matériaux à base de cette ressource.

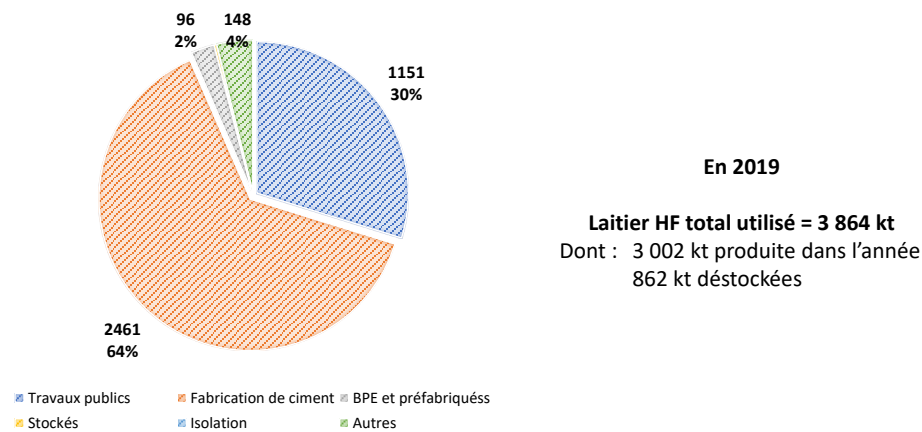


Figure 4. Répartition de l'utilisation des laitiers de haut fourneau produits en 2019 en France (unité kt) [69].

Les cendres volantes [70]

Les cendres volantes sont les particules non-combustibles entraînées par les fumées lors de la combustion du charbon pulvérisé dans les chaudières des centrales thermiques. Pour réduire la pollution atmosphérique et respecter la législation en vigueur, ces cendres volantes sont extraites des gaz rejetés dans l'air à l'aide de précipitateurs électrostatiques ou de filtres avant d'atteindre les cheminées [71]. Elles sont généralement utilisées pour la finesse de leurs particules qui sont typiquement inférieures à 45 μm [72] et constituées principalement de particules vitreuses sphériques composées de dioxyde de silicium (SiO_2) et d'aluminium (Al_2O_3), ce qui leur procure une bonne réactivité en milieu basique. Il existe trois classes de cendres volantes :

- les cendres volantes de classe C, qui proviennent du lignite et sont riches en CaO ;
- les cendres volantes de classe F, qui sont pauvres en CaO et proviennent de la combustion de la houille. Elles sont les plus utilisées pour l'élaboration des géopolymères compte tenu de leur faible teneur en calcium [73, 74] ;
- les cendres volantes de classe N, qui sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques dont la somme des oxydes de silicium, aluminium et de fer est supérieure à 70 % et le taux de SO_3 est inférieur à 4 % [75].

Les volumes de cendres générées par les centrales thermiques sont très importants dans certaines parties du monde. En raison de l'important parc nucléaire français, la nombre de centrales thermiques et donc la quantité de cendres volantes est assez réduite en France et s'élevait aux environs de 400 kt en 2018 [76]. Aux Etats-Unis, l'enjeu de la valorisation des cendres est d'une autre dimension. En 2005, 70 Mt de cendres volantes ont été récupérées aux Etats-Unis, ces volumes connaissent cependant une diminution importante avec moins de 30 Mt en 2020 [77]. Mais cela n'est encore rien comparé à l'Inde, dont la production de cendres s'élevait à 217 Mt en 2018-2019, et 225 Mt sont attendues en 2020 [78]. Ces volumes importants sont dus à l'utilisation massive de centrales thermiques au charbon pour la production d'électricité. En Inde, afin de valoriser ces cendres et d'en limiter le stockage, la réglementation impose l'utilisation de cendres volantes dans les produits de construction dès lors qu'une centrale thermique se situe à moins de 100 km, ce qui concerne au final la totalité du pays [79, 80].

Les cendres de balles de riz [63]

Les cendres de balles de riz proviennent de la calcination de la balle de riz émanant du décortilage des rizeries. Au cours de la calcination, la plupart des composants disparaissent lentement et il ne restera majoritairement que les silicates amorphes. Les caractéristiques des cendres sont dépendantes de la composition de la balle de riz, de la température et du temps de calcination. La température de calcination pour obtenir une cendre pouzzolanique réactive ne doit pas excéder 600 °C [81] au risque de provoquer la formation de silice cristallisée moins réactive. Un échantillon de cendre contient en moyenne 90 % de silice et d'autres composés en plus faibles quantités telles que le K_2O et le CaO . En raison de son déficit en alumine, il est quasiment impossible que la cendre de balles de riz soit à elle seule un précurseur de géopolymère. Elle est généralement complétée par une source d'aluminosilicates ayant une teneur importante en alumine, avant d'être activée par la solution alcaline [82, 83, 84].

Poudres de granite [85]

Le granite est l'un des matériaux le plus répandu sur la croûte terrestre [86]. Il est souvent utilisé comme granulat dans la production de béton et la construction de routes ou directement sous la forme de bloc de construction. Au Burkina Faso, il existe plus de 500 carrières de granite à travers le pays et la plupart du granite produit est utilisé comme agrégat dans la construction de routes, de bâtiments et d'autres types de construction [87]. Cependant, les carrières de granite génèrent beaucoup de poussière de granite, qui ne sont pas biodégradables, ce qui cause beaucoup de problèmes environnementaux et qu'il est donc très important de recycler [91, 88].

De nombreux chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser la poussière de granite en complément ou en remplacement du sable naturel pour la production de béton [89, 90, 91]. Certaines études l'ont étudié pour la production de ciment, mais ont mis en avant l'inertie chimique de la poussière de granite. Très peu d'auteurs ont discuté de son utilisation comme charge [92]. Cette inertie est bien sur un frein pour son utilisation en tant que matière première active, mais une utilisation en tant que filler complémentaire dans le squelette granulaire n'est pas à mettre de côté.

Les résidus de bauxite [93]

La fabrication d'alumine s'opère à partir de la bauxite, roche sédimentaire renfermant naturellement de l'alumine. Le procédé « Bayer » consiste à attaquer avec une solution basique et à haute température, cette bauxite finement broyée, pour en extraire l'alumine qui est ensuite précipitée sous forme hydratée. Ce procédé génère des résidus, qui sont lavés à grande eau afin d'être débarrassés de la soude dont ils sont imprégnés, et qui sont communément appelé « boues rouges ». Ces boues sont ensuite traitées à terre dans un filtre-pressé, permettant de les déshydrater par pressage mécanique. Le résidu sec peut être stocké ou valorisé sous la forme de Bauxaline®. Ces résidus sont produits en continu depuis la création de l'alumine/aluminium à la fin de XIX^{ème} siècle. L'inventaire mondial des résidus de bauxite a atteint environ 2,7 milliards de tonnes en 2007 et augmente tous les ans de 120 millions de tonnes. Ces résidus sont majoritairement stockés à terre, ce qui est par exemple le cas en France à l'usine Altéo de Gardanne, ou en partie rejetés en mer. Cette forte production de résidus occasionne donc des problèmes de gestion environnementale. Ce

constat souligne l'urgence de développer et mettre en œuvre des moyens améliorés de stockage et d'assainissement et de poursuivre la recherche de solution de valorisation en grand volume de ces résidus. Bien que pouvant présenter une activité réactionnelle dans les ciments une fois calcinés [93], l'utilisation de ces résidus comme addition dans les bétons est compliquée, la fabrication des bétons étant régie par la norme NF EN 206 [94] et les additions pouvant entrer dans la composition des bétons étant normalisées. Une voie d'utilisation plus facile en termes de réglementation et consommatrice de tonnages importants pourrait être de les incorporer dans des compositions de liants routiers.

Et encore bien d'autres matières premières

Bien que nombreuses et présentant des variétés importantes au sein d'un même groupe, les matières premières énoncées précédemment offrent un aperçu encore restreint par rapport à la diversité des matières premières valorisables qui sont actuellement disponibles. C'est pourquoi, il serait compliqué de clôturer cette partie sans citer d'autres exemples, tels que le phosphogypse, fluorogypse, borogypse, le titanogypse ou encore le désulfogypse qui sont respectivement les sous-produits des industries chimiques de la production d'acide phosphorique, d'acide fluorhydrique, d'acide borique, d'extraction du titane ou de la neutralisation de gaz contenant du SO_2 et du SO_3 ou des solutions de H_2SO_4 . Ils offrent un potentiel de valorisation important sous la forme de gypse ou encore d'anhydrite pour des applications en tant que plâtre, dans les bétons légers, en techniques routières [95] ou encore dans des chapes [96]. La production totale de ces gypses synthétiques s'élevait à environ 400 millions de tonnes en 2018, dont 241 millions de tonnes pour le phosphogypse et 139 pour le désulfogypse [97].

Les mâchefers, et plus particulièrement les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM), ont également un fort potentiel de valorisation dans les matériaux de construction. Bien qu'ayant vu leur composition largement évoluer ces dernières années en raison des évolutions en matière de gestion des ordures ménagères, ces déchets calcinés pourraient être utilisés sous la forme de granulats, ou encore comme agent porogène en raison de la présence de métaux réactifs en milieu alcalin. Dans le cas des MIOM, leur valorisation dans les ciments possède un double intérêt puisqu'elle permet de valoriser un déchet et d'éviter l'utilisation d'autres ressources, mais la matrice cimentaire permet également un inertage des métaux lourds pouvant être contenus dans les MIOM [98].

L'ensemble de ces matières premières proviennent d'horizons très différents, ce qui se traduira par des différences significatives en termes de caractéristiques physiques, de composition chimique et de minéralogie.

II.2. Propriétés physiques et minéralogiques des ressources alternatives

II.2.a. Caractéristiques physiques

L'ensemble des matières premières présentées sont des matériaux granulaires qui peuvent donc être caractérisés en termes de morphologie, de granulométrie, de masse volumique ou encore de surface spécifique. Les différences d'origine, de procédés de fabrication ou d'extraction de ces ressources vont impacter leurs caractéristiques physiques.

Le Tableau 2 présente les différentes caractéristiques physiques mesurées sur seize ressources différentes (10 sols argileux, 4 sous-produits et 2 déchets). Trois catégories se distinguent en termes de masse volumique. D'un côté les matières premières de type sol présentent une masse volumique moyenne de $2,67 \text{ g.cm}^{-3}$. Les cendres (volantes ou de balles de riz) ont des masses volumiques plus faibles avec une moyenne de $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui peut s'expliquer par une teneur en carbone élevée (perte au feu supérieure à 5%). Enfin, le laitier de haut fourneau présente une masse volumique beaucoup plus haute ($2,90 \text{ g.cm}^{-3}$) proche de celle d'un ciment ($3,05 \text{ g.cm}^{-3}$). Les surfaces spécifiques développées sont assez faibles, généralement inférieure à $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, traduisant une structure fermée de toutes ces ressources. La cendre de balles de riz fait par contre exception avec une surface spécifique approchant les $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. En effet, obtenue par minéralisation des résidus issus de la gazéification de balles de riz, sa microstructure conserve une partie de la porosité de la matière première végétale initiale [63].

Tableau 2. Propriétés physiques des différentes matières premières (les sols argileux en **ocre**, les sous-produits en **gris** et les déchets en **vert**).

Lieu d'extraction / Production			Type	Densité	D_{50} / μm	D_{90} / μm	S_{BET} / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	S_{Blaine} / $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$	Ref
Tunisie	Sud	Médénine	Argiles	-	5,0	19,0	32	-	99
	Nord	Tabarka		-	3,0	11,0	21	-	
Burkina Faso	Centre	Saaba	Argiles	2,63	10,0	28,0	12,7	-	63
		Kamboisé		2,78	16,0	49,5	10,0	-	
	Centre Nord	Sabcé		2,67	12,0	37,8	4,7	-	
		Tougou		2,62	9,0	20,0	9,5	-	
	Nord	Selogo		2,68	9,5	18,0	9,4	-	
		Kandarfa		2,65	12,0	43,0	7,2	-	
France	Centre	Ouagadougou	Poudre de granite	2,65	37,0	88,2	-	2199	85
			Cendres de balles de riz	2,25	30,0	64,0	55,8	-	63
	Sud	Fos-Sur-Mer	Laitier	2,90	11,3	-	-	4450	66
	Est	Carling	Cendres	2,32	18,8	95,9	1,95	-	100
	Ouest	Cordemais	volantes	2,24	37,9	264,3	6,00	-	
	Nord		Fines argilo-calcaire	2,70	6,0	60	21,5	-	101
	Est-Sud-Est	Brézins	Terre à pisé	-	6,0	60	-	-	
		Royans	Terre rouge	-	350	2000	-	-	

La taille des grains présente par contre une très forte variabilité puisque des matières premières brutes ou issues de processus industriel sont prises en considération. Le fuseau granulométrique global est donc assez étendu (Figure 5), avec un diamètre moyen de grains pouvant aller de 3 μm à 350 μm dans le cas d'un sol naturel brut pouvant être utilisé pour la réalisation de construction en pisé.

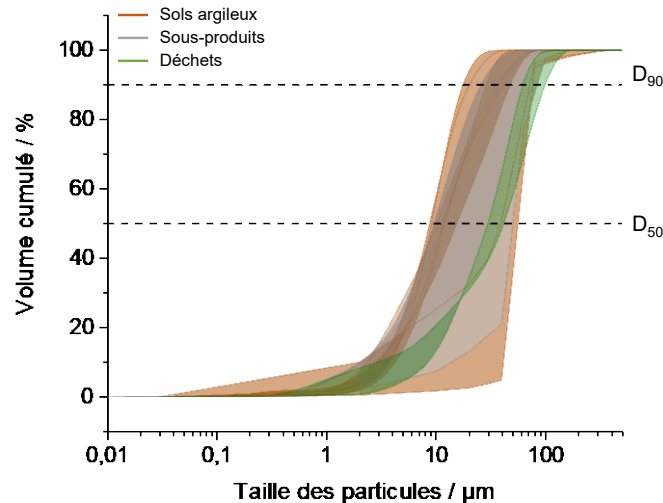


Figure 5. Fuseau granulométrique relatif à différentes terres argileuses, déchets et co-produits [63, 66].

La granulométrie n'est pas un paramètre anodin dans la formulation. Dans le domaine cimentaire, il est souvent admis qu'une particule de diamètre moyen supérieur à 50 μm ne sera pas réactive. Ces différences d'une ressource à l'autre se répercuteront donc dans leur rôle dans les formulations visant à les valoriser soit sous forme de composé réactif soit sous forme de composé inerte.

II.2.b. Caractérisations minéralogiques

Un minéral est caractérisé par les éléments chimiques qui le constituent, et est décrit selon une composition précise donnée par une formule chimique ou, à défaut, par des limites de compositions variables, et selon une structure cristalline ou principalement amorphe. Ces deux caractéristiques permettent une description à l'échelle moléculaire de la nature des atomes qui le compose et de leur agencement dans l'espace, définissant ainsi différentes phases. La caractérisation minéralogique des matières premières s'attache à déterminer quels sont les minéraux constitutifs en se basant principalement sur l'étude de la composition chimique globale et la caractérisation des phases cristallines ou amorphes. Cette caractérisation, réalisée par combinaison de caractérisations chimiques, physico-chimiques et microstructurales, est un point clef de la valorisation de ces matières premières.

Composition chimique

Le Tableau 3 présente les compositions chimiques en oxyde de dix-huit matières premières différentes (10 sols argileux, 4 sous-produits et 4 déchets) obtenues à partir d'analyses ICP-AES ou de fluorescence X, ainsi que les pertes au feu (PAF ou Loss on ignition, LOI, en anglais). Les deux

premières techniques d'analyse chimique élémentaire permettent d'évaluer la quantité de chaque élément chimique dans la matière première considérée. Ces quantités sont ensuite converties en pourcentage massique d'oxyde, ce qui présente malgré tout un biais, puisque ces éléments peuvent être présents sous différentes formes d'oxyde (ce qui est le cas du fer par exemple), mais également sous la forme de carbonate, d'hydroxyde ou encore de métal.

Les ressources présentées Tableau 3 proviennent de trois grandes origines géographiques : la Tunisie, le Burkina Faso et la France, et appartiennent à 3 grands types de ressources : les sols argileux, les sous-produits et les déchets. De manière générale, quel que soit le type de ressource, les éléments majoritaires sont le silicium et l'aluminium suivi ensuite du calcium et du fer. Dans la majorité des cas, le silicium est le premier élément, exception faite du laitier et des FAC, majoritaires en calcium, et des résidus de bauxite majoritaires en fer. L'aluminium est le second élément de composition dans toutes les matières premières, exception faite des résidus de bauxite qui contiennent logiquement un faible taux d'aluminium. Dans le cas des sols argileux, ceux-ci présentent, de par leur nature, une composition riche en silicium et en aluminium. Les pourcentages d'oxydes varient cependant de manière non négligeable d'un sol à l'autre avec pour le silicium une gamme s'étendant de 50,9% à 82,6% et pour l'aluminium de 9,8% à 38,3 %.

Les autres éléments tels que le potassium, le magnésium, le sodium et le titane sont des éléments minoritaires dont la teneur ne dépasse pas 10% dans la majorité des ressources considérées. Cette composition chimique établie pour chaque ressource permet dans un premier temps d'expliquer des différences visuelles, qui permettent ensuite d'orienter les choix lors de l'identification de phases minéralogiques. Par exemple, dans les argiles du Burkina Faso, la différence fondamentale entre ces sols argileux repose essentiellement sur la quantité d'oxyde ferrique (Fe_2O_3), relativement importante (16,5 %) pour l'argile de Kamboinsé. Ce taux élevé de Fe_2O_3 est responsable de la couleur rouge de cette argile (Figure 3). A contrario, les cendres volantes contiennent environ 6% de fer qui lui est surtout présent sous la forme d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous forme cristalline et qui est responsable de sa couleur noire).

Le cas des résidus de bauxite est un cas intéressant, car les analyses sur ces ressources ont pu être réalisées en 1996 [103] et en 2013 [102]. Si le taux d'aluminium résiduel est toujours le même, démontrant une constance dans la quantité d'aluminium extraite par le procédé « Bayer », la quantité de calcium et de titane sont plus faible contrairement à la quantité de fer qui elle est beaucoup plus importante. Ce point est particulièrement sensible car une des limites les plus fortes à l'utilisation des matières premières alternatives est leur variabilité. Les modifications de process entraînant des modifications de composition, les principes de valorisation établis pour ces déchets doivent donc pouvoir évoluer et être capable de facilement s'adapter. Il semble alors nécessaire d'identifier des techniques simples de caractérisation des éléments critiques de compositions pour adapter simplement les formulations. Dans le cas des résidus de bauxite, la diminution forte de la teneur en calcium entraîne une baisse de la pouzzolanicité du matériau et donc une réactivité plus faible en présence de chaux et de ciment (voir §II.3.a).

Afin de visualiser plus facilement la diversité de composition entre les familles et au sein d'une même famille de ressources, la Figure 6 présente l'étendue de la gamme (contenu maximum et minimum) pour chacun des oxydes en distinguant les sols argileux, les déchets et les sous-produits. Chaque barre noire correspond à la teneur d'une ressource dans l'oxyde considéré.

Tableau 3. Composition chimique de différentes matières premières étudiées (PAF : perte au feu en %, les sols argileux en **ocre**, les sous-produits en **gris** et les déchets en **vert**, Les pourcentages d'oxyde en gras correspondent aux oxydes majoritaires dans la ressource).

Lieu d'extraction / Production			Type	Oxyde / %										Ref				
Pays	Région	Ville		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Autres		PAF			
Tunisie	Sud	Médenine	Argiles	2,4	67,5	18,0	6,5	0,1	2,9	2,6	-	-	-	9,2	99			
	Nord	Tabarka		-	67,8	28,5	2,1	-	1,4	0,2	-	-	-	9,0				
Burkina Faso	Centre	Saaba	Argiles	0,1	57,9	38,3	2,3	-	0,1	0,1	0,2	0,1	0,9	1,0	63			
		Kamboisé		0,2	50,9	29,0	16,5	-	0,7	0,3	0,1	1,1	1,2	0,9				
	Centre Nord	Sabcé		0,1	65,7	24,9	1,2	-	3,4	0,3	2,7	1,1	0,6	0,5				
	Nord	Tougou		0,7	66,6	23,4	1,3	0,1	1,7	0,4	0,1	0,8	5,3	1,4				
		Selogo		0,2	52,2	32,6	4,7	0,1	4,4	0,7	0,2	0,8	4,1	1,2				
		Kandarfa		0,7	67,2	21,7	1,6	0,1	1,6	0,2	1,0	1,1	4,8	0,9				
		Centre		Ouagadougou	Poudre de granite	1,1	71,8	15,1	1,5	-	6,7	0,2	3,4	0,2		-	0,3	85
	Cendres de balles de riz				1,0	90,8	0,6	0,3	-	2,6	0,2	0,1	0,1	4,3		3,7	63	
	France	Sud		Fos-Sur-Mer	Laitier	43,0	37,3	10,7	0,2	0,1	0,35	6,5	0,23	0,7		1,6	0,5	66
		Est		Carling	Cendres volantes	2,4	56,9	26,1	7,4	0,3	2,7	1,5	0,6	1,3		0,8	4,2	100
Ouest		Cordemais	3,6	57,0		26,9	5,3	0,1	1,6	1,5	0,4	1,4	2,2	6,1				
Nord			Fines argilo-calcaire	55,1	27,6	10,4	3,3	-	1,1	1,8	0,1	0,6	-	32,5	101			
Est-Sud-Est		Brézins	Terre à pisé	0,9	82,6	9,8	3,9	-	1,1	0,5	0,6	0,6	-	6,1				
		Royans	Terre rouge	0,5	79,5	14,9	3,9	-	-	0,3	0,1	0,6	0,2	6,3				
Sud		Gardanne	Résidus de bauxite 2013	6,8	8,0	17,0	52,3	-	-	-	4,5	11,4	-	12	102			
			Résidus de bauxite 1996	25,6	5,8	17,4	31,4	-	-	-	1,2	18,6	-	14	103			

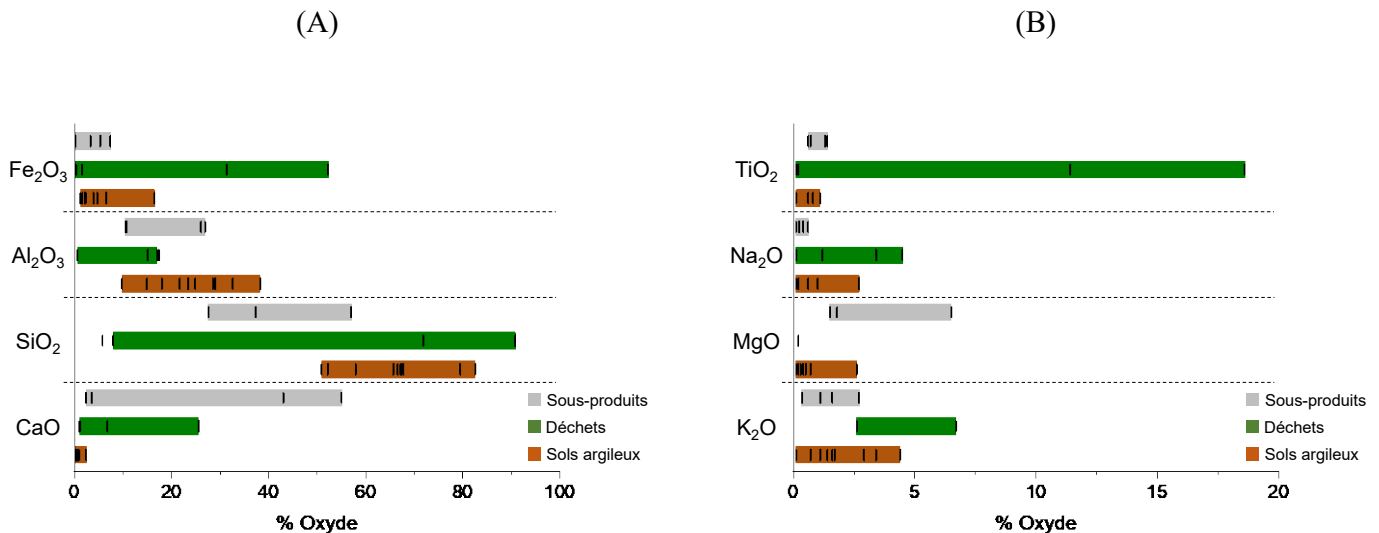


Figure 6. Gamme de composition en oxydes (A) majoritaires et (B) minoritaires des 18 ressources étudiées. Les barres colorées représentent l'étendue de la gamme et chaque barre noire correspond à la teneur d'une ressource dans l'oxyde considéré.

Les oxydes majoritaires (Figure 6 (A)) présentent une grande étendue de gamme prenant globalement tous leur origine à quelques pourcents pour atteindre un maximum de composition beaucoup plus important entre 40 et 60%. Le taux de silice, quant à lui, peut même atteindre 90% dans le cas de la cendre de balles de riz. Les oxydes minoritaires (Figure 6 (A)) présentent une disparité beaucoup plus faible, avec une variation de plus ou moins 2,5% par rapport à la teneur moyenne en l'oxyde. Sans être au cœur des réactions chimiques permettant la prise des liants alternatifs (§II.3), comme le silicium, le calcium ou l'aluminium, ces éléments mineurs peuvent avoir une influence forte sur les cinétiques réactionnelles de prise et ne doivent donc pas être négligés lors de l'étude des matières premières.

La perte au feu, quant à elle, est une information complémentaire très importante correspondant à la perte de masse globale observée lors d'une montée en température, typiquement à 1000°C, qui inclut donc la perte de masse liée au départ de l'eau libre, des groupements hydroxydes, du carbone organique, et à la décarbonatation [104]. La perte de masse varie globalement de 0,5 % à 15 %, exception faite des FAC qui présentent une perte de masse beaucoup plus importante (32,5 %) liée à la présence d'une quantité très importante de carbonate de calcium [64]. Bien que fournissant une information très globale sur la matière première, elle permet, à partir de la masse initiale d'échantillon et en combinaison de l'analyse élémentaire, de faire de premières hypothèses sur la présence de carbonate et d'hydroxyde, et d'avoir une première idée du type de phase minéralogique pouvant être présente dans les matières premières. Ces analyses doivent ensuite être complétées par des analyses physico-chimiques.

Propriétés physico-chimiques

L'analyse chimique permet de définir la composition chimique des différentes matières premières, mais ne permet pas de définir une organisation de la matière. L'étude physico-chimique des matières premières repose sur la définition des liaisons entre les différents éléments chimiques, permettant ainsi de déterminer les différentes phases minéralogiques présentes. Pour cela, différentes techniques complémentaires basées sur l'interaction rayonnement-matière, telles que la

Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ou encore la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), ou encore sur le comportement en température des ressources (analyses thermo-différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)) sont utilisées.

Diffraction des Rayons X (DRX) et amorphe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg conduisant à un phénomène de diffraction suivant un angle d'incidence du faisceau de rayon X précis permettant son identification. Si le matériau étudié n'est pas cristallin et ne présente donc pas d'organisation cristalline particulière, le diagramme de diffraction obtenu ne présente pas de pic, mais un dôme amorphe dont la position varie selon la composition du matériau correspondant à une sorte de signature de la phase amorphe. La Figure 7 présente quatre exemples de diffractogrammes, deux correspondant à des matières premières principalement cristallines (FAC et Saaba) et deux principalement amorphes (laitier et cendres de balles de riz).

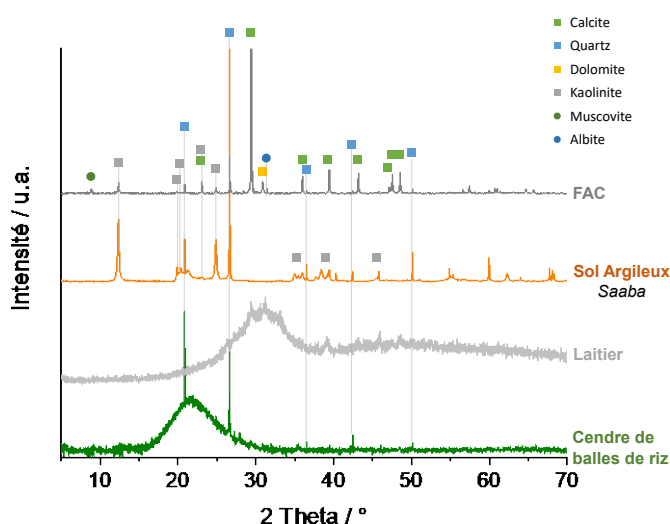


Figure 7. Diagrammes de diffraction des rayons X de quatre échantillons représentatifs des différents types de ressources et des différentes microstructures : les FAC et le sol argileux (Saaba) représentant les matières premières cristallines et le laitier et les cendres de balles de riz représentant les matières premières amorphes.

Les deux matières premières cristallines correspondent à des sols argileux dans lesquels le quartz et la kaolinite peuvent être identifiés. Une importante contribution de la calcite (CaCO_3 , estimée à 55,1%) est détectée dans les FAC ce qui est en accord avec la très grande quantité de calcium dosée par analyse chimique.

Dans le cas des deux amorphes, les pics de diffraction liés à des phases cristallines sont relativement faibles, et ces matières premières peuvent être considérées comme étant totalement amorphes. Malgré leur caractère non-cristallin, les deux diagrammes sont très différents avec une intensité maximale diffractée (MDI) se situant à $21,8$ ($^{\circ}2\theta$) dans le cas de la cendre de balles de riz et de $31,1$ ($^{\circ}2\theta$) dans le cas du laitier. Cette différence peut s'expliquer par un écart important de

composition entre ces deux matières premières puisque la cendre de balles de riz contient majoritairement du silicium et le laitier du silicium, du calcium et de l'aluminium (Tableau 3).

La sensibilité de la MDI à la composition des échantillons a été mise en évidence lors de l'étude du comportement en température de mousse géopolymère à base de métakaolin et de fumée de silice contenant du silicium libre [105]. La Figure 8 présente, à titre d'exemple, les évolutions du positionnement du MDI pour des échantillons à base de sodium, de potassium ou de sodium et de potassium. Le MDI dépend à la fois du cation utilisé et de la température. A température ambiante, les différentes positions angulaires de la MDI mettent en évidence des différences d'ordre local à courte distance en relation avec les énergies de liaisons induites par les différents cations alcalins [106]. En température, elles reflètent les compétitions intervenant dans le matériau lors de la montée en température entre l'évolution de phases cristallines et l'amorphisation du matériau.

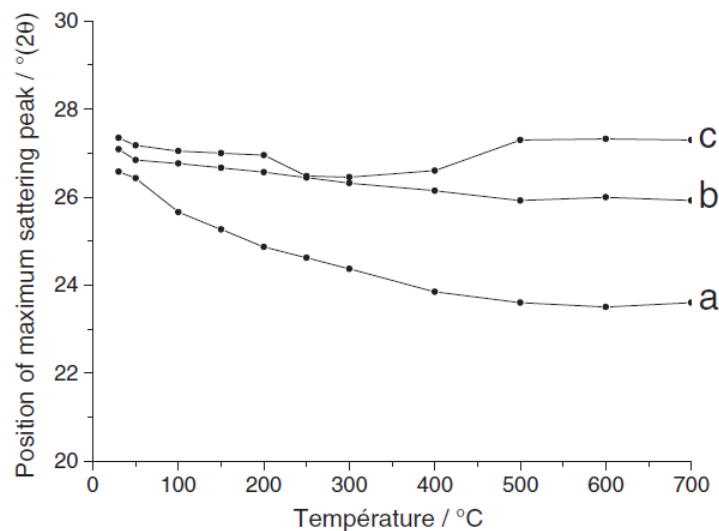


Figure 8. Déplacement de l'intensité maximale diffractée (MDI) en fonction de la température dans le cas de trois matériaux de type mousse géopolymère amorphe à base (a) de sodium, (b) de sodium et de potassium et de potassium [105].

Lorsque les phases cristallines et amorphes se mélangent et que le dôme amorphe devient de plus faible intensité, il est intéressant de quantifier la fraction de phase amorphe. Cela s'avère particulièrement pertinent dans le cas des argiles calcinées lors de leur utilisation dans un système géopolymère par exemple (voir §II.3.b). Dans ce cas, la méthode proposée Rieke et Shade [107, 108] dans le domaine des céramiques et adaptée par Murat et al. [109] aux cendres volantes peut être appliquée au cas des argiles calcinées, en suivant la cinétique de dissolution des aluminosilicates amorphes dans une solution d'acide fluorhydrique à 1 %.

Sore [63] a ainsi pu obtenir les quantifications en amorphe pour les six sols argileux du Burkina-Faso et met encore une fois en avant les différences entre les différents sols avec des taux d'amorphes variant de 14 % à 32 %.

Tableau 4. Estimation du taux de caractère amorphe des six argiles calcinées [63].

Echantillon d'argile calcinée	Saaba	Kamboinsé	Selogo	Tougou	Kandarfa	Sabcé
Taux d'amorphe / %	31,8	24,3	20,4	20,4	19,3	13,7

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations des molécules excitées dans l'échantillon. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau [110]. Le positionnement d'une bande de vibration à un nombre d'ondes particulier est associé à un type de liaison. La Figure 9 présente des exemples de spectres infrarouges associés aux matières premières étudiées.

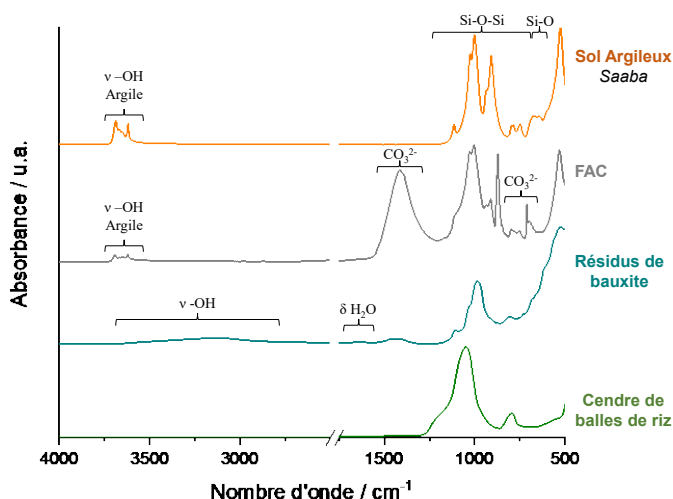


Figure 9. Spectres infrarouges de quatre échantillons représentatifs des différents types de ressources présentant des bandes de vibrations caractéristiques.

Pour les matières premières cristallines, cette technique complète les identifications obtenues par DRX. Dans le cas des argiles, par exemple, le positionnement des bandes de vibrations entre 3700 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} sont caractéristiques. En effet, la présence de quatre bandes de vibrations à 3692 , 3670 , 3651 et 3620 cm^{-1} dues à la liaison $\nu\text{Al}_2\text{-OH}$ est caractéristique de la kaolinite (Figure 9, Saaba) [111], alors que la présence d'une unique bande de vibration à 3620 cm^{-1} dans cette région sera typique d'une montmorillonite dioctaédrale avec un fort contenu en Al dans les octaèdres [112, 113]. Les carbonates sont également identifiables grâce à la présence d'une bande de vibration aux environs de 1450 cm^{-1} associée au doublet caractéristique à 875 et 715 cm^{-1} [114].

Cette technique apporte également beaucoup d'informations sur les amorphes en apportant des informations sur les liaisons dans le matériau et sur son organisation, même à petite distance. Par exemple, le spectre infrarouge de la cendre de balles de riz (Figure 9) présente des bandes spécifiques et caractéristiques de certaines liaisons covalentes des molécules à base de silicium. L'épaule à 1150 cm^{-1} est attribuée à la présence de liaisons Si-O-Si en configuration Q^3 ou Q^4 [99], ce qui traduit la présence d'un réseau de silice condensée. La bande autour de 1065 cm^{-1} pourrait être attribuée à la présence des vibrations d'étirements symétriques de Si-O-Si [115] et celle de 795 cm^{-1} est relative à la présence du quartz.

En étant très sensible à la présence de liaisons -OH, cette technique permet également d'identifier dans des matériaux amorphes la présence de phases contenant des hydroxydes, qui seront également détectée par analyse thermique (ATD-ATG). A titre d'exemple, cette technique permet de mettre

en évidence la présence de liaisons -OH dans les résidus de bauxite qui sont des matières premières amorphes. Les bandes relatives aux liaisons -OH présentent à 3606, 3526, 3431, 3278 cm^{-1} peuvent en effet être attribuées à la présence de boëhmite et de gibbsite dans le matériau [116]. La bande à 3137 cm^{-1} serait quant à elle liée à la présence des liaisons -OH de la goëthite [103]. Ces attributions sont à confirmer à l'aide des températures de déshydroxylation observées par analyses thermiques.

Analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques, accompagnés de perte de masse lors des phénomènes de déshydroxylation ou de décarbonatation, ou sans perte de masse lors de phénomène de cristallisation. La Figure 10 présente les résultats d'analyses thermiques obtenus sur un laitier de haut fourneau, les FAC, une argile du Burkina Faso et les résidus de bauxite.

Dans le cas des matériaux cristallins, cette analyse permet de confirmer et de semi-quantifier la présence de phases identifiées par DRX et IRTF. Dans le cas des argiles du Burkina Faso, le pic endothermique situé aux environs de 580°C est relatif à la déshydroxylation de la kaolinite. Combiné à la perte de masse, il est alors possible d'estimer la composition en kaolinite de ces échantillons. Ces analyses ont permis de quantifier les différences de compositions entre les argiles du Burkina Faso qui peuvent présenter des teneurs en kaolinite allant de 27,4 % à 90,7 %.

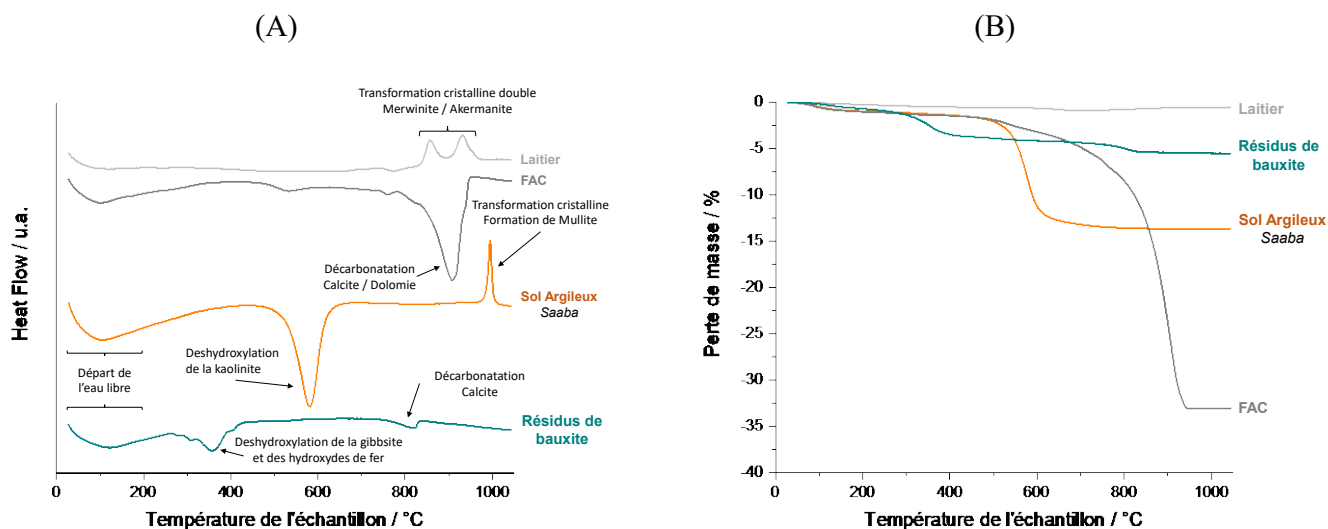


Figure 10. Résultats d'analyses (A) thermiques différentielles et (B) thermogravimétriques de quatre échantillons représentatifs des différents types de ressources illustrant des phénomènes de déshydroxylation, de décarbonatation et de cristallisation.

Pour les amorphes, comme les résidus de bauxite, l'identification de phases faite à partir des bandes de vibrations en FTIR est confirmée par le positionnement en température des différents phénomènes endothermiques [93]. Ainsi, trois phénomènes endothermiques (215°C, 355°C et 513°C) peuvent être attribués à la décomposition thermique de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [117]. Quatre phénomènes endothermiques (280°C, 310°C, 400°C et 455°C) sont attribuables à la déshydroxylation de différents hydroxydes de fer tels que la goëthite ou la lépidocrocite. Cependant, ce type de matière première montre les limites de l'analyse, puisque dans ce cas, la semi-

quantification des différentes phases n'est pas possible car les phénomènes endothermiques se superposent les uns aux autres.

Les phénomènes de cristallisation peuvent également être utilisés pour suivre et quantifier la consommation d'une matière première. Dans le cas du laitier, par exemple, le double pic exothermique à 580°C et 950°C est attribué à la recristallisation du laitier sous la forme de merwinite puis d'akermanite-mellilite [118]. Il est ainsi possible de calculer, à partir de l'aire sous-tendue l'exotherme de cristallisation, la fraction de laitier dans le liant anhydre et celle, non hydratée, restante dans le liant hydraté et activé, à différentes échéances de temps. Cette méthode n'est cependant exploitable que tant qu'aucune phase intermédiaire, résultant de l'ajout des activateurs, ne vient compromettre la quantification du laitier [67].

II.2.c. Bilan minéralogique

Ces différentes caractérisations permettent d'établir un bilan des caractéristiques des matières premières pouvant être utilisées dans le développement de liants alternatifs. Le Tableau 5 présente l'ensemble des phases identifiées pour chaque ressource. Trois grandes catégories de phases cristallines se retrouvent, à savoir les silicates, les carbonates et les oxydes de fer.

L'illite et la kaolinite, de la famille des phyllosilicates, sont les argiles les plus courantes, avec parfois des smectites dont la nature, et donc les propriétés, peuvent largement varier, et des micas, de types muscovite ou paragonite. Ces argiles sont rarement trouvées seules et sont classiquement accompagnées d'hématite et de quartz, ce dernier étant la phase cristalline la plus récurrente. Les argiles ont un rôle fondamental dans l'utilisation de sols pour le développement de matériaux en terre crue, puisque ce sont elles qui assurent la cohésion du matériau par un phénomène de pont capillaire. Une forte teneur en argile, idéalement non-gonflante, donc préférentiellement de type kaolinique, sera ainsi recherchées pour le développement de ce type de matériaux.

Le laitier, les cendres volantes, et les cendres de balles de riz présentent principalement une structure amorphe représentant plus de 50 % de leur microstructure. Cette phase est généralement composée d'un mélange d'aluminium, de silicium et de calcium et peut se dissoudre lorsque la valeur du pH est supérieure à 11, les oxydes de silicium et d'aluminium étant particulièrement sensibles aux valeurs de pH élevées. Cette propriété donnera lieu à des réactions de dissolution-précipitation ou de géopolymérisation en milieu basique pour conduire à la formation d'un liant. Cette même structure amorphe se retrouvera dans les argiles une fois calcinées à des températures de l'ordre de 700°C. Ces méta-argiles présentent alors également un fort potentiel de géopolymérisation.

La caractérisation de ces matières premières nécessite l'utilisation de nombreuses techniques en raison des contraintes, des biais et des limites de chacune d'elles. Leur couplage permet cependant d'obtenir à minima l'identification des phases principales, qui permettra une première orientation quant à la potentielle réactivité de la matière première. La semi-quantification de certaines phases est également possible dans certains cas de figure, mais une analyse quantitative précise n'est pas possible en raison de la présence de phases toujours plus ou moins cristallines et toujours plus ou moins pures.

Tableau 5. Composition minéralogique de différentes matières premières étudiées (les sols argileux en **ocre**, les sous-produits en **gris** et les déchets en **vert**).

Lieu d'extraction / Production			Type	Phases cristallines majoritaires					Autres	Ref	
Pays	Région	Ville		Silicates		Carbonates	Oxyde de fer				
				Tectosilicate	Phyllosilicates						
				Quartz	Feldspaths	Argiles	Micas				
Tunisie	Sud	Médenine	Argiles	Quartz		Kaolinite Illite			Gypse	99	
	Nord	Tabarka		Quartz		Kaolinite Illite					
Burkina Faso	Centre	Saaba	Argiles	Quartz		Kaolinite				63	
		Kamboisé		Quartz		Kaolinite		Goethite, Hematite			
	Centre Nord	Sabcé		Quartz		Kaolinite	Muscovite Paragonite				
	Nord	Tougou		Quartz		Kaolinite	Muscovite	Hematite			
		Selogo		Quartz		Kaolinite	Muscovite	Hematite			
		Kandarfa		Quartz		Kaolinite	Muscovite Paragonite	Hematite			
	Centre	Ouagadougou		Poudre de granite	Quartz	Albite, Anorthoclase					85
				Cendres de balles de riz	Quartz					Amorphe	63
France	Sud	Fos-Sur-Mer	Laitier					Vatérite	Amorphe	66	
	Est	Carling	Cendres volantes	Quartz				Hematite	Amorphe Mullite	100	
	Ouest	Cordemais		Quartz					Amorphe Mullite		
	Nord		Fines argilo-calcaire	Quartz		Kaolinite Illite		Calcite Dolomite	Goethite	101	
	Est-Sud-Est	Brézins	Terre à pisé	Quartz	Albite Microcline		Muscovite				
		Royans	Terre rouge	Quartz		Kaolinite Illite		Goethite			
	Sud	Gardanne	Résidus de bauxite					Calcite	Hydroxydes d'aluminium Hydroxydes de fer	93	

II.3. Réactivité des matières premières minérales alternatives

La formation d'un liant minéral implique le déroulement de réactions chimiques ou physiques conduisant à la transition d'un état liquide vers un état solide. Différents types de réactions peuvent ainsi être mises en jeux et notamment :

- une ***réaction hydraulique latente***, le comportement de la matière première se rapprochant alors de celui du ciment, mais sur des cinétiques réactionnelles souvent plus lentes,
- une ***réaction pouzzolanique***, ce qui nécessite la présence d'hydroxyde de calcium,
- une ***réaction de géopolymérisation***, ce qui requière une solution basique.

A contrario, certaines matières premières ne participent à aucune de ces réactions et restent donc inertes dans ces contextes formulaires.

Une fois caractérisées, les capacités réactionnelles de ces matières premières peuvent donc être évaluées suivant ces différentes catégories de réactions. En fonction de leur réactivité dans un milieu défini, leur potentiel de valorisation pourra être défini et des pistes de valorisation pourront ainsi être proposées. Cette partie détaille donc les différentes possibilités réactionnelles des ressources.

II.3.a. Réaction pouzzolanique

L'utilisation de matières premières pouzzolaniques remonte à la Rome Antique. Les premiers liants hydrauliques alors développés reposaient sur l'utilisation de pouzzolanes naturelles (scories volcaniques basaltiques ou de compositions proches) mélangées à de la chaux [48]. Aujourd'hui, les pouzzolanes sont utilisées en complément du ciment Portland, afin d'améliorer certaines propriétés telles que la durabilité, en diminuant la porosité du béton, et afin de réduire l'impact environnemental des matériaux cimentaires.

La réaction pouzzolanique permet de transformer des précurseurs finement divisés riches en silicium et, éventuellement, en aluminium, et sans propriétés liantes en un silicate de calcium hydraté (C-S-H) ou en silico-aluminates de calcium hydraté (C-A-S-H) avec de bonnes propriétés cimentaires [119]. Classiquement, ces précurseurs peuvent être naturels (pouzzolanes, terres de diatomées) ou de synthèse (cendres volantes, laitier de haut fourneau, métakaolin) et sont caractérisés par la présence de silice amorphe métastable [120]. D'un point de vue chimique, cette réaction a lieu entre de l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sous forme par exemple de portlandite ou de chaux, et de l'acide silicique (H_4SiO_4) pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H). C'est une réaction irréversible et lente [121], qui ne peut être maintenue que dans un milieu réactionnel présentant une valeur de pH suffisamment élevée (supérieure à 12) et en présence d'une quantité suffisante d'ions calcium [122]. La valeur de pH est un point clef de la réaction puisqu'elle assure une solubilité suffisante des ions silicium et aluminium, le cas échéant.

L'évaluation du pouvoir pouzzolanique repose généralement sur des tests chimiques, tels que le test de Chapelle modifié [123], le test Frattini [124] ou le test de la chaux saturée [124], ou sur des tests physico-mécaniques réalisés sur des éprouvettes de mortier ou de pâte pure dont la partie liante contient un mélange de la matière première à étudier et de chaux. La réaction pouzzolanique correspondant à une consommation de l'hydroxyde de calcium, celle-ci est généralement évaluée

de manière directe par analyses thermiques ou par diffraction des rayons X, ce qui permet de mesurer la quantité de chaux fixée. Dans le premier cas, la quantité de chaux fixée par la matière première est évaluée en étudiant le flux de chaleur et la perte de masse associés à la déshydroxylation de la chaux entre 400°C et 600°C.

La réactivité de la pouzzolane, qu'elle soit d'origine géologique ou synthétique, dépend de différents paramètres, tels que la granulométrie, la composition chimique et la présence de forme de silice instable, et donc facilement attaquable en milieu basique. La teneur en SiO₂ réactive doit d'ailleurs être au moins égale à 25 % en masse [125]. Dans le cas de matières premières alternatives, l'obtention d'une pouzzolane de synthèse est généralement associée à la déshydroxylation de certaines phases conduisant à la formation de phases transitoires. Ces dernières sont caractérisées par un désordre cristallin plus ou moins prononcé et sont donc plus ou moins réactives [93]. La température de traitement thermique doit donc permettre d'obtenir une matière première transformée dans un état suffisamment amorphe et n'ayant pas encore développé de nouvelles phases cristallines. La proportion de phases métastables, et donc potentiellement réactives, dépend de l'origine de la ressource, mais aussi fortement de la température de traitement thermique.

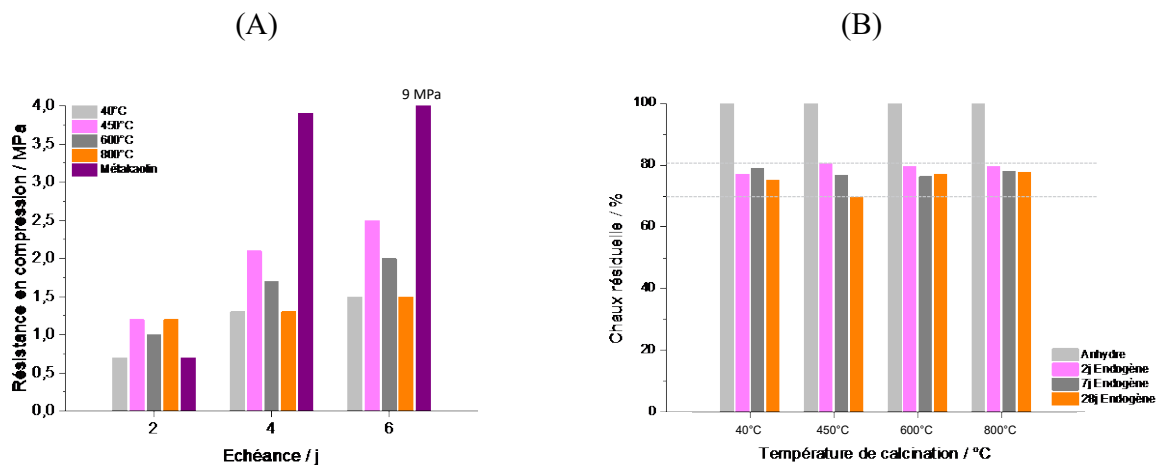


Figure 11. Evolution (a) de la résistance en compression et (b) de la chaux résiduelle évaluée par ATD-ATG (perte de masse entre 400°C et 600°C) en fonction du temps et de la température de calcination des résidus de bauxite. Les essais sont réalisés sur des pâtes pures composées de manière équipondérée de chaux et de résidus de bauxite. Pour les résistances mécaniques, les résultats sont comparés à une pâte pure composée de manière équipondérée de chaux et de métakaolin [93].

La Figure 11 présente l'évaluation du pouvoir pouzzolanique des résidus de bauxite en fonction de la température de traitement thermique. De manière globale, quel que soit le traitement thermique appliqué aux résidus de bauxite, les résistances mécaniques augmentent avec le temps (Figure 11 (a)). Deux températures de traitement thermique montrent cependant une évolution des résistances plus significative dans le temps : 450°C et 600°C. Dans les deux autres cas (40°C et 800°C), la résistance des éprouvettes semble figée dès 7 jours à une valeur de 1,3 MPa. L'indicateur du niveau de consommation de la chaux est moins flagrant (Figure 11(b)), ce qui montre l'importance de toujours croiser les techniques de caractérisations. Cette consommation évolue entre 20% et 30%. Cependant, encore une fois, seuls les mélanges à base de résidus de bauxite traités à 450°C présentent une réelle évolution de la consommation de chaux entre 2 jours et 28 jours. Dans le cas des résidus de bauxite, la température de traitement thermique pour obtenir un maximum de pouvoir pouzzolanique est de 450°C. Bien qu'établi, ce potentiel doit cependant être considéré en regard

d'autre matière première pouzzolanique. A titre de comparaison, l'évolution des résistances mécaniques d'un liant à base de chaux et de métakaolin a été représenté Figure 11 (b). Dans ce cas, le développement des résistances mécaniques est beaucoup plus important et elles peuvent atteindre 9 MPa à 28 jours contre seulement 2,5 MPa dans le cas des résidus de bauxite. Bien que développant un pouvoir pouzzolanique, les résidus de bauxite ne permettront pas d'atteindre des résistances mécaniques aussi élevées que d'autres pouzzolanes et doivent donc être valorisées dans un domaine où la performance mécanique n'est pas forcément recherchée, tels que les liants hydrauliques routiers.

II.3.b. Géopolymérisation et activation alcaline

Les matériaux alcali-activés sont des liants obtenus par activation alcaline d'une matière première minérale contenant généralement du silicium, de l'aluminium et éventuellement du calcium. Les plus répandus sont connus sous le nom de géopolymères. Cette terminologie fut introduite dans les années 70 par le professeur Davidovits et définit toute une classe de matériaux obtenus par la réaction entre une poudre d'alumino-silicate et une solution alcaline [126, 127, 128]. A la base, ces matériaux furent développés en tant qu'alternative aux polymères organiques. Les premières applications se trouvèrent donc dans le domaine de la construction navale [129], des résines [130], de protection des structures en bois [131], des adhésifs résistants aux hautes températures [132, 133], des réfractaires [134, 135], et dans de nombreux autres domaines. Cependant leur utilisation principale aujourd'hui, au vu de la quantité importante de littérature, se situe dans le domaine de la construction. Cette réorientation fut principalement due aux travaux de Wastiels et al. [136], qui ont mis en évidence la possibilité de former des matériaux stables avec de hautes performances mécaniques.

La structure de ces matériaux peut être décrite par une structure tridimensionnelle analogue à celle de polymères organiques, composée de tétraèdres SiO_4 et MAlO_4 (où M est un cation monovalent, typiquement alcalin Na^+ , K^+). Cette nomenclature repose sur le caractère amorphe des géopolymères (caractérisé par diffraction des rayons X) et sur la coordinence des éléments silicium et aluminium (déterminée par RMN). Ce réseau est apparenté à celui de certaines zéolites, mais diffère de celles-ci par une structure amorphe. Le caractère polymérique de ces matériaux augmente avec le rapport Si/Al, les atomes d'aluminium réticulant les chaînes de tétraèdres SiO_4 . La Figure 12 (A) présente les trois premiers composés de la famille des géopolymères qui constituent les véritables groupements structuraux unitaires conduisant à la formation de structures macromoléculaires tridimensionnelles, comme par exemple celle du poly-sialate de sodium dans une organisation de type sodalite (Figure 12 (B)).

D'une manière générale, leur formulation chimique se présente sous la forme $\text{M}^{+n}\{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w \text{H}_2\text{O}$ [128], où z est le rapport molaire Si/Al, M^+ est le cation monovalent et n est le degré de polymérisation. Les variations de composition des géopolymères permettent ainsi d'obtenir des matériaux de structures différentes se différenciant par leur rapport Si/Al.

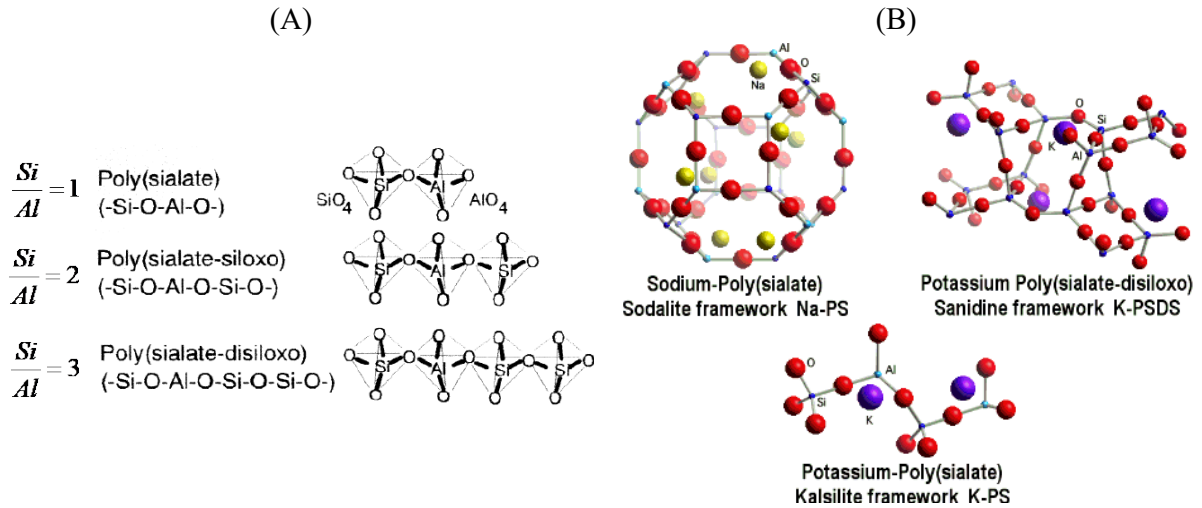


Figure 12. (A) Structures des entités constituant les véritables groupements structuraux unitaires et (B) exemple de réseaux géopolymères pouvant être obtenus [128].

Dans des conditions de synthèse optimales, le mécanisme de géopolymérisation est particulièrement complexe à étudier en raison de la rapidité de la réaction. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à la décrire comme un mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel [137]. En 1950, Glukhovskiy [138] proposa un modèle pour l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs. Son modèle comprenait trois étapes de formation : 1) destruction / coagulation, 2) coagulation / condensation, 3) condensation / cristallisation. Ce modèle a fait l'objet de nombreuses études par la suite et s'est affiné, tout en gardant ces trois mécanismes de base [139, 140, 141, 142, 143, 144]. Les mécanismes de géopolymérisation sont donc particulièrement sensibles à différents paramètres, tels que le type de cation alcalin, la température de synthèse, la teneur en eau, les ratios prenant en compte les teneurs en alcalin, en silicium et en aluminium et le type de matières premières utilisées comme source d'aluminosilicate. La modification de ces paramètres se traduit, entre autres, par des différences en termes de propriétés de mise en œuvre, de propriétés mécaniques et de durabilité.

Les études réalisées sur les sols du Burkina Faso ont mis en exergue l'importance du taux de métakaolinite ou d'amorphe sur le temps de prise et sur les performances mécaniques (Figure 13).

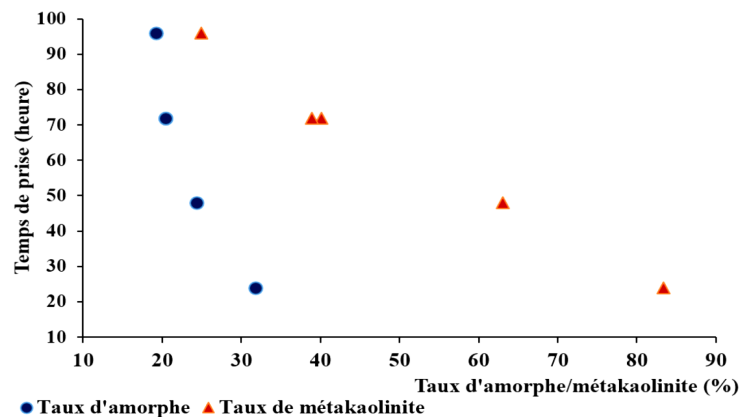


Figure 13. Temps de prise en fonction du taux de métakaolinite et d'amorphe des sols calcinés du Burkina Faso [63]. L'argile de Sabcé n'est pas représentée en raison de son absence de durcissement. Le taux de métakaolinite est calculé à partir des analyses thermiques de deshydroxylation de la kaolinite et le taux d'amorphe est défini par mesure à l'attaque acide [109].

Ces essais ont été réalisés sur des compositions à base de sol calciné et d'une solution de NaOH à une concentration de 12 M avec un ratio solution sur sol calciné de 0,8. Plus la teneur en métakaolin ou en phase amorphe est élevée et plus la prise se fait rapidement.

Le temps de prise permet de classer les matières premières en trois catégories de réactivité :

- Le durcissement entre 24 et 48 heures des pâtes élaborées à partir des argiles calcinées de Saaba et de Kamboinsé traduit une bonne réactivité des argiles en milieu alcalin,
- Un durcissement lent, au-delà de 48 heures, des pâtes élaborées à partir des trois autres argiles calcinées (Selogo, Tougou et Kandarfa) traduit une réactivité faible en milieu alcalin,
- L'absence de durcissement après 7 jours, dans le cas des argiles calcinées de Sabcé, met en avant l'absence de réactivité en milieu alcalin.

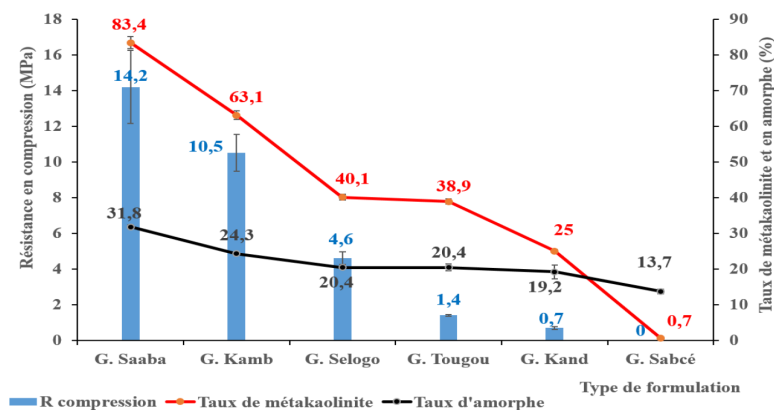


Figure 14. Résistances mécaniques des six pâtes consolidées en fonction des paramètres minéralogiques des six sols calcinés du Burkina Faso [63]. Le taux de métakaolinite est calculé à partir des analyses thermiques de deshydroxylation de la kaolinite et le taux d'amorphe est défini par mesure de l'attaque acide [109]. Avant les essais, les éprouvettes sont conservées en endogène durant 7 jours à température ambiante puis placées pendant 7 jours à 60°C.

Ce classement est validé par l'évolution des résistances mécaniques (Figure 14). Les meilleures résistances mécaniques sont obtenues avec les poudres ayant le taux le plus élevé en métakaolinite et de phase amorphe comme c'est le cas pour les argiles de Saaba et de Kamboinsé. Ces résultats montrent aussi que la teneur en matériau amorphe ne semble pas la plus pertinente pour expliquer les résistances mécaniques contrairement à la teneur en métakaolinite. La différence de tendance obtenue entre le taux de métakaolinite et le taux d'amorphe peut expliquer ce manque de cohérence et remet en question la technique de mesure du taux d'amorphe. Il conviendrait d'améliorer la méthode utilisée (temps de contact avec l'acide fluorhydrique par exemple). L'étude sur ces six carrières argileuses a montré le rôle et l'importance des paramètres minéralogiques sur la géopolymérisation des aluminosilicates et en particulier celui de la teneur en kaolin ou métakaolinite. Un taux de métakaolinite inférieur à 60% dans la matière première considérée ne semble donc pas pertinent pour la réalisation d'un liant géopolymère.

Le taux d'activateur est également un paramètre clef de la réaction de géopolymérisation. En effet, en utilisant une attaque alcaline, les risques de carbonatation sont élevés. A taux trop faible, la réaction de géopolymérisation est généralement incomplète et la source d'alumino-silicate n'est souvent que très partiellement dissoute. L'activateur alcalin se trouve alors en excès et tend à carbonater. De la même manière, dans le cas d'un excès, l'alcalin réagit avec tout l'alumino-silicate disponible mais se trouve en excès en fin de réaction, et risque donc de se carbonater également.

Cela se traduit généralement par l'obtention de propriétés mécaniques faibles ou dégradées. Cette influence est particulièrement visible sur la Figure 15 qui représente l'évolution de la résistance mécanique à 28 jours de briques de cendres volantes stabilisées par géopolymérisation contenant différents taux d'activateur alcalin de type sodique. Elle met clairement en évidence que, pour cette étude précise concernant les cendres volantes, un pourcentage massique minimum de 1 % de phase alcaline dans le mélange est nécessaire pour commencer à développer des résistances mécaniques. Une teneur de 5 % en phase alcaline semble être optimale afin de maximiser les propriétés mécaniques. Au-delà de 5 %, la phase alcaline est en excès et conduit à la carbonatation des échantillons et donc à la diminution des résistances mécaniques en compression.

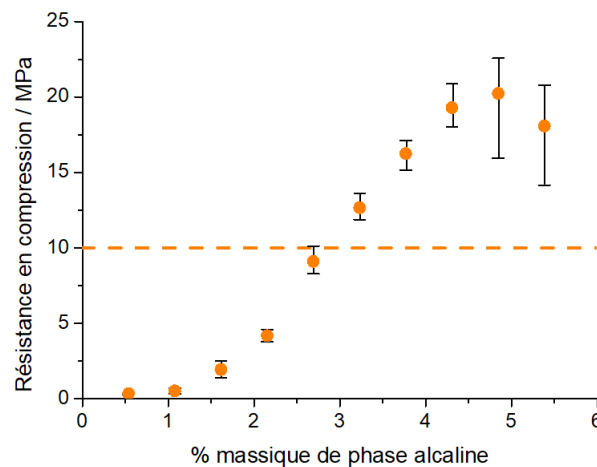


Figure 15. Evolution de la résistance en compression après 21 jours de cure à température ambiante de briques de cendres volantes stabilisées par géopolymérisation en fonction du pourcentage massique de phase alcaline contenue dans le mélange [70].

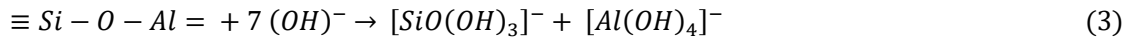
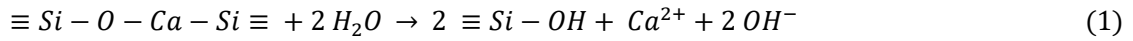
Les observations MEB ont permis de mettre en évidence une différence importante de microstructure des échantillons suivant le taux de solution alcaline. A partir de 2 % de solution, les observations révèlent la présence d'un gel venant enrober les particules sphériques de cendres volantes et qui n'est pas présent pour les échantillons contenant de plus faibles taux d'ajout. La formation de ce gel est due à la dissolution de la cendre volante en présence de solution alcaline qui conduit à la formation d'un géopolymère [139]. En quantité trop faible, la réaction de géopolymérisation n'est pas assez importante pour former un réseau percolant permettant d'assurer la cohésion du matériau.

II.3.c. Réaction hydraulique latente

Certaines matières premières, telles que le laitier de haut fourneau [145], peuvent avoir un pouvoir hydraulique latent, c'est-à-dire qu'elles peuvent engendrer, sous certaines conditions, la formation d'hydrates par un processus de dissolution – concentration – précipitation similaire à celui qui régit l'hydratation du ciment Portland [68, 146, 147, 148]. La première phase de l'hydratation est la dissolution des différents oxydes [149, 150, 151] et principalement les oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium. Cette dissolution entraîne une augmentation des concentrations de ces composés, sous forme ionique, au voisinage du grain. Lorsque les concentrations réciproques atteignent la limite de solubilité des différents hydrates, ceux-ci précipitent à la surface du grain,

entraînant une chute des concentrations qui permet d'entretenir la dissolution du grain et la formation des précipités en équilibre avec la phase aqueuse saturée [151]. La consolidation du matériau intervient lorsque la croissance des hydrates est suffisamment importante pour atteindre un état de coalescence entre grains [152]. Cependant, l'hydratation du laitier dans l'eau pure est très longue du fait de la formation d'une couche acide d'un gel de silice hydratée peu pénétrable à la surface du grain. Cette couche inhibe la pénétration de l'eau au sein du grain et empêche ainsi la dissolution des ions et l'hydratation [170]. Afin de limiter la formation de cette couche et d'accélérer l'hydratation du laitier, il est nécessaire de recourir à des activateurs.

En fonction de la valeur de pH du milieu, les cinétiques de réactions et les mécanismes de dissolution sont différents. Dans un milieu faiblement basique voire acide ($\text{pH} < 10$), la dissolution du laitier est principalement due à un phénomène d'hydrolyse. Cette hydrolyse correspond à la désalcalinisation de la structure amorphe par rupture des liaisons Ca-O et échanges $\text{H}^+ / \text{Ca}^{2+}$ (Equation 1) [153, 154]. Dans un second temps, les anions hydroxydes formés lors de la première étape détruisent les liaisons des espèces silico-alumineuses ou siliceuses (Equation 2 et 3).



En milieu basique ($\text{pH} > 10$) jusqu'à très basique ($\text{pH} > 12$), le mécanisme dominant de dissolution du laitier est la déshydroxylation (Equation 2 et 3), en raison de la présence importante d'ions hydroxydes dans la solution dès le début des réactions [153]. Une valeur de pH de 12 constitue le « seuil d'attaque » en milieu basique du laitier vitrifié. Il peut être obtenu en utilisant des agents activateurs tels qu'une base forte (soude, potasse), de la chaux ou du ciment Portland qui permettent de maintenir une valeur de pH au-dessus du seuil d'attaque. Le principe de fonctionnement des activateurs est alors de fournir des anions OH^- à la solution et transformer ainsi l'attaque hydrolytique en attaque hydroxylique.

C'est pourquoi dans la majorité des études concernant l'activation des laitiers de haut fourneau, seuls les composés alcalins sont répertoriés comme agent activateur du laitier, afin d'atteindre un milieu fortement alcalin pour permettre sa dissolution [152]. L'activation peut être réalisée par attaque calcique, sulfatique ou par activation alcaline d'hydroxydes, de carbonates ou de silicates alcalins [68, 146, 148]. Certains activateurs sont catalyseurs, comme la soude, puisqu'ils amorcent la réaction de dissolution / précipitation mais n'entrent pas dans la structure des hydrates formés. Alors que d'autres sont des activateurs réactifs, car ils sont consommés au cours de la formation des hydrates, c'est le cas notamment de la chaux ou de la portlandite lors d'une utilisation en complément du ciment Portland, et des sulfates [147, 67]. Les produits de l'hydratation du laitier sont principalement des C-S-H, de rapports C/S inférieurs à ceux produits par l'hydratation du ciment Portland, pouvant également contenir de l'aluminium et formant alors des C-A-S-H [155, 156]. L'hydrotalcite [157], les sulfoaluminates, les carbonaluminates de calcium hydratés [158] et les hydrates d'aluminium calciques [159] sont également des produits d'hydratation courants du laitier, dépendant du taux de magnésium, de sulfate et d'aluminium contenu dans le laitier. Une

phase de C-S-H riche en alcalin, noté C-N-S-H, est également répertoriée dans les systèmes activés par une solution sodique [160]. Le potentiel d'hydratation du laitier, autrement dit sa réactivité, ainsi que les paramètres de l'hydratation, comme la cinétique de réaction et les caractéristiques des hydrates formés, dépendent donc à la fois des caractéristiques physico-chimiques du laitier, mais aussi des conditions d'activation.

En effet, les variations du taux d'activateur entraînent de grandes différences en termes de microstructure et de développement des phases hydratées. Dans le cas de l'utilisation de la soude comme activateur, un ratio massique activateur / laitier de 1,25 % entraîne une dissolution partielle du laitier (Figure 16 (A)), qui reste visible dans la microstructure sous la forme de particules anguleuses. Les hydrates formés sont alors en faible proportion et principalement constitués d'hydrates de type C-A-S-H (Figure 16 (B)). L'augmentation du taux d'activateur au-dessus de 5 % permet de dissoudre en totalité le laitier et de former des quantités d'hydrates plus importantes sous la forme de C-A-S-H, mais aussi d'hydrotalcite ou de portlandite. Lorsque la teneur en activateur atteint 15 %, le sodium est tout d'abord en excès puis est progressivement incorporé dans une phase C-N-A-S-H au fil du temps.

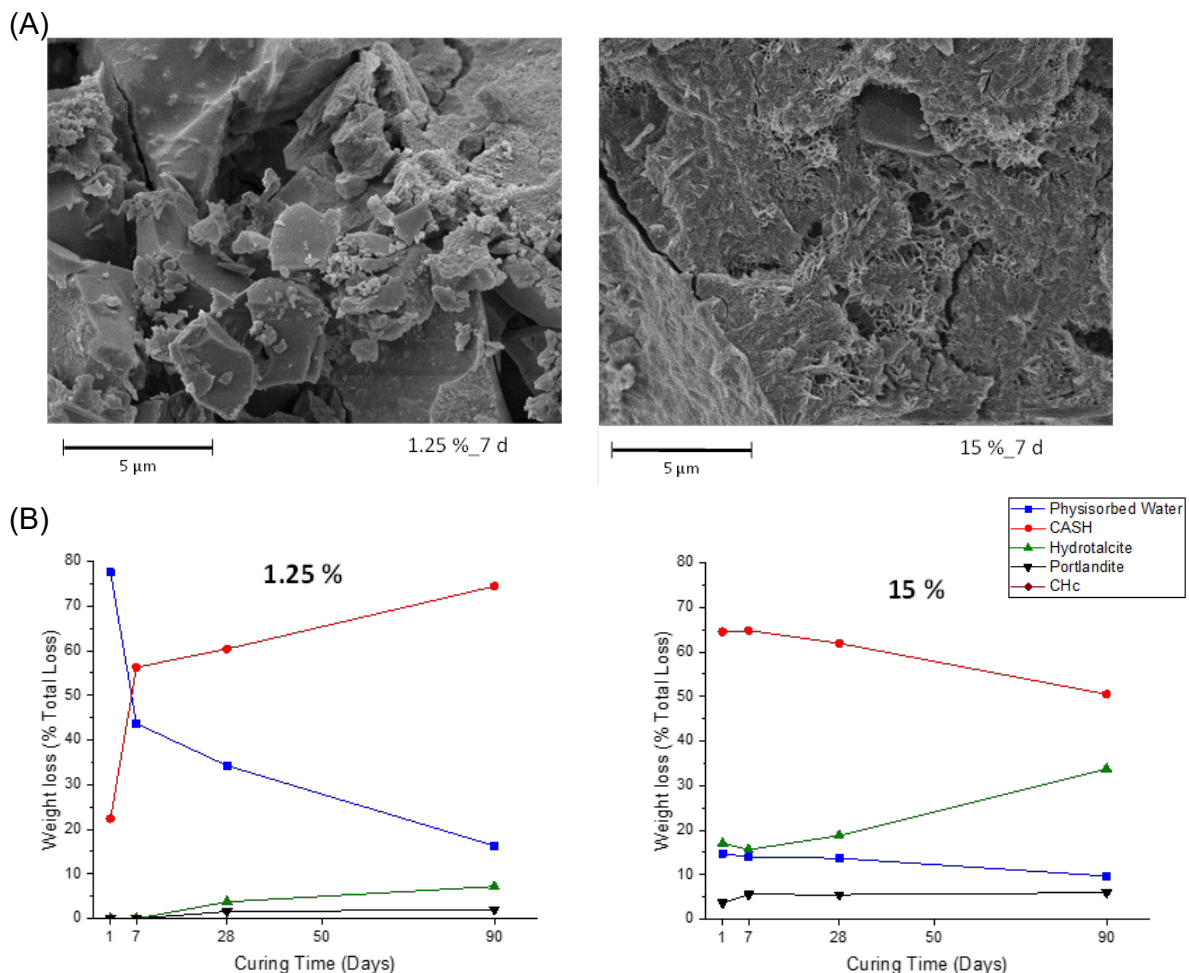


Figure 16. (A) Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés des surfaces de fractures d'échantillons avec un ratio massique activateur / laitier de 1,25 % à gauche et de 15 % à droite après 7 jours de durcissement en conditions endogènes. (B) Evolution en fonction du temps des pertes de masse associées aux phases hydratées pour un ratio activateur / laitier de 1,25 % et de 15 % [161].

L'activation du laitier peut également être faite dans des systèmes d'activation binaires ou ternaires, mettant donc en jeu deux à trois activateurs différents. Le couple le plus courant est le couple hydroxydes / silicates, que ces derniers soient à base de sodium ou de potassium. Ce couple permet de développer à la fois des hydrates, un réseau amorphe pouvant se rapprocher d'un système géopolymère et de l'hydrotalcite [162]. La combinaison de ces trois réseaux permet d'obtenir des propriétés mécaniques en compression de l'ordre de 200 MPa après 28 jours de cure en endogène sur des éprouvettes de pâtes pures [123]. D'autres activateurs peuvent également être introduits en compléments ou en substitution de l'hydroxyde de sodium favorisant le développement de différents hydrates et d'une microstructure plus ou moins dense [43]. L'utilisation d'activateur complémentaire à l'hydroxyde de sodium, tels que le carbonate de calcium ou le sulfate de calcium, permet également d'améliorer les avancements de réactions de l'activation du laitier, ce qui impacte directement le type et la quantité d'hydrates formées. Une large gamme de propriétés mécaniques, allant du mégapascal à la centaine de mégapascals, peut ainsi être atteinte avec le laitier de haut fourneau, augmentant ainsi les possibilités de valorisation, même dans des domaines autres que le Génie Civil [163].

En conclusion, la valeur de pH du milieu détermine les mécanismes d'attaques et ces études ont permis de mettre en avant le rôle crucial de la concentration en activateur vis-à-vis du développement de la microstructure [161]. Ce paramètre est particulièrement important lors de l'utilisation de laitier de haut fourneau dans des liants formulés ou dans le cadre de son utilisation pour la stabilisation de la terre, puisqu'il pourra expliquer certaines évolutions de microstructure dues à des phénomènes d'absorption d'eau et d'échanges cationiques, et donc de modification locale de la concentration ionique (voir §IV.2.b) [164].

II.3.d. Les inertes

Enfin, les matières premières ne présentant aucune des propriétés réactionnelles présentées dans les parties précédentes peuvent être associés aux additions de fillers définies selon la norme NF EN 12620 [165]. Les fillers sont des matières minérales finement divisées et destinées à l'optimisation de l'empilement granulaire de graviers, gravillons et sables dans les bétons. Selon cette même norme (granulats pour bétons), les fillers sont des granulats de taille inférieure à 63 μm . Généralement de type siliceux ou calcaires dans le domaine réglementé des ciments, l'utilisation des fillers dans des dosages appropriés dans la formulation des bétons permet d'améliorer les propriétés d'écoulement du béton frais et les résistances mécaniques du béton durcis.

C'est, par exemple, le cas de la poudre de granite [85]. En effet, les travaux de Ramadji et al. [85] ont montré la possibilité d'utiliser la poudre de granite comme charge dans les ciments. Les résultats des tests expérimentaux de Frattini et Chapelle visant à évaluer la pouzzolanité des matières premières ont montré que la poudre de granite ne présente pas de réactivité pouzzolanique, ce qui peut être attribué à sa structure cristallisée [123].

Ce filler présente par contre de nombreux avantages. En effet, la poudre de granite réduit la demande en eau, ce qui permet ainsi d'améliorer la qualité de la pâte, et donc les performances mécaniques et la durabilité. Son ajout dans un mortier en substitution du ciment ne perturbe pas la microstructure des hydrates, mais par son effet de dilution, une diminution du volume des hydrates est observée. En limitant le volume d'hydrates formés, la poudre de granite réduit la chaleur d'hydratation (Figure

17 (A)). Elle pourrait donc être valorisée dans des liants à destination d'ouvrage massifs requérant une chaleur d'hydratation plus faible qu'un ciment traditionnel.

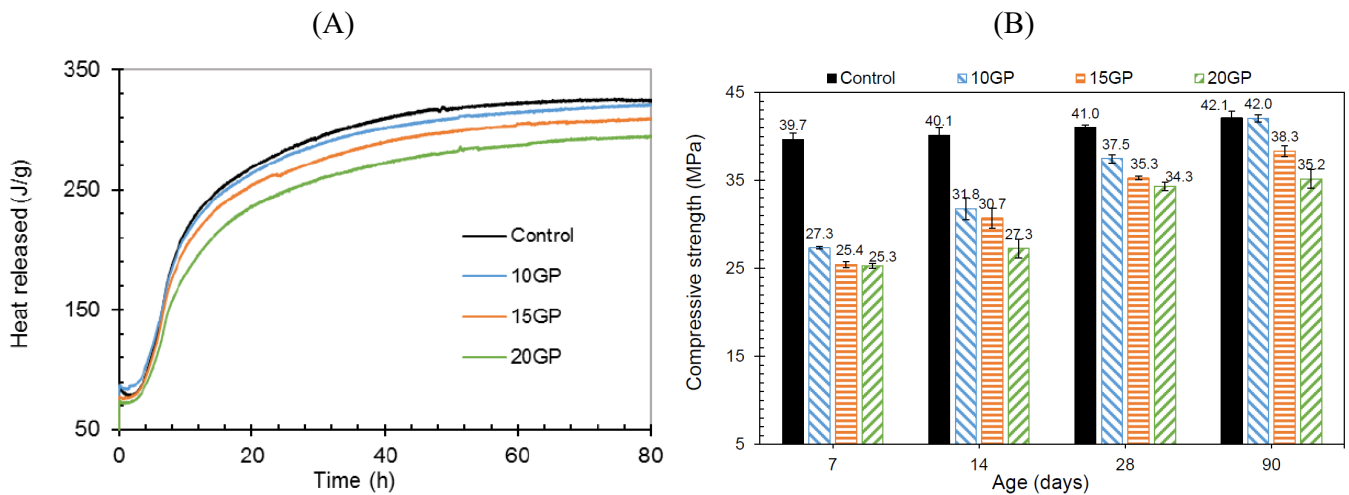


Figure 17. (A) Evolution de la chaleur d'hydratation et (B) évolution de la résistance en compression de mortier à base de CEMI ou de mélange CEMI et poudre de granite (GP) à hauteur de 10, 15 et 20 %_{mas} de substitution. La conservation des éprouvettes pour les essais mécaniques est faite en endogène [85].

En termes de performances mécaniques, la baisse de la quantité d'hydrates conduit à la diminution de la résistance. Cependant, après 28 jours de cure en endogène, la diminution de la résistance due à la substitution du ciment par de la poudre de granite est devenue faible. D'après Xiao et al. [166], la poudre de granite densifie la microstructure de la matrice cimentaire en comblant une partie de la porosité de par sa fine granulométrie. Grâce à sa présence dans les pores, les liaisons des hydrates formés pendant l'hydratation du ciment sont renforcées.

A la vue de ces résultats, bien que la poudre de granite ne présente pas de réactivité pouzzolanique, sa faible demande en eau et sa faible chaleur d'hydratation pourraient permettre son utilisation à des concentrations allant jusqu'à 10%, comme charge en la combinant dans un système ternaire comprenant du ciment Portland et des matières premières, comme les cendres de balles de riz, qui ont une demande en eau et une chaleur d'hydratation élevée.

II.4. Bilan

L'ensemble des ressources décrites dans ce chapitre présente une grande diversité de caractéristiques et des propriétés. Ce bilan, synthétisé Figure 18, a pour objectif de proposer une démarche globale du procédé de valorisation de matières premières minérales dans des matériaux du Génie Civil. Cette démarche résume les différentes possibilités à chaque étape du processus. Sans pouvoir donner une voie générique de valorisation, les différentes couleurs utilisées proposent une orientation vers des traitements et des potentiels de valorisation en fonction des informations obtenues au cours du processus de caractérisation. Elle est bien sûr non-exhaustive et ne reprend que les éléments sur lesquels portent mes différents travaux de recherche.

Cette démarche inclut 5 grandes étapes :

1) *Caractérisation générale de la ressource :*

La caractérisation de la ressource est bien sûr le point de départ indispensable définissant ses propriétés physiques et minéralogiques. Elle permettra de choisir des voies dans le processus de valorisation. Si la granulométrie est la caractéristique physique qui impactera très fortement la réactivité globale, c'est la caractérisation microstructurale qui permettra de classer les ressources. Le premier classement se fait entre matières premières cristallines et matières premières amorphes. C'est ensuite la présence d'hydroxydes amorphes (tels que les hydroxydes d'aluminium ou de fer, souvent à l'état de gel) ou cristallins (tel que les argiles), la présence de carbonates et la composition chimique qui permettront d'orienter vers différentes voies de traitement.

2) *Traitements et activation de la ressource :*

Afin de rendre la ressource plus réactive, différentes voies sont possibles. L'utilisation de traitements thermiques est particulièrement courante et permet de déshydroxyler ou de décarbonater la ressource et de créer ainsi des phases instables qui pourront potentiellement réagir. L'activation chimique permet d'attaquer la ressource et de faciliter, généralement, la libération de calcium, de silicium ou d'aluminium, qui pourront ensuite réagir entre eux ou dans leur milieu d'utilisation. Cette technique d'activation sera souvent utilisée dans le cas de matériau amorphe. L'utilisation de procédé mécanique reposant sur le broyage peut également activer la matière première. Lors d'un broyage en voie sèche, la modification de la granulométrie peut la rendre réactive. En phase liquide, le broyage peut également faciliter le passage en solution de certaines espèces et entraîner des modifications de surface qui pourront modifier les processus réactionnels. Enfin, une technique non abordée précédemment est le traitement thermique à haute température conduisant au frittage partiel de la ressource et à la formation de nouvelles phases cristallines de type cimentaire et pouvant donc être réactives. Par exemple, le traitement à haute température de résidus de bauxite avec de l'alumine permet d'obtenir un laitier réactif. Cette technique pose cependant la question de l'intérêt de l'enrichissement d'un déchet et de son traitement thermique à haute température dans une démarche de valorisation.

3) *Evaluation de la réactivité de la ressource :*

L'objectif de cette étape est principalement de déterminer le milieu dans lequel la ressource pourra être la plus réactive et donc maximiser son potentiel de valorisation. Comme discuté précédemment (voir §II.3), quatre voies types de réactivité sont généralement considérées pour l'utilisation d'une ressource comme matériau de construction, à savoir la pouzzolanité, le potentiel de géopolymérisation, l'hydraulicité, et enfin l'utilisation en tant qu'inerte. L'utilisation de tests d'évaluation standardisés pouvant être mis en place rapidement, voire sur chantier, et de différentes techniques de caractérisation permettra de statuer sur la réactivité de la ressource. Dans les deux premiers cas, le caractère amorphe et la présence de silicium seront les deux points clefs pour conduire à des réactions pouzzolaniques et des réactions de géopolymérisation dans le milieu adéquate, à savoir un milieu riche en hydroxyde de calcium et un milieu alcalin respectivement. Pour les ressources riches en calcium, une attention plus particulière sera portée sur leur hydraulicité. Enfin les matières premières présentant des phases cristallines stables seront souvent considérées en tant qu'inertes.

4) *Assimilation à des matériaux de référence :*

En fonction des résultats des étapes précédentes, les matières premières évaluées peuvent être comparées avec les co-produits ou ressources naturelles d'ores et déjà utilisés dans les matériaux de construction. Cette comparaison permettra de fournir une première estimation des volumes concernés et d'identifier plus rapidement les voies possibles de valorisation en se référant à l'existant.

5) *Evaluation des utilisations possibles dans des matériaux du Génie Civil :*

Enfin, une dernière étape consiste en l'identification des voies de valorisation. Si les étapes précédentes peuvent toutes être menées en laboratoire, cette dernière étape nécessite la collaboration avec un ou plusieurs partenaires industriels permettant d'apporter une vision globale des territoires, des filières des acteurs et des différents processus pouvant être mis en jeu dans ce processus. Le premier industriel impliqué dans la démarche de valorisation est souvent le propriétaire du déchet, mais il est important d'associer d'autres industriels impliqués dans les industries de fabrication de matériaux, de béton prêt à l'emploi, ou des groupes de travaux publics. Les voies de valorisation peuvent être très différentes, allant du développement de liants routiers à de la valorisation de ressources dans les plâtres en passant par le développement de blocs ou de chapes.

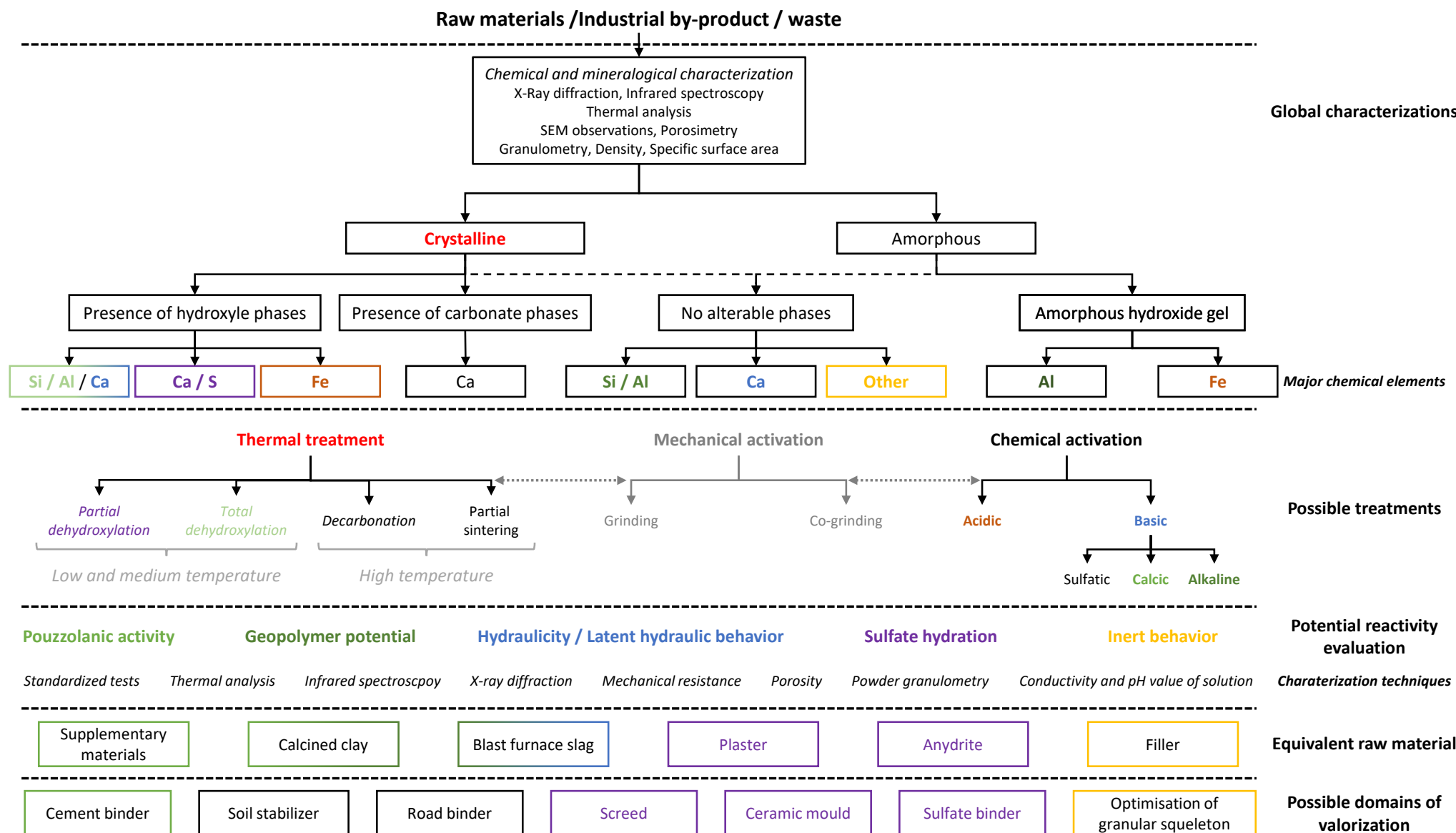


Figure 18. Démarche globale de valorisation d'une ressource minérale depuis sa caractérisation jusqu'à ses potentielles voies de valorisation. Chaque étape propose une liste non-exhaustive des possibilités de traitement, de caractérisations, de voies de valorisation. Les différentes couleurs utilisées proposent des cheminements possibles en fonction des informations obtenues au cours du processus de caractérisation.

III. Etude de la transition liquide / solide des liants minéraux

La prise dans les liants minéraux correspond au phénomène de transition d'un état liquide ou visqueux à un état durci du liant. Cette transition, se déroulant dans les premières heures de vie du matériau, est un point clef dans le développement de tout liant minéral pour la construction. Durant cette étape, les matières premières initiales vont connaître des modifications importantes qui vont mener à des restructurations conduisant au durcissement du matériau. Différents phénomènes peuvent en être à l'origine, tels que les phénomènes de séchage, les phénomènes d'hydratation, de géopolymérisation ou encore de gélification. La consolidation du matériau intervient lorsque la croissance du réseau est assez importante pour atteindre un état de coalescence entre grains. Dans le cas des matériaux de construction en terre, le durcissement se fait par l'intermédiaire d'un phénomène de séchage permettant de créer des ponts capillaires entre les différentes particules. Pour les liants cimentaires ou géopolymères, ce sont des réactions chimiques conduisant à la formation d'hydrates ou au développement d'un réseau amorphe alumino-silicaté qui contrôlent le durcissement.

Dans les deux cas, la maîtrise et la compréhension des mécanismes régissant la prise sont fondamentales pour le développement de ces matériaux, puisqu'ils seront responsables du comportement à jeune âge, des propriétés de mise en œuvre, du comportement dans la structure et à plus long terme de la durabilité du liant. Dans le domaine du Génie Civil, le durcissement est souvent suivi de manière très macroscopique au travers le suivi de prise Vicat, et l'évolution des réactions est généralement évaluée par le suivi de la mesure de la chaleur d'hydratation. Afin d'étudier les différentes cinétiques réactionnelles, ces techniques doivent être complétées par des méthodes de caractérisation du domaine de la science des matériaux, telles que les techniques spectroscopiques et d'analyses thermiques, la microscopie ou encore la tomographie aux rayons X, qui permettent d'obtenir une vision plus précise du développement des microstructures.

Cette partie se propose donc d'aborder l'étude de la prise des liants minéraux en s'intéressant à différentes échelles. Une première partie traitera des observations pouvant être faites sur matériaux durcis. Celles-ci constituent une technique simple permettant de voir si la prise est homogène et si le matériau est stable à courte échéance. Différents domaines de stabilité peuvent ainsi être établis suivant des paramètres de formulation. Afin de suivre globalement le matériau d'un point de vue hydrique, la seconde partie traitera d'une approche par le suivi de l'eau dans les matériaux. En effet, lors de la prise, l'eau peut être présente sous différentes formes. Le suivi du bilan hydrique permet d'évaluer l'évolution des différentes réactions et d'évaluer le potentiel réactionnel restant. Une troisième partie s'intéressera aux techniques de suivi *in situ*, notamment le suivi par spectroscopie infrarouge et par mesure de la valeur de pH et de la conductivité ionique. Enfin, une dernière partie, constituant le bilan abordera l'utilisation de modèles, corrélés à ces techniques, qui permettent d'avoir une vision précise des réactions chimiques se déroulant lors de la transition liquide / solide.

III.1. Approche générale visuelle - Etude de faisabilité d'un liant

Lors du développement d'un liant minéral, une première étape consiste souvent en une série d'essais rapides visant à faire ressortir les grands paramètres influant de la formulation, cette étape est généralement appelée « screening ». Le nombre de paramètres étant généralement élevé, il convient d'utiliser des méthodes d'évaluation simples des matériaux obtenus, afin de discriminer les formulations de manière rapide et d'extraire les paramètres impactants. Bien que reposant principalement sur une impression plus que sur des faits scientifiques, l'observation visuelle d'un échantillon permet souvent d'estimer en première approche le bon déroulement ou non de la prise. En effet, la transition liquide / solide, qu'elle soit due à un phénomène chimique ou un phénomène physique, doit conduire à l'obtention d'un matériau homogène. Une hétérogénéité visuelle est donc représentative d'un phénomène de transition non-homogène dans le matériau. De la même manière, des dégradations à court terme, tels qu'une forte sensibilité à la carbonatation, sont synonymes d'une mauvaise structuration du matériau.

III.1.a. Domaine de géopolymère dans le ternaire Si-Al-K

Dans le cas de matériaux géopolymères par exemple, ces observations ont permis de définir différents domaines d'existence de ces matériaux [167]. En effet, la formulation de ces matériaux repose sur l'utilisation de composés à base de silicium, d'aluminium et d'un alcalin, généralement le sodium ou le potassium. De nombreuses études traitent du rôle de ces trois éléments durant l'attaque alcaline du métakaolin [68, 168, 169, 170, 171]. Le rapport Si/Al gouverne la formation d'espèces de type aluminosilicates et les propriétés du matériau consolidé. Une microstructure très poreuse et un réseau peu connecté sont observés avec un faible ratio Si/Al, alors qu'une phase homogène et plus dense est obtenue pour un rapport Si/Al élevé [144, 170, 171]. Si les variations considérées en termes de ratio sont suffisamment importantes, différents types de matériaux, ne pouvant pas tous être considérés comme des géopolymères, sont obtenus.

A partir de 36 compositions étudiées dans le diagramme ternaire Si-K-Al, l'étude menée par Xiao et al. [167] a permis de déterminer les domaines d'existence de différents matériaux (Figure 19). En effet, en faisant varier les pourcentages de silicium, d'aluminium et de potassium, ce qui revient à faire varier les quantités de métakaolin, de silicate et d'hydroxyde de potassium, quatre grands types ont été définis :

- un matériau homogène, consolidé et ne présentant pas de retrait pouvant être associé à un géopolymère en première approche (Figure 19 (A)),
- un matériau correspondant plus à un gel, ne présentant pas de phénomène de consolidation à court terme et présentant toujours un comportement plastique même après plusieurs semaines de conservation en conditions ambiantes (Figure 19 (B)),
- un matériau sédimenté présentant différentes couches clairement définies (Figure 19 (C)). La couche supérieure est composée d'un gel transparent, tandis que la couche inférieure est opaque et semble consolidée. Lors du démoulage de ces échantillons et de leur exposition à l'air, des fissures apparaissent immédiatement à la surface et à l'interface des strates.

- un matériau consolidé à base de métakaolin et d'hydroxyde de potassium et présentant ainsi le rapport Si/Al le plus bas pouvant être obtenu (Figure 19 (D)). Ce matériau est friable et cassant.

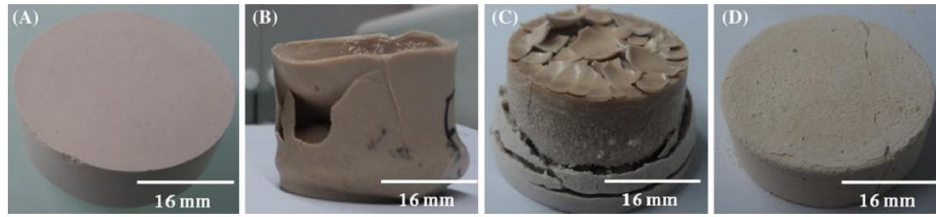


Figure 19. Observations des différents types de matériaux obtenus : (A) géopolymère, (B) gel, (C) matériau sédimenté synthétisé à partir d'une solution alcaline commerciale et (D) matériau consolidé synthétisé à partir de métakaolin et d'hydroxyde de potassium [167].

En fonction de leur contenu en silicium, aluminium et potassium, le positionnement des différents matériaux dans le ternaire Si-Al-K a permis de définir leurs domaines d'existence (Figure 20).

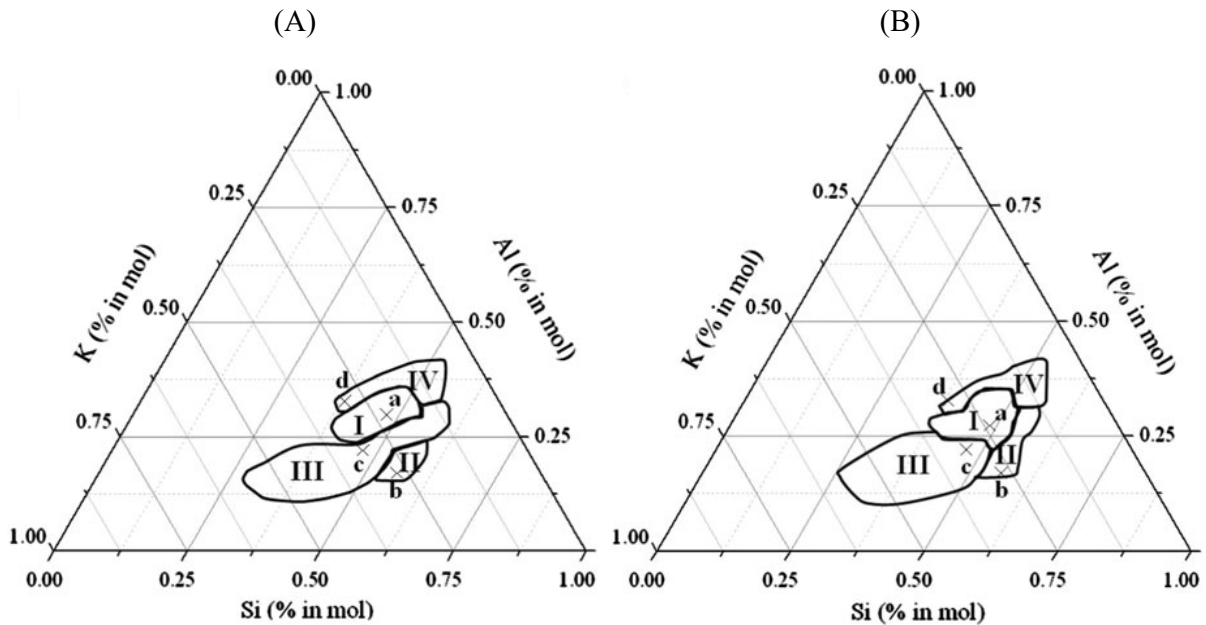


Figure 20. Positionnement dans le ternaire Si-Al-K des domaines d'existence des quatre types de matériaux identifiés Figure 19 synthétisés à 70 °C à partir (A) d'une solution alcaline commerciale (S_c) et (B) d'une solution alcaline synthétisée en laboratoire (S_l) (I : géopolymère, II : gel, III : matériau sédimenté and IV : matériau consolidé. a, b, c, d représentent les compositions choisies pour les analyses) [167].

La caractérisation de ces différents matériaux, notamment par spectroscopie infrarouge, a mis en évidence des différences de structures validant ainsi les domaines définis visuellement. En effet, cette technique est particulièrement pertinente pour l'étude des réseaux géopolymères. De nombreuses études se sont ainsi intéressées à la structuration de gels synthétisés par acidification d'une solution de silicate alcalin [172, 173, 174], de matériaux consolidés à base de silicate et de sable [153] ou encore de mousses minérales [105, 113]. Toutes ces études ont mis en évidence que la formation d'un matériau géopolymère homogène se traduisait par un déplacement de la bande relative aux espèces siliceuses⁴ de type Q^2 de 30 à 40 cm^{-1} puis par une augmentation de

⁴ La notation Q^n permet de décrire la structure des silicates, où Q représente le noyau de silicium à n atomes d'oxygène pontant et $(4-n)$ atomes d'oxygène non-pontant dans un environnement tétraédrique. L'exposant n indique ainsi le degré de connectivité du silicium, qui est un nombre entier compris entre 0 et 4.

l'absorbance de cette même bande [113, 172, 174]. Le suivi de ce déplacement permet donc de poser des scénarii derrière les observations, la dissolution des silicates et aluminates étant une étape déterminante dans la cinétique de géopolymérisation [175].

A l'état initial, la concentration des espèces silicatées, provenant majoritairement de la solution de silicate, est supérieure à la concentration des aluminates dissous. Si le ratio Si/Al reste faible, le processus de polymérisation est modifié et ne conduit qu'à la cohésion entre les particules d'alumino-silicates, tout comme dans le cas du matériau durci où la dissolution des silicates et des aluminates a lieu simultanément, ce qui se traduit en infrarouge par l'absence de déplacement de la bande relative aux espèces de type Q^2 . L'utilisation d'une solution de silicate augmente le ratio Si/Al initial et entraîne la dissolution des particules d'aluminosilicate. Dans ce cas, des liaisons Si-O-Al sont formées, ce qui est caractérisé par le déplacement de la bande Q^2 , et elles conduisent à la formation d'un réseau géopolymère. Lorsque le ratio Si/Al est trop grand par rapport au domaine d'existence des géopolymères, la bande Q^2 présente des déplacements en dehors de la gamme 30 – 40 cm^{-1} . Dans ce cas, différents réseaux Si-O-T (T = Si ou Al) sont formés en fonction de la réactivité des silicates de types Q^0 ou Q^1 contenu dans la solution alcaline initiale, conduisant à la formation d'un matériau de type gel.

Ce positionnement ne peut cependant pas être généralisé car il dépend du degré de polymérisation des espèces siliceuses présentes initialement dans la solution d'activation, qui dépend de la valeur de pH, de la concentration, donc de la teneur en eau de la solution, et du ratio silicium/alcalin [176]. La comparaison entre les domaines d'existence pour des matériaux synthétisés à partir d'une solution alcaline commerciale (S_c , Figure 20 (A)) ou à partir d'une solution alcaline obtenue en laboratoire par mélange de silice amorphe et d'hydroxyde de potassium (S_l , Figure 20 (B)) montre clairement les variations possibles. En effet, la modification de la solution d'activation modifie significativement les domaines d'existence. La Figure 21 présente les différents domaines suivant les ratios Si/Al et Si/K. Par rapport à S_c , l'utilisation de S_l étend la zone I, relative au géopolymère, vers un rapport Si/Al plus élevé, étend également la zone II, relative à la formation d'un gel, vers un rapport Si/Al plus faible et un rapport Si/K plus élevé, et réduit la zone III, relative à l'obtention de matériaux sédimentés, vers un rapport Si/K plus faible. A composition chimique équivalente, un matériau synthétisé avec S_c peut donc conduire à la formation d'un matériau sédimenté, alors qu'il conduit à la formation d'un gel ou d'un géopolymère avec S_l .

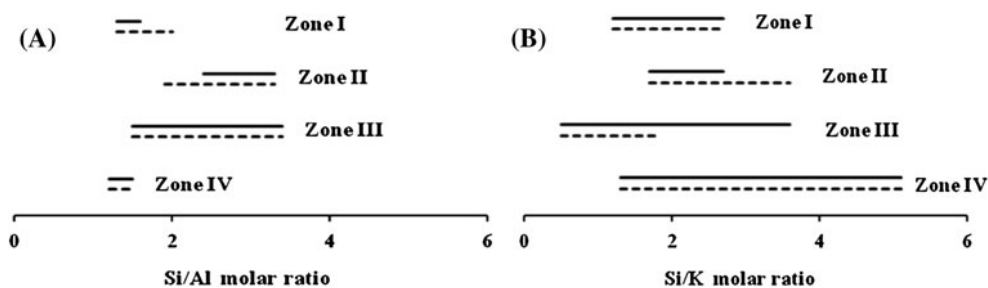


Figure 21. Positionnement des domaines d'existence des quatre types de matériaux en fonction (A) du ratio Si/Al et (B) du ratio Si/K. Les domaines définis pour la solution commerciale S_c sont représentés avec un trait continu et ceux pour la solution élaborée en laboratoire S_l sont en pointillés. (I : géopolymère, II : gel, III : matériau sédimenté and IV : matériau consolidé) [167].

Cette nouvelle répartition des domaines d'existence des différents matériaux est à mettre en lien avec les propriétés des solutions utilisées. En effet, la solution S_1 à l'état initial contient une part plus importante d'espèces de types Q^0 et Q^1 que S_c , et sera donc plus apte à dissoudre les phases aluminosilicatées. Cette différence contribue ainsi à l'extension de la zone I, relative aux géopolymères, vers des ratios Si/Al plus élevés en permettant d'attaquer une quantité plus importante d'aluminates. L'extension de la zone II, relative aux gels, au détriment de la zone III, relative aux matériaux sédimentés, est également à mettre en lien avec la viscosité des solutions d'activation utilisées. En effet, la viscosité plus importante de S_1 par rapport à S_c [177] permet de limiter les phénomènes de sédimentation et donc d'obtenir plus facilement un matériau homogène qui par contre aura le comportement des matériaux de type gels.

III.1.b. Carbonatation et efflorescence

La carbonatation est un phénomène de dégradation commun des matériaux cimentaires, qui peut affecter de manière critique la durabilité à long terme d'infrastructures du Génie Civil. De manière générale, la carbonatation se produit par la réaction entre le dioxyde de carbone de l'air et une matrice cimentaire, géopolymère ou alcali-activée. Le dioxyde de carbone, sous forme gazeuse, peut en effet pénétrer les différents réseaux au travers de la porosité ou de fissures. En présence d'eau, ce gaz peut se dissoudre et former des carbonates en solution [178]. Une fois en solution, il peut réagir avec les hydrates du ciment, notamment la portlandite, ou avec les alcalins du géopolymère, les convertissant ainsi en carbonate de calcium insoluble [179], ou en carbonate ou hydrogénocarbonate de potassium ou de sodium [180]. Cette carbonatation peut conduire à la formation d'efflorescences. Dans le cas des géopolymères [181], la formation d'efflorescences est favorisée par la présence d'une microstructure poreuse ouverte et donc fortement perméable [182], par la très forte concentration en alcalin de la solution porale [183] et par la présence de cations alcalins faiblement liés dans le réseau géopolymère [184]. La formation des efflorescences est donc un bon indicateur de l'intégration des alcalins dans le réseau et de la stabilité du matériau. Dans le cas des géopolymères, celle-ci apparaît généralement quelques jours après la fin de cure en température, lorsque l'échantillon est exposé à l'atmosphère ambiante. Elle se manifeste par un changement de coloration de l'échantillon et l'apparition de petits cristaux blancs de carbonate. La Figure 22 présente une échelle de carbonatation de 0 à 4 proposée dans le cadre de l'étude de l'activation alcaline des deux cendres volantes [70].

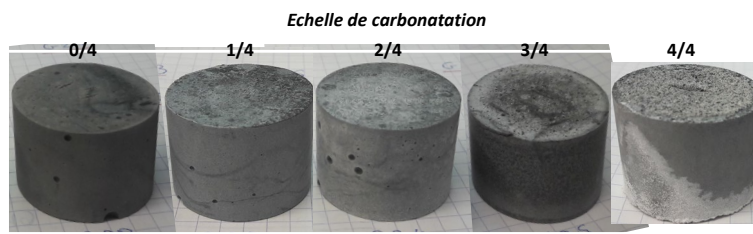


Figure 22. Définition d'une échelle de carbonatation permettant d'évaluer visuellement l'état d'un matériau à l'issue de sa prise et un temps de cure de 7 jours.

L'objectif était de comparer l'activation de deux cendres volantes de compositions chimiques proches, mais présentant des granulométries différentes ($d_{50} = 37,9 \mu\text{m}$ pour la cendre volante 1 et $d_{50} = 18,8 \mu\text{m}$ pour la cendre volante 2). Les différentes formulations sont composées de cendres

volantes, d'hydroxyde de sodium, de silicate de sodium et d'eau. L'évaluation du taux de carbonatation de chaque composition après 7 jours de cure par rapport à l'échelle de carbonatation a permis d'évaluer l'activation alcaline en fonction de la teneur en cendres volantes, de la teneur en alcalins anhydres, provenant de la solution alcaline et de l'hydroxyde de sodium, et de la teneur en eau (Figure 23). Quinze formulations pour chaque type de cendres volantes ont ainsi pu être évaluées sur des domaines quasi-identiques entre les deux types de cendres. D'un point de vue molaire, les différences induites par le changement de cendres sont faibles car leurs compositions sont très proches, c'est pourquoi il est possible de simplement réfléchir en termes de pourcentage massique des différentes phases présentes pour la comparaison.

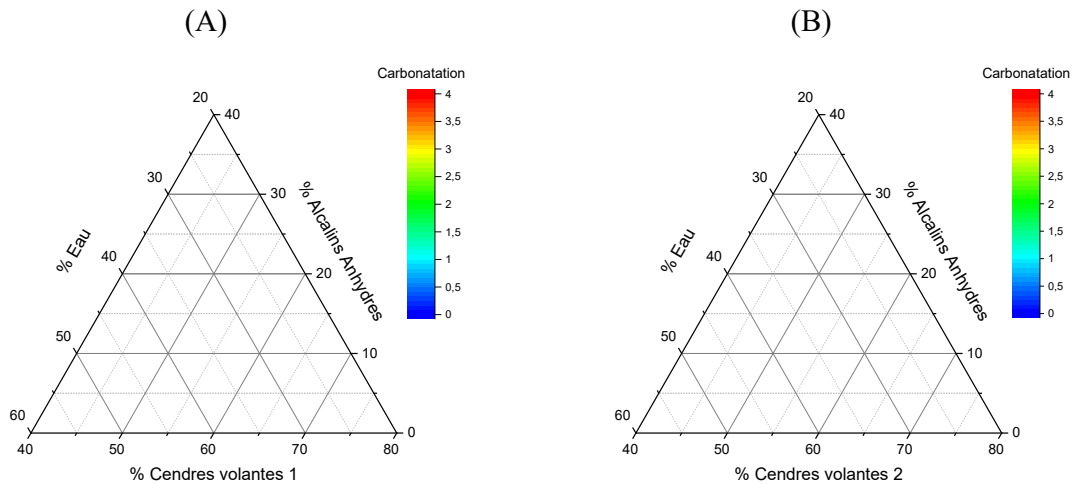


Figure 23. Ternaire représentant la carbonatation en fonction de la teneur en cendres volantes, en hydroxyde de sodium et de la phase liquide. L'échelle de couleurs s'étend de 0 à 4 en accord avec l'échelle de carbonatation définie en Figure 22 [100].

Une forte zone de carbonatation est observée dans le cas des cendres volantes 1. Elle correspond à un domaine où la teneur en eau est élevée par rapport à la teneur en cendres avec une teneur en alcalins anhydres globalement constante. La concentration de la solution d'activation est donc plus faible et conduira à des réactions d'activation des cendres moins importantes et plus superficielles. Une quantité importante d'alcalin n'est donc pas intégrée dans le réseau d'hydrates ou de géopolymère en développement et évolue donc vers une forme carbonatée plus stable.

Cette zone de carbonatation apparaît dans une moindre mesure pour les cendres volantes 2, n'atteignant que 2,5 sur l'échelle de carbonatation. Cette différence peut être mise en lien avec la différence de distribution granulométrique entre les deux cendres. Les cendres volantes 1 présentant un d_{50} deux fois plus important que les cendres volantes 2.

Ces observations visuelles n'apportent bien sûr aucune information quantifiée et doivent être complétées par différentes techniques de caractérisations afin d'établir réellement les microstructures formées et la durabilité du matériau. Cependant, lors d'une étape de sélection de paramètres en formulation, ces observations sont essentielles pour cibler rapidement les domaines d'études intéressants pour l'obtention de liants minéraux.

III.2. Approche globale – Bilan hydrique

Les avancées de réaction, et donc le suivi du durcissement, peuvent également être étudiées de manière assez globale en s'intéressant à la structuration de l'eau dans le matériau. En effet, le rôle de l'eau dans chacun des mécanismes de consolidation est central, puisqu'elle intervient toujours en tant que vecteur dans les réactions (voir §II.3). Au cours du temps et selon les phénomènes chimiques ou physiques, l'eau sera présente sous différentes formes dans le liant minéral. Une première classification propose de différencier des types d'eau en fonction de leur intégration dans le réseau final du liant minéral [185]. En se basant sur la microstructure des matériaux cimentaires, quatre grandes catégories sont alors définies : l'eau capillaire (généralement appelée eau libre), l'eau adsorbée (adsorbée physico-chimiquement par des forces d'attraction), l'eau inter-couches (par exemple la couche d'eau entre les couches de C-S-H dans les liants cimentaires) et l'eau chimiquement liée (impliquée dans les réactions chimiques d'hydratation pour former de la portlandite, des C-S-H, des C-A-S-H ou encore de l'ettringite) [186, 187]. Cette classification de l'eau est en lien direct avec la structure d'une pâte de ciment hydratée [188, 185]. Une autre classification tient compte de la capacité de l'eau à s'évaporer, que l'on peut distinguer comme suit [189] :

- l'eau "évaporable", constituée principalement d'eau libre et d'eau librement adsorbée, pour laquelle l'évaporation est possible entre 30°C et 120°C ;
- l'eau " non évaporable ", qui correspond à l'eau inter-couche et chimiquement liée ; l'évacuation de cette eau nécessite un traitement thermique plus long et à plus haute température et entraîne la dégradation des hydrates pour des températures supérieures à 120°C.

Il est à noter que cette distinction pose bien sûr question lorsque les hydrates ou les réseaux présents ont des températures de déshydroxylation de l'ordre de 100 °C. En effet, certaines phases hydratées, telles que les sulfates de calcium, l'ettringite ou les C-S-H, ont des températures de déshydroxylation assez basses [190, 191].

Au cours de son utilisation et suivant ses conditions de conservation, l'eau contenue dans un liant pourra donc être évaporée par phénomène de séchage, rester dans le matériau sous la forme d'eau libre ou résiduelle, ou être intégrée dans les réseaux sous la forme d'eau liée. Chacun de ces types d'eau a un rôle à jouer dans le développement des microstructures et leur quantification permet donc d'obtenir une image de la structuration du liant à une échéance donnée et d'obtenir une information sur l'avancement des réactions.

III.2.a. Mesure de l'eau résiduelle – Critique de l'approche chantier

L'eau résiduelle est indispensable à la poursuite des réactions d'hydratation dans les liants, mais sa présence peut parfois devenir problématique. En effet, avec l'augmentation des cadences de construction, le dépôt de revêtement sur des chapes en béton encore humides arrive de plus en plus régulièrement, ce qui mène à l'apparition de pathologies liées à la présence d'eau résiduelle [192, 193]. Afin de prévenir ces dégradations, les normes se réfèrent donc à une teneur en humidité maximale autorisée dans la chape lors de son recouvrement. La teneur maximale acceptée varie suivant la composition du ragréage et la composition du sol de recouvrement. Plus le revêtement de

la chape est « étanche » et plus la teneur en humidité tolérée sera basse. Dans le cas d'une chape auto-nivelante à base de ciment, par exemple, l'humidité de la chape doit être inférieure à 5 % pour un sol textile déposé, et inférieur à 3 % pour un parquet flottant collé [194]. Il existe différentes techniques de mesure de la teneur en eau résiduelle tels que l'analyse thermique, l'utilisation de capteurs capacitifs, des méthodes tensiométriques, la titration chimique, l'absorption par micro-ondes [195], les méthodes spectroscopiques [196] et la méthode de la bombe à carbure (BAC) [197]. Cette dernière méthode est particulièrement intéressante car elle peut facilement être pratiquée sur site. En effet, lors de la pose d'un sol, et afin de déterminer l'humidité de la chape, les mesures d'eau résiduelle sont souvent faites au moment de la pose. L'évaluation doit donc être rapide et des tests en laboratoire ne sont pas envisageables. C'est pourquoi la norme recommande une mesure de l'humidité de la chape par la méthode de la BAC [194].

Cette méthode permet de mesurer la teneur en eau résiduelle d'un matériau en se basant sur la pression générée par l'acétylène formé lors de la réaction du carbure de calcium avec l'eau [198, 199, 200]. Pour cela, le matériau à étudier est introduit sous forme de poudre ou grossièrement broyé dans une bouteille étanche munie d'un manomètre avec quatre billes en acier et une ampoule de carbure de calcium [201]. L'agitation de la bouteille brise la capsule de carbure et ce dernier peut ainsi réagir avec l'eau résiduelle contenue dans le matériau. La quantité d'acétylène formée est facilement déterminable par la mesure de la pression dans la bouteille, la loi des gaz parfaits établissant la relation entre pression et quantité de gaz. Cette mesure est réalisée 11 minutes après le début de l'essai, en accord avec le protocole normé de la BAC [194]. L'utilisation d'abaques permet ensuite de remonter rapidement sur chantier à la teneur en eau du matériau en fonction de la pression de gaz obtenue et de la quantité de matériau introduite, celle-ci étant d'autant plus faible que l'estimation de la teneur en eau est grande. Cette technique a été largement éprouvée sur des liants à base de ciment Portland, mais la question de sa pertinence se pose sur les chapes alternatives au Portland, notamment à base d'anhydrite ou d'ettringite, qui connaissent un développement important. En effet, le choix d'une technique d'évaluation de l'eau libre doit être adaptée aux types d'hydrates contenus dans le matériau afin d'éviter leur dégradation et d'entraîner une surestimation de la teneur en eau résiduelle. Dans le cas des chapes à base de liants ettringitiques, l'hydrate principal est l'ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), qui est l'un des hydrates les plus sensibles à la déshydroxylation. En effet, elle présente une forte teneur en eau, contenant globalement 32 molécules de H_2O qui se trouvent plus ou moins liées dans sa structure [202]. Afin d'évaluer la pertinence d'une évaluation de l'eau résiduelle dans l'ettringite par la BAC, une étude comparative entre cette technique et un séchage à 38 °C a été réalisée par Prud'homme *et al.* [203]. La Figure 24 présente l'évolution dans le temps de la pression dans la BAC lors d'un essai sur silice, dont la teneur en eau résiduelle est pré-déterminée, et sur ettringite de synthèse. Pour un matériau standard et simple, tel que la silice, la pression dans la BAC évolue dans les premières minutes de l'essai puis se stabilise et n'évolue plus après 10 minutes. Dans le cas d'un essai sur ettringite, la pression dans la BAC évolue continuellement au cours du temps et ne se stabilise pas dans les 20 premières minutes. Son augmentation se poursuit même au-delà de 120 minutes. Bien que non stabilisée, en s'en tenant au protocole de la BAC, la lecture à 11 minutes de la pression permet d'estimer la teneur en eau résiduelle de l'ettringite à 6,4 %_{mas}, ce qui est très différent de l'estimation faite par un séchage à 38 °C pendant 7 jours qui permet d'estimer la teneur en haut en 2,5 %_{mas}.

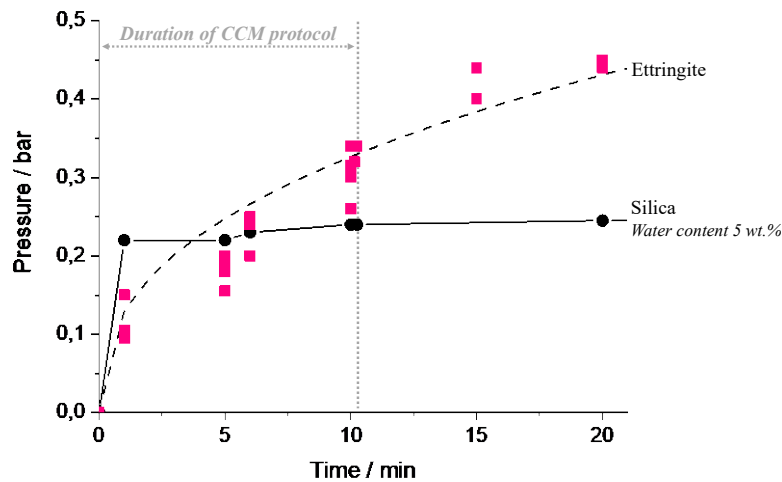


Figure 24. Evolution de la pression dans la bombe à carbure en fonction du temps dans le cas de silice à teneur en eau contrôlée (5 wt.%) et dans le cas de l'ettringite durant les 20 premières minutes de mesures [203].

Après deux heures de contact entre l'ettringite et le carbure de calcium, la pression dans la BAC atteint une valeur de 0,89 bar, ce qui correspond à une teneur en eau résiduelle de 17,6 %_{mas}. L'évolution de la pression et la valeur très élevée de teneur en eau résiduelle suggère l'altération de l'ettringite, qui, en tenant compte de l'eau résiduelle évaluée par séchage à 38 °C, serait alors estimée à 34 %_{mas} de l'ettringite initiale. Cette altération touche l'eau structurale de l'ettringite et se traduit par une altération microstructurale. Une comparaison des spectres infrarouges entre l'ettringite initiale, l'ettringite après 7 jours à 38 °C, et l'ettringite après 2 h de mesures à la BAC est présentée Figure 25. L'évaluation par séchage ne semble pas induire de modification structurale ou de carbonatation. En effet, toutes les bandes infrarouges sont présentes avec la même intensité d'absorption. En revanche, l'analyse à la BAC entraîne une évolution très nette des spectres infrarouges et, par voie de conséquence, de la microstructure. En effet, la diminution des bandes relatives aux liaisons -OH de l'ettringite, notamment celle à 3407 cm⁻¹, est clairement observable dès les 10 premières minutes de manipulation (Figure 25).

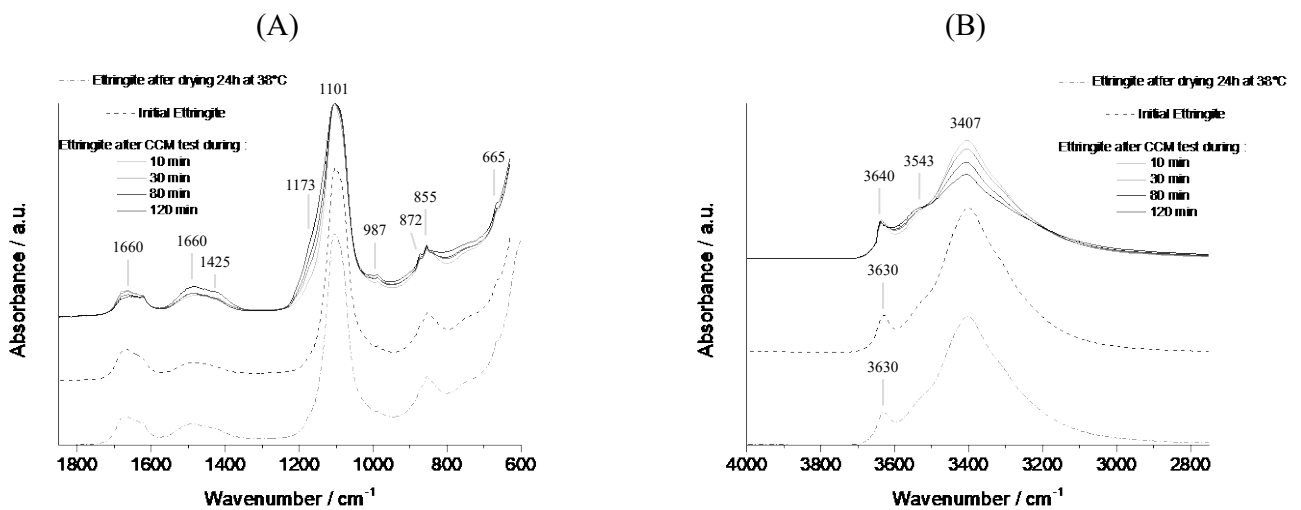


Figure 25. Spectres infrarouges dans la région (A) 1850 - 600 cm⁻¹ et (B) 4000 - 2750 cm⁻¹ de l'ettringite avant et après un séchage à 38 °C durant 24h ou après différents temps de mesure lors d'un test à la bombe à carbure [203].

Les bandes aux environs de 3630 cm^{-1} également relatives à une partie des liaisons $-\text{OH}$ ont progressivement disparu au profit de la bande à 3640 cm^{-1} relative à la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ces observations par spectroscopie infrarouge se retrouvent également par analyses thermiques [203].

Ces essais, réalisés sur de l'ettringite synthétisée, marquent les limites d'utilisation de la méthode de la BAC pour l'évaluation de l'eau résiduelle dans des matières premières synthétiques ou des hydrates sensibles à la déshydroxylation.

La valeur de l'eau résiduelle mesurée est alors surestimée au détriment du matériau développé, notamment dans le cas des chapes. Face à la simplicité et à la rapidité de l'essai à BAC, un regard critique doit donc être porté sur les résultats obtenus en fonction des matériaux analysés. Même si d'autres techniques telles que l'étuvage ou les mesures en laboratoire (ATD-ATG et IRTF) n'offrent pas l'avantage d'être réalisées en peu de temps sur le chantier, elles peuvent offrir une mesure fiable et réellement représentative de la quantité d'eau résiduelle présente dans le matériau.

III.2.b. Bilan hydrique et degré de saturation

La définition de la répartition de l'eau de gâchage en eau liée, eau évaporée et eau résiduelle, appelé bilan hydrique, est indispensable pour comparer différentes compositions de liants. Cette approche ne tenant pas compte des différents types de phases cristallines est particulièrement intéressante dans une démarche de semi-quantification en présence de phases amorphes et pour laquelle l'utilisation de la DRX n'est donc pas possible. En se basant sur les travaux de Kedziora [67], le bilan hydrique d'un liant minéral peut être établi en étudiant l'évolution de sa composition en fonction du temps suivant la représentation schématique présentée Figure 26.

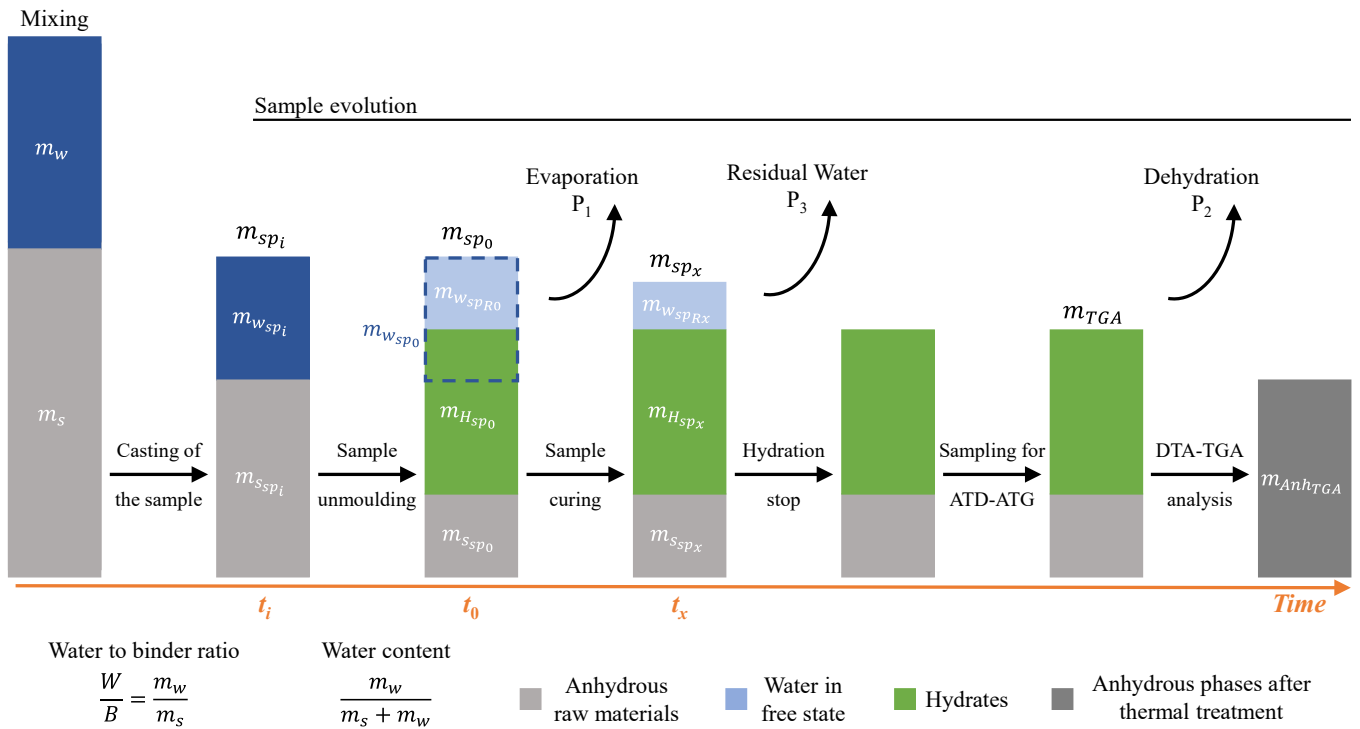


Figure 26. Description schématique de l'évolution d'une éprouvette de liant minéral en fonction des différentes étapes visant à déterminer la répartition de l'eau dans le matériau entre eau évaporée, eau résiduelle et eau liée.

Si cette répartition semble évidente et particulièrement simple, la réalisation d'un bilan hydrique est complexe de par la diversité de manipulations qu'il implique et du risque d'erreur de mesures. La composition initiale d'un liant comprend une masse d'eau (m_w), appelée eau de gâchage, et une masse solide (m_s), composée des matières premières du liant. Le ratio entre l'eau et les matières premières est noté W/B . Une fois gâché, le mélange est coulé dans des moules conservés en endogène selon une durée propre à chaque étude. Après démoulage, l'éprouvette a une masse initiale m_{sp_0} . Quel que soit le mode de conservation, l'eau peut soit s'évaporer, soit participer aux réactions d'hydratation, soit rester sous forme résiduelle.

L'évaluation du pourcentage d'eau évaporée (P_1) se fait par différence de masse entre l'éprouvette au moment du démoulage (m_{sp_0}) et l'éprouvette au temps x considéré (m_{sp_x}) par rapport à la masse d'eau théorique de l'éprouvette au démoulage ($m_{w_{sp_0}}$) (Eq. 1), ce qui permet d'obtenir le pourcentage d'eau évaporée par rapport à l'eau initiale de la composition. Le suivi de la masse des éprouvettes à différentes échéances de temps permet ainsi de suivre la répartition entre l'eau évaporée et l'eau restant dans l'éprouvette, composée de l'eau résiduelle et de l'eau liée.

$$P_1 = \frac{m_{sp_0} - m_{sp_x}}{m_{w_{sp_0}}} * 100 \quad \text{Équation 1}$$

$$\text{Avec} \quad m_{w_{sp_0}} = m_{sp_0} * \frac{m_w}{m_w + m_s} \quad \text{Équation 2}$$

La teneur en eau liée peut ensuite être évaluée par analyse thermique. A haute température, les hydrates formés se décomposent et libèrent leur eau de constitution, associée au pourcentage de perte de masse noté P_{TGA} . Afin d'évaluer la part d'hydrates formés dans le matériau, cette perte de masse est considérée entre 30°C et 450°C. Comme évoqué précédemment, la difficulté en analyse thermique est de différencier les pertes de masses des hydrates et de l'eau résiduelle contenue dans le matériau. Afin de s'affranchir de cette dernière, un arrêt d'hydratation à l'acétone est réalisé sur les échantillons permettant d'obtenir un matériau constitué uniquement d'hydrates et d'anhydres. La teneur en eau liée dans l'échantillon par rapport à l'eau théorique initiale de l'échantillon analysé ($m_{wth_{TGA}}$) peut alors s'écrire :

$$P_2 = \frac{P_{TGA} * m_{TGA}}{m_{wth_{TGA}}} * 100 \quad \text{Équation 3}$$

La masse d'eau initiale de l'échantillon analysé par ATG ($m_{wth_{TGA}}$) peut s'exprimer en fonction de la masse anhydre obtenue après analyse ($m_{Anh_{TGA}}$) et du ratio eau sur liant (W/B) (Eq. 4). La masse de l'échantillon analysé par analyse thermogravimétrique (m_{ATG}) peut s'exprimer en fonction du pourcentage d'eau liée mesurée par analyse thermogravimétrique (P_{ATG}) et de la masse anhydre obtenue après analyse ($m_{Anh_{TGA}}$) (Eq. 5).

$$m_{wth_{TGA}} = m_{Anh_{TGA}} * \frac{W}{B} \quad \text{Équation 4}$$

$$\text{Et} \quad m_{TGA} = m_{Anh_{TGA}} + m_{TGA} * P_{TGA} \quad \text{Équation 5}$$

$$\text{D'où} \quad m_{Anh_{TGA}} = m_{TGA}(1 - P_{TGA}) \quad \text{Équation 6}$$

Finalement, la teneur en eau liée par rapport à la teneur en eau de l'échantillon peut s'exprimer simplement en fonction du pourcentage de perte de masse mesuré par analyses thermiques (Eq. 7).

$$P_2 = \frac{P_{TGA}}{\frac{W}{B} * (1 - P_{TGA})} * 100 \quad \text{Équation 7}$$

Enfin, l'eau résiduelle est déduite des deux mesures précédentes et correspond à l'eau totale (100) à laquelle sont soustraites l'eau liée et l'eau évaporée (Eq. 8).

$$P_3 = 100 - P_1 - P_2 \quad \text{Équation 8}$$

La représentation schématique présentée ici et utilisée dans les travaux de Kedziora [67] est viable à partir du moment où le liant ne contient pas de matière première initiale avec de l'eau liée. Dans le cas contraire, comme par exemple dans le cas de liant en base sulfate contenant des quantités non-négligeables de plâtre, cette eau liée doit être prise en compte dans la quantité d'eau initiale du liant et est donc à différencier de l'eau de gâchage.

L'ensemble de ces calculs permet de comparer différents types de liants ou différentes conditions de cure. La Figure 27 présente les résultats de bilans hydriques obtenus sur des liants à base de laitier activé par ajout de sulfate de calcium, de chaux et de sulfate de potassium selon deux modes de conditions de cure, à savoir sous air et en endogène. Ce bilan hydrique, dans le cas du laitier, permet de lier le blocage des réactions d'hydratation à une faible saturation du réseau poreux.

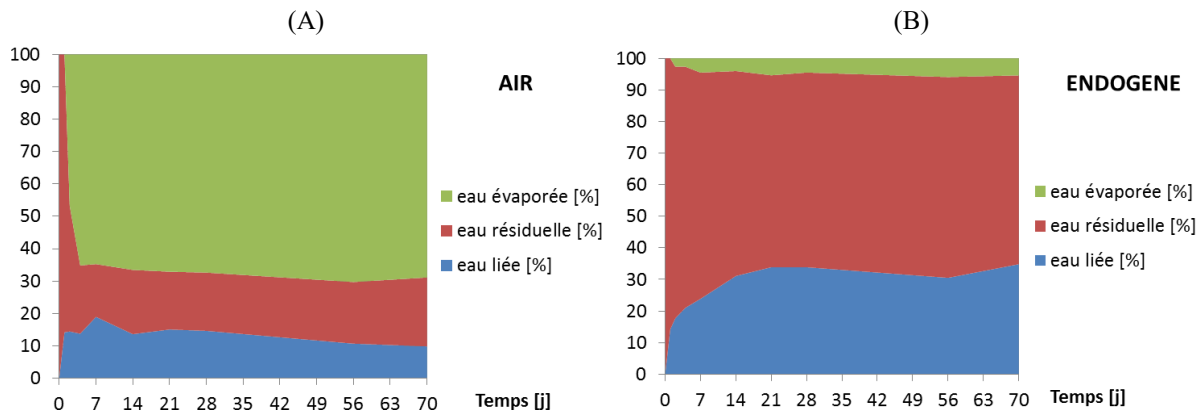


Figure 27. Bilan hydrique en fonction du temps en jours d'un liant à base de laitier activé en condition de conservation (A) sous air et (B) endogène. L'axe des ordonnées correspond au pourcentage des différents types d'eau [67].

En effet, en condition de séchage, le maximum d'eau évaporable est atteint dès 7 jours. Cette échéance correspond également au maximum d'eau liée dans le mélange et donc au minimum d'eau résiduelle restante. A hauteur de 20 % environ, cette dernière ne permet pas au laitier de s'hydrater et le système se retrouve dans un état « figé ». L'eau liée n'évolue plus, ce qui traduit bien un arrêt

des réactions d'hydratation. Ce résultat est cohérent avec la stagnation des performances mécaniques qui a été observé dans cette étude après 7 jours (Figure 28).

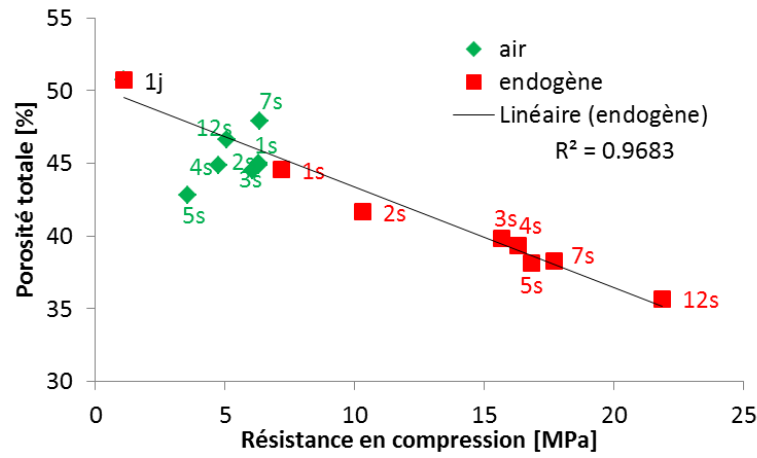


Figure 28. Evolution de la porosité totale d'éprouvettes de laitier activé en fonction de la résistance en compression suivant différentes échéances conservées à l'air ou en endogène [67].

En conservation endogène, donc en conservant la quasi-totalité de l'eau incorporée au gâchage, l'eau liée augmente au cours du temps, ce qui implique une diminution simultanée de l'eau résiduelle. Cette augmentation d'eau liée est synonyme d'augmentation de la quantité d'hydrates et donc de la poursuite des réactions d'hydratation. Ces résultats sont également en accord avec l'augmentation des performances mécaniques au cours du temps pour ce mode de conservation (Figure 28).

Ces jeux de réactions sont contrôlés par l'eau résiduelle contenue dans le matériau et présente dans les pores. A partir de l'évaluation du volume poreux des échantillons, par porosimétrie mercure par exemple, il est ainsi possible de définir un volume de pores remplis d'eau, assimilable au volume d'eau résiduelle dans le matériau et de déterminer le degré de saturation du système qui revient à corréler l'eau restant dans le système (eau résiduelle) à la porosité totale du système (Eq. 9).

$$\text{Degré de saturation} = \frac{\text{volume des pores remplis d'eau}}{\text{volume des pores}} \quad \text{Équation 9}$$

$$\text{Avec } \text{Volume des pores remplis d'eau} = P_3 * m_{wep_0} \quad \text{Équation 10}$$

$$\text{Et } \text{Volume des pores} = \text{porosité totale [\%]} * \text{volume de l'éprouvette [cm}^3\text{]} \quad \text{Équation 11}$$

Si le degré de saturation est égal à 1, le système est saturé et l'hydratation n'est pas limitée par l'eau. Si le degré de saturation est inférieur à 1, le système est désaturé, et c'est la teneur en eau résiduelle qui contrôle l'hydratation. Dans le cas du liant étudié, les degrés de saturation à chaque échéance pour le système conservé à l'air ou en endogène (Figure 29) sont inférieurs à 1.

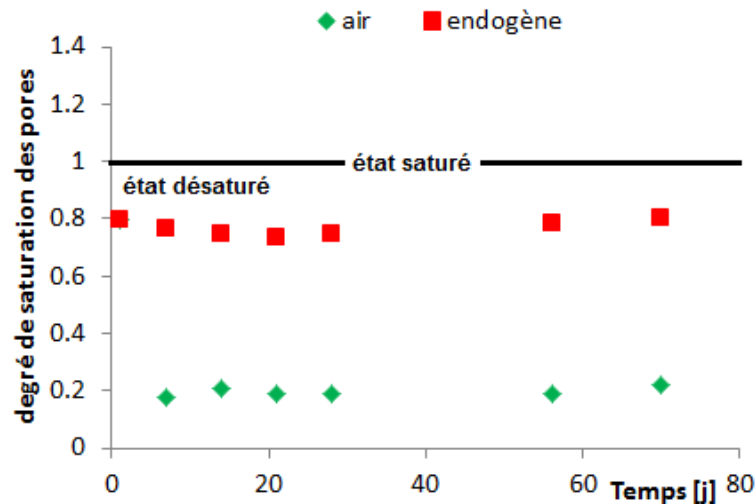


Figure 29. Degré de saturation des pores d'éprouvettes de laitier activé en fonction de leur mode de conservation, soit à l'air, donc en condition de séchage, soit en endogène et en fonction du temps de cure en jours [67].

Quel que soit le mode de conservation, le système est désaturé en eau. En revanche, les différences d'eau résiduelle et de porosité entre les deux modes de conservation se répercutent sur le degré de « désaturation ». En effet, la désaturation est plus importante en condition de séchage, le degré de saturation est égal à 0,2 contre environ 0,8 en cure endogène. En conservation à l'air, la faible quantité d'eau résiduelle (~20%) et la porosité élevée (~45%) conduisent à un système désaturé et au blocage des réactions d'hydratation. En condition endogène, l'eau résiduelle reste élevée même après 70 jours de cure (~ 60%) et la porosité diminue au cours du temps pour passer de ~50% à ~35%, traduisant le développement d'hydrates et l'affinement de la microstructure.

Le degré de saturation calculé à partir de l'eau résiduelle et de la porosité totale du matériau hydraté renseigne donc sur la disponibilité de l'eau permettant au système de s'hydrater. A partir de ce degré de saturation, de la distribution poreuse, de la nature des hydrates formés et de leurs caractéristiques, il est possible de déterminer si des hydrates pourront encore précipiter dans la distribution poreuse. Pour cela, la population de pores contenant de l'eau (rayon de pore associé à la frontière entre la phase air et la phase eau liquide, appelé rayon du ménisque (r_m)) et d'autre part, le rayon de cristallisation (r_c), à partir duquel le phénomène de cristallisation des hydrates peut avoir lieu, doivent être identifiés :

- *Le rayon de ménisque* peut être déterminé graphiquement connaissant la porosité, la distribution poreuse et le degré de saturation. La porosité totale multipliée par le degré de saturation renseigne sur le volume de pores vides à une échéance d'hydratation. Le report du pourcentage de pores vides sur la distribution en volume de la porosité permet de déterminer la valeur du rayon du ménisque. Tous les pores dont le rayon est inférieur au rayon r_m sont saturés en eau. La saturation du milieu évoluant avec le vieillissement du matériau, le rayon de ménisque est une grandeur à évaluer pour chaque échéance.
- *Le rayon de cristallisation* est propre à chaque hydrate et définit la taille minimale du pore dans lequel l'hydrate pourra cristalliser. En effet, pour un rayon de pore donné, tous les cristaux qui précipitent ont un rayon inférieur ou égal au rayon de ce pore. Pour que la cristallisation ait lieu, la force ionique de la solution doit également être suffisante. Le rayon de cristallisation est donc déterminé à partir des indices de sursaturation des hydrates et des

équations de Correns et Laplace relatives à la pression de cristallisation et à l'énergie libre interfaciale entre le cristal et le liquide [204, 205]. La disponibilité des ions et la saturation du système évoluant avec le temps, le calcul du rayon de cristallisation nécessite l'utilisation de modèles cinétiques comme celui développé par Georgin *et al.* [206].

A partir de ces deux rayons, il est donc possible de déterminer si un type d'hydrate peut précipiter. Si le rayon de cristallisation est inférieur au rayon de ménisque, les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu. Si le rayon de cristallisation est supérieur au rayon de ménisque, il ne peut pas y avoir de précipitation d'hydrates. Dans ce dernier cas, les pores où les hydrates pourraient précipiter ne contiennent pas d'eau et la réaction chimique ne peut donc pas avoir lieu.

La Figure 30 présente un exemple du positionnement des rayons de cristallisation et de ménisque par rapport à la distribution poreuse d'un liant à base de ciment alumineux, laitier et de sulfate de calcium après 7 jours de vieillissement et conservé en endogène. Dans ce cas, le rayon de ménisque est supérieur au rayon de cristallisation des C-S-H et du gypse. Tant que le taux de saturation de l'échantillon sera maintenu, les C-S-H et le gypse pourront précipiter contrairement à l'ettringite dont le rayon de cristallisation est plus grand que le rayon de ménisque.

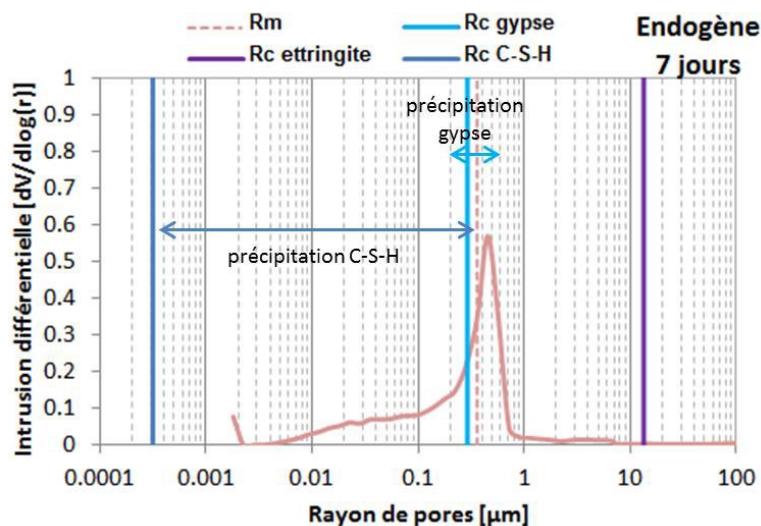


Figure 30. Positionnement du rayon du ménisque (r_m) et du rayon de cristallisation (r_c) des différents hydrates sur la distribution poreuse d'un échantillon de liant minéral à 7 jours en conservations endogènes [67].

Le bilan hydrique, en quantifiant les différents types d'eau contenus dans le matériau, fournit des informations essentielles à la compréhension de son évolution. Une grande attention est souvent portée à l'eau liée, relative aux d'hydrates, mais la quantification de l'eau résiduelle est le point clef pour estimer le potentiel de poursuite des réactions. Son estimation est complexe, et si les méthodes de chantier s'avèrent rapides, elles montrent des biais dans le cas de liants non-communs faussant son estimation. L'évaluation en laboratoire, combinée à la caractérisation du réseau poreux, permet de déterminer le degré de saturation et d'en déduire les espèces pouvant encore précipiter.

Ce dernier point n'est cependant possible qu'en connaissant les assemblages d'hydrates présents. Si les techniques de caractérisation classiques sont suffisantes à moyens et longs termes, la mise en place de caractérisation in situ est nécessaire pour avoir ces informations à courts termes.

III.3. Approche locale - Suivi in-situ

Les analyses présentées dans les paragraphes précédents sont généralement menées après le début de la structuration des matériaux (§III.1) ou au minimum dans les six premières heures (§III.2). Or, les performances mécaniques et la durabilité des liants minéraux dépendent des caractéristiques de la microstructure de la matrice et de sa cinétique de développement à très jeune âge, c'est-à-dire dans les tous premiers instants de la réaction. Les différentes caractéristiques, comme la solubilité ou la stabilité chimique des hydrates formés au jeune âge, contrôlent la capacité de résistance de la matrice à la carbonatation ou à la fissuration, et donc, plus globalement, sa durabilité. Les liants peuvent également présenter des variations de volume importantes au jeune âge en raison du retrait ou du gonflement imposé par les réactions d'hydratation et l'environnement hydrique et thermique du matériau. L'amélioration des connaissances sur le comportement au jeune âge est donc un objectif majeur dans le développement de nouveaux liants.

Il est cependant assez difficile avec les techniques classiques de pratiquer des analyses à plus courtes échéances en raison de la fragilité de la microstructure en cours de développement, les réactions de dissolution-précipitation conduisant au durcissement du liant minéral débutant dès les premiers instants de la mise en contact du liquide et de la poudre le composant. L'utilisation de méthode de caractérisation *in situ* prend alors tout son sens. Encore une fois, ces premiers instants peuvent être abordés de différentes manières avec :

- *Une approche globale et physique*, renvoyant ainsi l'évolution de l'état général du matériau, avec le recours au test de pénétration à l'aiguille Vicat, qui informera juste sur le moment de transition liquide / solide, la méthode ultrasonore, qui fournira une évaluation non-destructive des caractéristiques mécaniques du liant par la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons [207], les mesures en rhéométrie dynamique, qui permettront d'étudier la structuration du liant grâce à l'évolution des modules de conservation ou des modules de perte [208, 209, 210].
- *Une approche microstructurale et physico-chimique* plus détaillée, s'attachant au suivi des réactions de dissolution et/ou de précipitation, à l'évolution de la microstructure et des liaisons chimiques. Dans ce cas, les techniques de caractérisation classiques sont adaptées, afin de suivre dans le temps le développement de la microstructure. C'est le cas notamment de la mesure de la valeur de pH et de la conductivité ionique, qui nécessiteront de travailler par contre en système dilué, de la diffraction des rayons X [211], de la tomographie aux rayons X [212] ou encore de la spectroscopie infrarouge [99, 206].

Chacune de ces techniques a cependant ses limites. Par exemple, la diffraction des rayons X ne peut renseigner que sur les hydrates cristallins et à partir du moment où une quantité suffisante est formée, la spectroscopie infrarouge est particulièrement sensible à l'eau, ce qui rend les spectres fortement masqués tant que la réaction d'hydratation n'a pas réellement débutée, la mesure de la valeur de pH et de la conductivité peuvent être saisies dès les premiers instants mais n'apportent qu'une information globale sur les réactions de dissolution / précipitation et reposent sur des théories valables uniquement en système dilué, donc éloignées des pâtes cimentaires. La nécessité de coupler ces méthodes expérimentales et d'y associer également l'utilisation de modèles décrivant le processus d'hydratation apparaît donc rapidement.

Cette partie s'attachera donc au cas d'étude de l'hydratation d'un liant ettringitique obtenu à partir de ciment alumineux et de sulfate de calcium hémihydraté, dont l'approche expérimentale par suivi *in situ* des valeurs de pH, de la conductivité ionique et en spectroscopie infrarouge sera complétée par l'utilisation d'un modèle chimique des cinétiques d'hydratation calibré à partir des essais expérimentaux.

III.3.a. Suivi *in situ* de la valeur de pH et de la conductivité

Le processus d'hydratation se traduit tout d'abord par le passage en solution des phases anhydres des matières premières réactives, puis par la précipitation de phases hydratées. Afin d'évaluer ces étapes, une possibilité est de mesurer l'évolution de la valeur de pH et de la conductivité ionique d'une suspension. En condition d'utilisation, les liants se présentent sous la forme d'une pâte dont le ratio entre eau et solide est souvent inférieur à 1, ce qui les place bien loin de la notion de solution aqueuse sur laquelle repose les théories de mesure de la valeur de pH et de la conductivité ionique. C'est pourquoi, les expériences sont souvent réalisées sur des suspensions présentant un fort taux de dilution. Par exemple, un rapport eau / solide de 20 permet d'obtenir une suspension homogène durant l'expérimentation et sans précipitation sur les électrodes ou sur les parois du bécher.

L'utilisation de ce type de mesure pour l'étude des mécanismes d'hydratation de liants ettringitiques est particulièrement intéressante en raison de la rapidité des phénomènes pouvant avoir lieu. La Figure 31 présente les résultats de suivi *in situ* obtenus pour un mélange contenant 75 %_{mas} de ciment alumineux, majoritaire en phase réactive de type mayenite, de formule $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ et notée C_{12}A_7 , et 25 %_{mas} de plâtre α . L'étude d'un mélange de deux matériaux est particulièrement complexe en raison de la compétition se produisant entre les différents composants. L'hydratation d'un mélange de ciment alumineux et de sulfate de calcium conduit à la formation d'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), de monosulfoaluminate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) et d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Bien que la réaction globale soit connue, la littérature fait état de peu d'informations sur les interactions qui se produisent entre les composants à jeune âge.

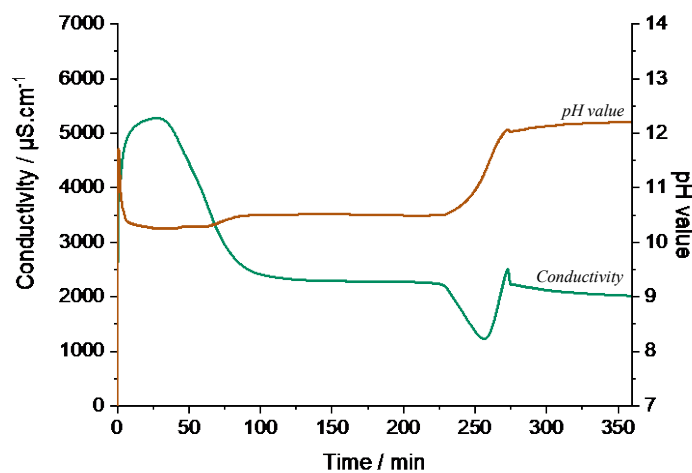


Figure 31. Suivi *in situ* de la conductivité et de la valeur de pH d'une suspension avec un ratio eau / solide de 20, avec pour phase solide un mélange de 75 %_{mas} de ciment alumineux et de 25 %_{mas} de plâtre α [206].

Deux phases peuvent être facilement distinguées dans l'évolution de la valeur de pH et de la conductivité ionique. En ce qui concerne la valeur de pH, celle-ci augmente immédiatement en raison de l'addition de la poudre à l'eau puis diminue et se stabilise à une valeur d'environ 10,5 après 100 min. Au-delà de 220 min, la valeur du pH augmente et se stabilise après 6 h à une valeur de 12,2. En ce qui concerne les mesures de conductivité, pendant la première étape, la conductivité augmente très rapidement durant les sept premières minutes pour atteindre une valeur de $5014 \mu\text{S.cm}^{-1}$ en raison de la dissolution rapide des espèces de surface. La conductivité évolue ensuite progressivement jusqu'à $5320 \mu\text{S.cm}^{-1}$, pour chuter brutalement après 110 min de réaction à une valeur de $2340 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Le système présente ensuite une période de stabilité de 110 min. Puis, une seconde étape plus complexe débute avec une diminution importante de la conductivité à partir de 220 min après le début de réaction. La conductivité diminue ainsi pendant 40 min, pour finalement atteindre sa valeur la plus basse ($1230 \mu\text{S.cm}^{-1}$). Assimilée à une réaction de précipitation, cette étape est suivie d'une augmentation de la conductivité durant 10 min ($2541 \mu\text{S.cm}^{-1}$), puis d'une faible diminution. La stabilisation de la conductivité de la solution est finalement atteinte après 6 h de réaction à une valeur de $2025 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

À partir de ces résultats, les hypothèses sur les mécanismes contrôlant la réaction pendant les trois premières heures sont difficiles à établir sans utiliser des techniques de caractérisation microstructurale. La DRX est couramment utilisée pour caractériser la microstructure du matériau après la phase de durcissement. Cependant, pour un temps aussi court, les espèces ne sont pas détectables avec cette technique en raison de leur faible cristallinité ou de leur petite quantité. C'est pourquoi dans cette étude, les mesures de conductivité ont été complétées par un suivi *in situ* en spectroscopie infrarouge.

III.3.b. Suivi in situ par spectroscopie infrarouge

Le développement de la spectroscopie infrarouge est intimement lié au développement des différents modes d'acquisition. Historiquement, ces modes ont été mis au point pour répondre à des problématiques pratiques ; il n'est pas faux de considérer que la plupart des techniques ont été développées pour analyser un type particulier de matière/matériau : comment obtenir le spectre infrarouge d'un liquide ? d'une poudre ? [213] Pour cela, différents types de lumières peuvent être analysées, à savoir :

- la lumière transmise, lorsque l'échantillon a une épaisseur suffisamment faible devant la longueur d'onde,
- la lumière diffuse, lorsque la lumière traverse le matériau en subissant de multiples réflexions au contact des particules du matériau,
- la lumière réfléchie après réflexion sur l'interface échantillon/milieu extérieur, lorsque le matériau est trop absorbant ou possède une épaisseur trop importante devant la longueur d'onde.

Dans le cas d'un suivi *in situ* par spectroscopie infrarouge, la lumière réfléchie est utilisée dans le cadre de la Réflexion Totale Atténuée (en anglais Attenuated Total Reflection, ATR). En se basant sur le principe de réflexion totale [213], un cristal non-absorbant dans l'infrarouge, et de fort indice de réfraction, est utilisé (n grand et k nul, avec n la partie réelle et k la partie imaginaire de l'indice de réfraction η du cristal). Classiquement, le cristal est en diamant ou en germanium. Après avoir

pénétré le cristal, l'angle d'incidence du faisceau est supérieur à l'angle critique θ_c à l'interface cristal/échantillon, et la réflectance vaut donc 1. Le phénomène de réflexion totale serait donc accompli à l'interface cristal/échantillon. Cependant, d'après Humbert [214] : « à cause des conditions de continuité des champs électriques à l'interface, un champ électrique parallèle à la surface est présent [...] ». Ce champ génère une onde progressive appelée « évanescente ». Cette onde pénètre l'échantillon et est absorbée par l'échantillon. La réflexion n'est plus totale, elle est qualifiée de réflexion totale atténuée.

Cette méthode d'analyse est particulièrement intéressante car elle permet aussi bien d'analyser des poudres, des massifs, des liquides ou encore des pâtes sans préparation préalable de l'échantillon et sans ajout de matière pouvant entraîner des modifications de compositions. L'utilisation d'un cristal de type diamant autorise également l'étude de matériau particulièrement dur ou corrosif sans risque de dégradation. Dans le cas d'un suivi *in situ*, le mélange de pâte est étudié juste après ajout de l'eau. Afin d'étudier le phénomène d'hydratation seul et de limiter au maximum le phénomène de séchage, le dispositif présenté Figure 32 (A) est utilisé. Le cylindre en plastique est positionné autour du cristal d'analyse et scellé sur l'appareil en partie inférieure. Un volume de pâte est ensuite déposé et poussé vers le cristal grâce à un piston muni d'un joint afin de maintenir une pression constante sur l'échantillon et d'assurer un bon contact avec le cristal ATR. L'évaporation de l'eau a été limitée en utilisant un réservoir d'eau autour du moule et l'ensemble du système a été recouvert d'un film plastique, garantissant ainsi des conditions endogènes durant le temps d'analyse. Les acquisitions successives avec un pas de temps déterminé permettent d'obtenir la représentation 3D présentée Figure 32 (B).

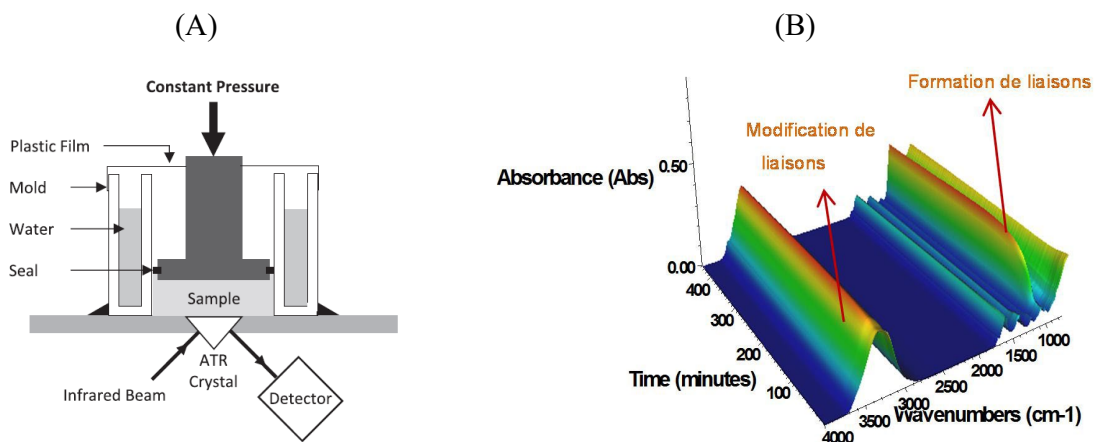


Figure 32. (A) Schéma du dispositif pour le suivi *in situ* en spectroscopie infrarouge de la transition liquide-solide dans les liants minéraux [161] et (B) résultat global d'un suivi *in situ* par spectroscopie infrarouge en fonction du nombre d'onde, du temps et de l'absorbance des spectres. Les évolutions de couleurs traduisent une augmentation (vers le rouge) ou une diminution (vers le bleu) de la valeur d'absorbance

L'étude d'un liant ettringitique par spectroscopie infrarouge est très intéressante, car les bandes relatives aux liaisons hydroxyles ou sulfates sont particulièrement marquées et peuvent donc être suivies dans le temps. Afin d'expliquer les différentes étapes mises en évidence par le suivi de la valeur de pH et de la conductivité, la pâte composée d'un mélange de 75 %_{mas} de ciment alumineux, de 25 %_{mas} de plâtre α et d'eau, avec un ratio entre eau et solide de 0,3 a été étudiée *in situ* par spectroscopie infrarouge (Figure 33).

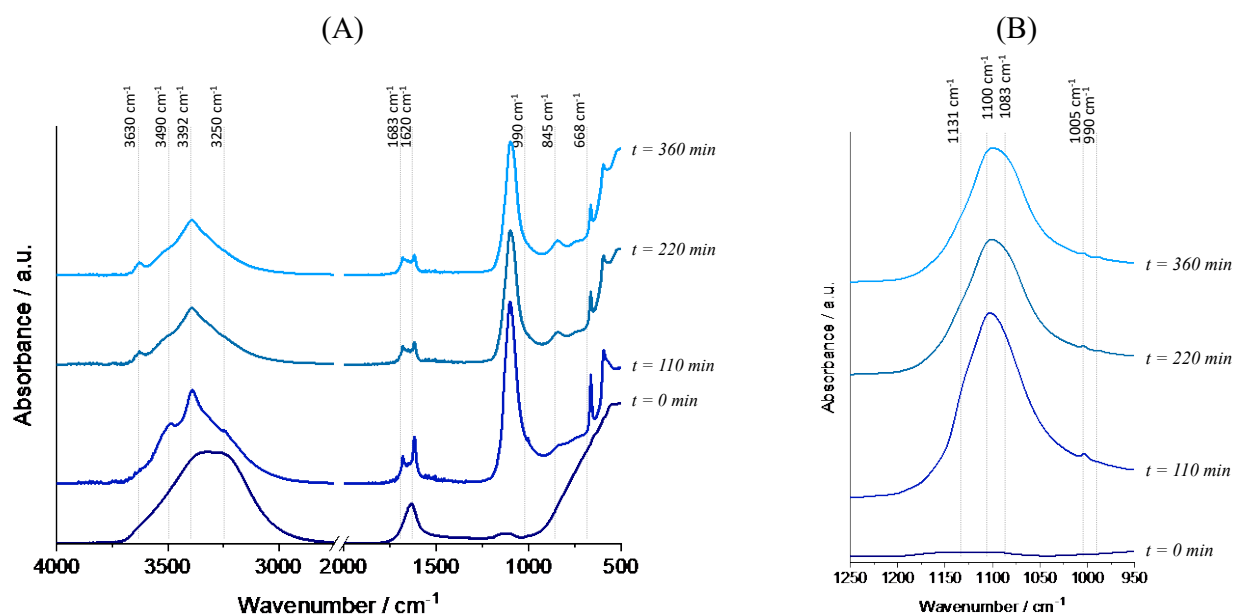


Figure 33. Evolution des spectres infrarouges de la pâte à base d'un mélange de 75 %_{mas} de ciment alumineux et de 25 %_{mas} de plâtre α au temps initial, après 110, 220 et 360 minutes de réaction. (A) représentation globale du spectre et (B) zoom sur la zone des bandes de vibrations des liaisons sulfates entre 1250 cm^{-1} et 950 cm^{-1} [206].

Initialement, seule l'eau peut être facilement détectée par la présence de bandes de vibrations à 3305 cm^{-1} (vOH de l'eau) et à 1635 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$) [215]. Après 10 min de réaction, les premières bandes caractéristiques du gypse commencent à apparaître, à savoir, les bandes à 1131, 1102, 1005 et 668 cm^{-1} associées aux liaisons SO_4^{2-} , à 1683 et 1620 cm^{-1} associées à la déformation HOH de l'eau liée et à 3490, 3392 et 3250 cm^{-1} associées à l'élongation -OH de l'eau liée dans le gypse [216]. Les bandes liées à la déformation HOH de l'eau liée atteignent un maximum après 110 min, correspondant à la fin de la précipitation, ce qui peut être partiellement attribué à la précipitation des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} provenant du plâtre. Ce résultat suggère que la première étape est très similaire au processus de dissolution / précipitation du plâtre. Cependant, les spectres infrarouges ne correspondent pas complètement au gypse, avec la présence d'un très faible épaulement à 3630 et 1083 cm^{-1} (Figure 33 (B)), qui pourrait être attribué à la présence d'ettringite [217]. Après 110 min de réaction, le signal associé au plâtre tend à diminuer, et les bandes à 3630 et 1083 cm^{-1} se développent de manière significative, ce qui est en lien avec le développement de l'ettringite [218]. Après 6 h de réaction, deux nouvelles bandes bien définies sont observées à 990 et 845 cm^{-1} attribuables à la formation de AH_3 .

Le suivi in situ par spectroscopie infrarouge et le suivi de valeur de pH et de conductivité sont deux techniques très complémentaires. Cependant, ces techniques expérimentales ne fournissent que des informations sur les phases détectables et n'indiquent pas ce qui s'est réellement passé en termes de concentration propre à chaque ion. L'utilisation de la modélisation devient alors une étape inévitable pour comprendre cette partie de la réaction et déterminer si les hypothèses sont correctes.

III.4. Vers la modélisation

La modélisation des processus d'hydratation des matériaux cimentaires a fait l'objet de nombreuses études qui abordent ce phénomène suivant différents angles, tels que la cinétique d'hydratation, le développement de la microstructure ou encore l'approche thermodynamique [219].

Le modèle d'Avrami, par exemple, décrit le changement de phase en milieu homogène, en se basant sur l'hypothèse d'une nucléation aléatoire des hydrates dans un volume de transformation [220]. L'un de ces défauts est qu'il ne permet pas de tenir compte de l'effet de facteurs, tels que la granulométrie ou la température, qui ont un fort impact sur les cinétiques réactionnelles. D'autres modèles se basent sur le développement de la microstructure, tel que le modèle de Jennings et Johnson [221], qui permet d'obtenir la fraction volumique et la distribution des phases, mais qui ne rend pas compte de la dimension temporelle des réactions d'hydratation, ou le modèle CEMHYD3D, développé par le NIST [222], qui permet la reconstruction de la microstructure réelle dans laquelle les particules de ciment possèdent des tailles différentes non sphériques. Dans ce dernier cas, l'évolution de l'hydratation en fonction du temps peut être obtenue en calibrant le modèle via des méthodes expérimentales, mais l'influence de la température ou de la composition de la solution poreuse ne peuvent pas être étudiées. Un modèle permettant l'interaction entre la cinétique d'hydratation et le développement de la microstructure a donc été développé par Van Breugel [223,224]. Dans ce modèle, les particules de ciment anhydres, considérées sphériques et de granulométrie définie par une loi de Rosin-Ramler [225], sont distribuées de manière aléatoire dans l'espace. Le développement de la microstructure est considéré comme un processus de formation des contacts entre ces particules. Cependant, afin de réduire le temps de calcul, il est supposé que la vitesse d'hydratation des particules de même taille soit identique. Ainsi, il est impossible d'obtenir des informations sur la nature et les quantités de phases anhydres et hydratées présentes.

Les informations concernant la solution poreuse et son influence sur la stabilité des hydrates formés et sur l'hydratation peuvent être obtenues via l'approche d'un calcul thermodynamique à l'équilibre. Comme la thermodynamique fait référence aux états initiaux et finaux d'un système donné, elle permet de déterminer l'assemblage des phases stables et la composition de la solution d'une pâte de ciment totalement hydratée ou en équilibre avec son environnement. Le calcul d'équilibre thermodynamique se base sur la connaissance des données thermodynamiques de toutes les espèces solides, aqueuses et gazeuses qui peuvent potentiellement se former dans le système, dont la plus récente est CEMDATA développé à l'EMPA [226, 227], qui contient plusieurs données thermodynamiques de nombreuses phases cimentaires, telles que le produit de solubilité, l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie de formation, la capacité thermique ou encore le volume molaire. A partir des lois cinétiques décrivant la dissolution des phases anhydres, le calcul thermodynamique fournit des prévisions quantitatives des hydrates formés en fonction du temps. Encore une fois, des résultats expérimentaux sont nécessaires pour calibrer les modèles, et si la composition du matériau change, des expérimentations additionnelles seront indispensables.

Ainsi, une approche cinétique tenant compte des paramètres influençant la cinétique des réactions chimiques sera préférée. Cette perspective constitue un vrai challenge car plusieurs paramètres influencent la cinétique de dissolution : la surface réactive spécifique, les impuretés dans la structure

cristalline, la composition de la solution dans laquelle les solides se dissolvent, l'indice de saturation... [228]

Le modèle utilisé dans cette étude a été développé par Georgin *et al.* [206]. Ce modèle considère la réactivité de surface des phases solides dans une solution et intègre les mécanismes de dissolution et de précipitation. La calibration du modèle est réalisée à partir des essais de pH-métrie et de conductimétrie présentés précédemment (§III.3.a). Cette partie n'a pas vocation à rentrer dans les détails de la modélisation, mais uniquement à présenter les résultats principaux et les très grandes possibilités offertes par cette modélisation alimentée par l'expérimental.

Les mécanismes d'hydratation reposent sur la dissolution des phases anhydres cimentaires ou sulfatiques et la précipitation des hydrates les moins solubles dans une solution aqueuse. La première étape consiste donc en la détermination de l'ensemble des réactions possibles. Au-delà de la connaissance des différentes phases cristallines pouvant se dissoudre, il est nécessaire de connaître les différentes formes ioniques qui pourront être présentes en solution. Pour le niveau de valeur de pH concernée et dans le cas du liant étudié (75 %_{mas} de ciment alumineux et de 25 %_{mas} de plâtre α , voir §III.3), Ca^{2+} , SO_4^{2-} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont les seules espèces ioniques contenant respectivement du calcium, du soufre et de l'aluminium présentes en solution. Le ciment alumineux est ici majoritaire en mayenite (C_{12}A_7) mais contient également du mono-aluminate de calcium (CA) et du di-aluminate de calcium (CA_2). L'ensemble des équations stœchiométriques de dissolution / précipitation est listé Tableau 6.

Tableau 6. Equation stœchiométriques de dissolution / précipitation pour un système composé de 75 %_{mas} de ciment alumineux et de 25 %_{mas} de plâtre α [206].

Chemical equations.

Calcium mono-aluminate	$(\text{CaO})(\text{Al}_2\text{O}_3) + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-$
Calcium di-aluminate	$(\text{CaO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_2 + 11\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 4\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Mayenite	$(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7 + 33\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 12\text{Ca}^{2+} + 14\text{Al}(\text{OH})_4^- + 10\text{OH}^-$
Plaster	$(\text{CaO})(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{0.5} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$
Water	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Ettringite	$(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{32} \rightleftharpoons 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 26\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$
Gibbsite	$2\text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Monosulfoaluminate	$(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{12} \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$
Gypsum	$(\text{CaO})(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

En complément de l'approche des mécanismes de dissolution / précipitation, reposant principalement sur l'utilisation du produit de solubilité, et des cinétiques d'hydratation, dépendant du taux d'avancement et des espèces ioniques en solution, le modèle global est complété par un modèle de réactivité de surface. En effet, la surface active d'une phase solide est un facteur important de la cinétique d'hydratation, puisque toutes les réactions ont lieu à la surface des différents grains. En général, les matières premières ne présentent pas une distribution granulométrique monomodale, mais possèdent une distribution granulométrique assez étendue pouvant être calculée par $\frac{dV}{d \log(r)}$ en fonction du rayon des particules. En faisant l'hypothèse que l'ensemble des grains sont sphériques et peuvent donc être assimilés à des billes, et que la dissolution s'effectue par la périphérie du grain, il est possible de modéliser l'évolution de la taille des grains en fonction du temps, et donc d'évacuer la surface réactive disponible à chaque instant t (Figure 34 (A)). Au cours de l'hydratation, la surface active varie donc en fonction de la quantité

de solides non dissous, qui est calculée à partir des réactions d'hydratation. De la même manière, la taille des particules d'hydrates peut également être modélisée au cours du temps. À la différence du cas des réactifs, pour les hydrates, la distribution de la taille des particules est inconnue et varie en fonction du temps, ce qui induit deux degrés de liberté : le nombre de particules et leur rayon. Dans ce modèle, une loi puissance simple liant le nombre de particules à leur rayon est utilisée.

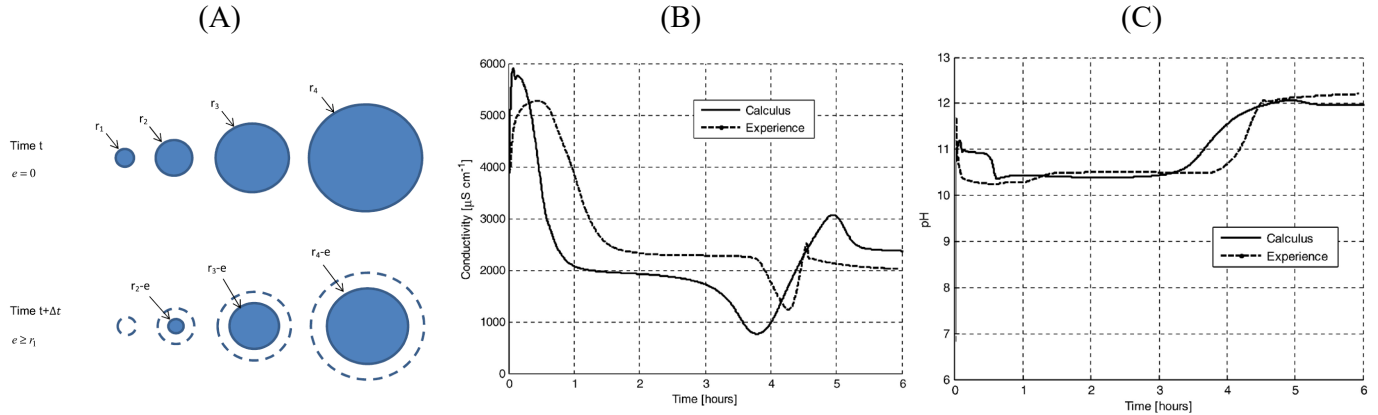


Figure 34. (A) Représentation schématique de l'hypothèse de dissolution des réactifs entre deux instants séparés de Δt et meilleure réponse du modèle avec prise en compte de la surface de réaction concernant l'évolution en fonction du temps (B) de la conductivité et (C) de la valeur de pH dans le cas du liant à base de 75 %_{mas} de ciment alumineux et de 25 %_{mas} de plâtre α [206].

Les résultats expérimentaux ainsi que ceux de la simulation sur la conductivité et la valeur de pH sont présentés sur la Figure 34 (B et C). L'allure de la courbe expérimentale de la conductivité ne permet pas une calibration parfaite, pourtant, la cinétique est bien reproduite. De plus, un bon accord entre la prédiction du modèle cinétique et le résultat expérimental de l'évolution de la valeur de pH confirme la validité de l'approche choisie et met en avant toute la pertinence de la prise en compte de la réactivité de surface dans le modèle [206].

La valeur ajoutée du modèle porte sur le suivi de l'évolution des phases au cours de l'hydratation. La Figure 35 présente l'évolution dans le temps des phases anhydres, des hydrates et des ions en solution, ce qui permet de décrire les différentes phases menant à la formation de la microstructure (Figure 35). Ainsi, le sulfate est le facteur limitant de ce liant. Le plâtre se dissout pour mener à la précipitation du gypse qui se dissout ensuite en totalité après 4 h. Dans le même temps, la mayénite se dissout continuellement.

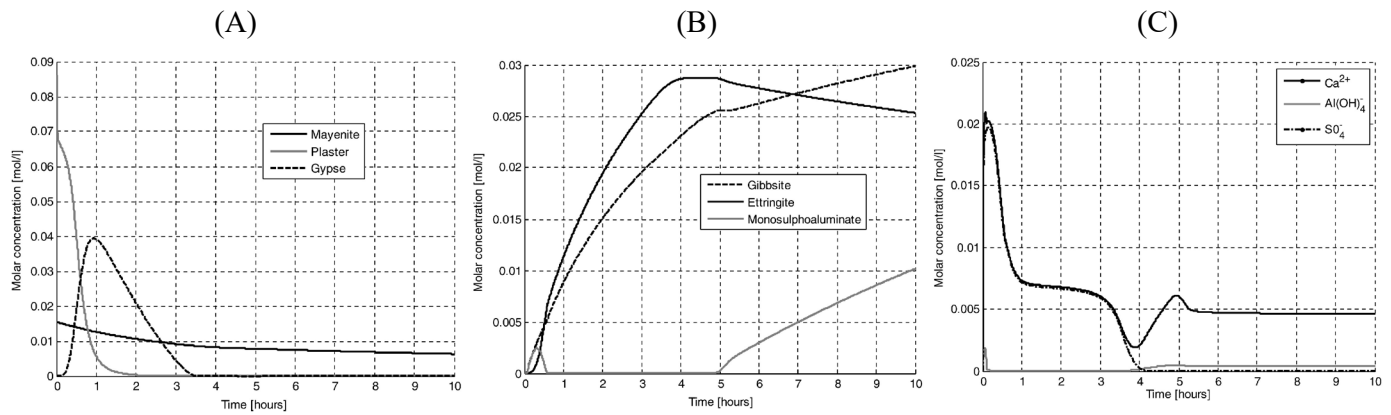


Figure 35. Prédiction du modèle en termes (A) de phases anhydres consommées, (B) de phases hydratées précipitées en fonction du temps et (C) de concentration ionique dans la suspension contenant un mélange à 75 %_{mas} de ciment alumineux et 25 %_{mas} de plâtre α avec un ratio E/C de 4 [206].

Pour les hydrates, l'ettringite précipite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sulfate en solution et la gibbsite précipite continuellement. Cette précipitation se traduit par une baisse de la conductivité jusqu'à 4 h. Après 5 h, l'ettringite se dissout en même temps que le monosulfoaluminate de calcium est précipité, ce qui est en accord avec la littérature. Le deuxième pic observé en conductivité après 5 h peut être attribué à la gibbsite qui précipite à nouveau à une vitesse inférieure à celle observée dans la première phase.

En ce qui concerne la cinétique de la valeur de pH, l'augmentation initiale est liée à la dissolution de la mayénite, qui se traduit par l'augmentation de la concentration molaire en OH^- . La diminution rapide de la valeur de pH ensuite observée jusqu'à 30 min est liée aux hydrates qui précipitent. Le plateau entre 1 h et 3 h est lié à la précipitation de l'ettringite et de la gibbsite. La formation d'ettringite nécessite la consommation de OH^- , et en même temps, la formation de gibbsite nécessite la consommation de H_3O^+ (Tableau 6). Quand le sulfate est complètement consommé, la mayénite continue à se dissoudre. Enfin, la valeur de pH augmente à nouveau à 5 h, lorsque l'ettringite est dans un état sous-saturé. A ce moment, l'ettringite commence à se dissoudre et le monosulfoaluminate de calcium précipite.

Les différentes approches présentées, qu'elles soient visuelles, globales ou locales, permettent d'obtenir des informations sur les réactions se produisant dans les premiers instants suivant la mise en contact du liant pulvérulent avec l'eau. Cependant, elles ne permettent pas d'atteindre un degré de finesse important, en raison de leur méthode d'approche, parfois trop global, ou de leurs limites. L'utilisation de modèle permet de compléter ces approches tout en utilisant l'ensemble de ces données expérimentales pour les phases de calibration et de validation. En tenant compte des surfaces réactives, le modèle cinétique est cohérent avec les mesures expérimentales et aide à décrire les enchainements des étapes de dissolution, de consommation et de précipitation du système. Les informations obtenues sont très complémentaires des essais expérimentaux et détaillent de manière beaucoup plus précise certains phénomènes, puisque la modélisation s'intéresse à l'échelle de l'ion contre une échelle micronique dans le meilleur des

cas pour les techniques de caractérisation classique. D'autres études ont ensuite utilisé ce modèle d'hydratation d'un liant ettringite dans le cadre de milieux poreux.

IV. Application à la stabilisation de la terre

La terre est un matériau de construction ancien qui constitue un important patrimoine bâti à travers le monde. Les avantages principaux de la construction en terre résident dans la possibilité d'utiliser une ressource locale pour la construction et dans sa capacité à limiter et réguler les échanges de chaleur et d'humidité avec le milieu extérieur. Ces propriétés thermo-hygrométriques sont dues principalement à la capacité du matériau à échanger de l'eau, sous forme liquide ou gazeuse, avec le milieu extérieur, grâce à sa porosité et aux propriétés intrinsèques des argiles qu'elle contient. Nécessitant 60 fois moins d'énergie de fabrication et de mise en place que les techniques modernes de construction en béton armé, ce matériau de construction suscite aujourd'hui un intérêt scientifique particulier en raison de son intérêt écologique. Cependant, l'utilisation de la terre crue pour la construction présente des inconvénients majeurs (faibles propriétés mécaniques et mauvaise durabilité à l'eau). Afin d'améliorer les performances de la terre crue, un liant hydraulique, tel que le ciment ou la chaux, est communément ajouté. Cependant, ces matières premières ont des contenus énergétiques forts, qui augmentent fortement l'impact environnemental de la terre, rendant ce matériau beaucoup moins vertueux. En se basant sur les différentes études présentées dans les parties précédentes, d'autres alternatives à cette stabilisation traditionnelle peuvent être envisagées en intégrant à la terre des liants de types géopolymères, alcali-activés ou encore des liants organiques.

Après une description générale des matériaux de construction en terre, cette partie s'intéressera à l'évolution des propriétés finales des matériaux, notamment en termes de propriétés mécaniques et de durabilité à l'eau, en fonction de leur type de stabilisation (chimique ou mécanique). Afin de montrer le potentiel de ces techniques, les études faites en laboratoire ont été étendues à des essais de terrain visant la réalisation de prototype à l'échelle $\frac{1}{2}$, voire la réalisation de petits démonstrateurs.

IV.1. Approche générale de la construction en terre

IV.1.a. Brève histoire et techniques de mise en œuvre

L'utilisation de la terre pour la construction remonte aux débuts de la sédentarisation de l'homme à la fin de la période mésolithique ($\approx 10\,000$ ans av. J.-C.) [229, 59], notamment par l'utilisation de terre argileuse pour recouvrir des structures de branchages [52]. Les premiers habitats attestés datent respectivement du VI^e et V^e millénaire av. J.-C. et se situent en Egypte et en Grèce. Ils sont composés de clayonnages de bois ou de roseaux remplis de mottes de terre et enduits d'argile [52]. Le façonnage de briques de terre crue séchées au soleil est également très ancien et a connu différentes périodes de développement en fonction des aires géographiques. Les plus anciens sites de construction en briques de terre crue se trouvent au Proche et Moyen-Orient, notamment sur le site de Jéricho en Cisjordanie actuelle (8 000 av. J.-C.). La construction en terre s'est ainsi développée sur tous les continents et a été utilisée dans des environnements techniques, climatiques

et culturels extrêmement variés. La terre est encore aujourd'hui largement répandue à travers le monde dans des constructions contemporaines [230]. Actuellement, encore plus d'un tiers de la population mondiale vit dans un habitat en terre crue, que ce soit à travers le patrimoine, souvent rural, bâti au cours du siècle dernier ou à travers des constructions plus récentes qui visent à réintroduire l'utilisation de la terre comme matériau de construction durable.

En fonction des régions et de leurs climats, de l'usage du matériau, du contexte culturel et de la terre disponible, différentes techniques de mise en œuvre sont utilisées. Une dizaine de méthodes de construction en terre différentes peuvent être recensées, dont les principales peuvent être classées en deux grandes catégories [52, 65] :

- *les techniques de terre moulée*, pour lesquelles la terre est saturée en eau et mise en œuvre à l'état plastique ou liquide : bauge⁵, adobe⁶, briques extrudées, mortier, enduit, torchis⁷, terre coulée ;
- *les techniques de terre compactée*, pour lesquelles la terre n'est pas saturée en eau avant mise en œuvre : pisé⁸, blocs de terre comprimée (BTC).

Le choix de la technique de mise en œuvre et, plus particulièrement, de la valeur de la teneur en eau initiale est déterminant dans le processus de conception et de construction. En effet, une teneur en eau initiale élevée permet une mise en œuvre rapide et facile de la terre mais nécessite un temps de séchage long pour gagner en cohésion. Ce retrait provoque de la fissuration et nécessite d'être restreint par l'ajout de fibres, synthétiques ou naturelles (paille, chanvre, etc.), ou de sable (mortier). Les écarts de saturation en eau entre les différentes techniques de mise en œuvre ont donc un impact direct sur la productivité et la vitesse de disponibilité des produits finis à base de terre.

IV.1.b. Cohésion de la terre

En effet, une fois mise en œuvre, et ce, quelle que soit la technique utilisée, la terre gagne sa cohésion en séchant, ce qui va constituer l'un de ses principaux points faibles. Plus la teneur en eau est élevée et plus le temps de séchage conduisant à la cohésion du matériau sera long. Contrairement au béton de ciment, dont la phase liante cimentaire assure la cohésion du matériau par un phénomène d'hydratation, la cohésion de la terre résulte d'interactions très complexes entre ses différents éléments constitutifs. La terre utilisée en tant que matériau de construction est essentiellement composée de matière minérale, la terre végétale de surface plus riche en matière organique n'étant pas utilisée. Cette phase minérale est constituée de grains de différentes tailles qui sont classés selon la terminologie suivante : cailloux, graviers, sables, silts et argiles. Les argiles au sens granulométrique du terme sont en réalité un mélange d'oxydes (de fer, d'aluminium et de

⁵ La bauge est un système de construction monolithique composée de terre crue et, généralement, de fibres végétales empilées. Le mélange terre/fibre et la mise en œuvre sont réalisées à l'état plastique. Les surfaces verticales sont ajustées par découpe après un court temps de séchage.

⁶ L'adobe est une technique ancestrale de brique en terre crue. Les briques d'adobe sont réalisées à partir d'un mélange de terre argileuse, de paille et d'eau, malaxée et moulée dans un cadre en bois pour former des briques ensuite séchées au soleil.

⁷ Le torchis est un matériau et une technique de remplissage d'une structure porteuse en bois (colombage). Le mélange à l'état plastique, composé de terre argilo-limoneuse, de fibres végétales et d'eau, est inséré entre et autour de l'ossature en bois, au moyen d'une structure d'accroche constituée, par exemple, d'un lattage.

⁸ Le pisé est une technique constructive consistant à bâtir des murs en terre crue par compactage de la terre dans des coffrages appelés banches.

silicium) et d'argiles au sens minéralogique du terme. Ces derniers sont des phyllosilicates, des cristaux contenant de la silice associée à du fer, de l'aluminium et du magnésium et présentant une structure en feuillets superposés [231]. Du fait de cette structure, elles présentent une cohésion interne principalement en deux dimensions. Mais leur charge de surface et leur capacité à interagir avec l'eau et les ions en solution présents naturellement dans le sol leur confèrent une cohésion externe de nature principalement capillaire et électrostatique [52]. En effet, comme tous matériaux granulaires, ce sont en particulier les forces de contact entre particules qui assurent la distribution des contraintes au sein du matériau et le maintien de sa cohésion au cours d'un chargement. Les forces inter-particulaires sont très variables, en nature et en intensité, et dépendent du comportement de chaque fraction granulométrique [232]. Pour les particules de taille supérieure à 2 μm , ce sont les forces de friction qui s'exercent entre elles, pour les particules de taille inférieure à 2 μm , ce sont les forces de cohésion qui dominent [233], et dans le cas de la terre en particulier, ce sont les forces capillaires. La tension de surface à l'interface eau/air qui se développe dans les porosités non saturées en eau permet de créer des forces d'attraction entre particules. Cet effet est complété par les interactions électrostatiques entre les feuillets argileux électriquement chargés et les molécules d'eau polaires qui permettent des interactions fortes entre les argiles et l'eau qu'elles retiennent à leur surface. La terre gagne ainsi sa cohésion en séchant grâce à l'effet de succion capillaire qui s'exerce entre les particules argileuses, de taille inférieure à 2 μm , lorsque la teneur en eau de cette dernière diminue (Figure 36) [233, 234, 235, 236].

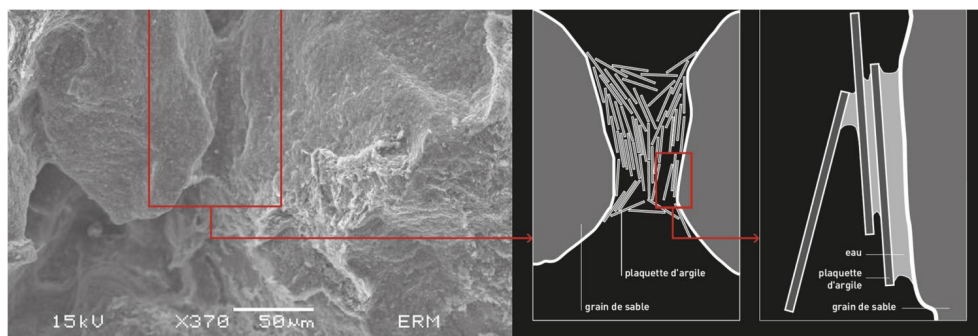


Figure 36. Pont argileux reliant deux grains de sable, vu au microscope électronique. (b) et (c) L'analyse montre que le pont argileux est constitué de particules solides, les argiles (dont la longueur avoisine 2 μm), liées entre elles par des ponts capillaires (d'épaisseur 2 nm environ). Image issue de [233, 237].

Les liaisons physiques alors créées lors du séchage sont plus faibles et sensibles à l'eau en comparaison des liaisons chimiques créées entre les particules lors de l'hydratation du ciment dans le béton. De ce fait, les matériaux en terre présentent de faibles propriétés mécaniques, qui dépendent fortement de la technique de mise en œuvre de la terre. Elles peuvent aller jusqu'à 10 MPa pour les techniques comme le pisé, les adobes ou la terre-paille [238]. Mais, la grande majorité des matériaux à base de terre crue présente néanmoins une résistance à la compression comprise entre 0,5 et 5 MPa [230, 239]. En reposant sa cohésion sur des forces capillaires, les propriétés mécaniques macroscopiques d'un matériau en terre crue dépendent fortement de la teneur en eau [235] et donc également des conditions hygrothermiques dans lesquelles il est testé. En effet, les forces capillaires s'exerçant entre les particules dépendent de la manière dont l'eau mouille les surfaces, et donc de l'angle de contact, des tensions de surface et de la forme du ménisque créé par le pont entre les particules. Elles varient donc avec le volume du pont capillaire et donc avec la

teneur en eau du matériau. Plus la teneur en eau de la terre sera élevée et plus le volume des ponts capillaires sera grand et donc plus les forces capillaires seront faibles. La résistance à la compression des briques de terre comprimée peut ainsi diminuer de 81% lorsque la teneur en eau résiduelle passe de 0 à 10% [240].

IV.1.c. Variabilités des terres et classification

Les propriétés des matériaux à base de terre sont également très dépendantes du type de sols utilisés, et ceux-ci sont très variables en fonction des régions [241]. Si de manière générale la présence d'argile est requise pour assurer la cohésion, le type d'argile, la taille des différents grains et leur répartition granulométrique ont également un rôle fondamental sur les propriétés finales du matériau. La classification des sols selon leur nature permet d'affiner la caractérisation des sols et de vérifier leur convenance [246]. Différentes classifications existent. Elles sont globalement basées sur la définition de faisceau d'acceptabilité prenant en compte les tailles de grains et la notion de plasticité, donc indirectement la teneur en argile. Par exemple, la classification du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et le Guide des Terrassements Routiers (GTR) [242] propose un classement des sols en trois catégories, à savoir :

- les sols relevant de la mécanique des sols (sols dont la partie solide est composée de grains),
- les sols relevant de la mécanique des roches (sols dont la partie solide est composée d'un bloc rocheux),
- les sols ne permettant pas a priori la construction (sols pollués en général)

Pour les sols composés de grains, la distinction est ensuite faite entre les sols fins (A), les sols sableux et graveleux avec fines (B), les sols comportant des fines et des gros éléments (C) et les sols insensibles à l'eau (D), eux-mêmes redivisés en sous-catégories (Figure 37 (A)).

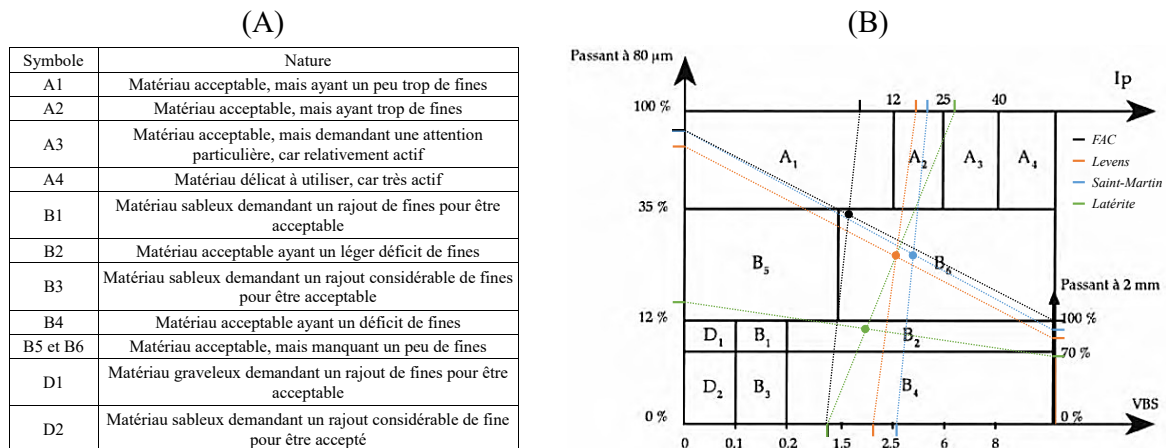


Figure 37. (A) Nature des sols suivant la Classification du Guide des Terrassements Routier pour des sols présentant un D_{max} ne dépassant pas 50 mm [246] et (B) détermination graphique de la nature de 4 sols utilisés pour la fabrication de briques de terre comprimées ou de terre coulée [63, 64, 66] (voir §IV.2) en fonction de leur passant 80 μ m et à 2 mm, de leur I_p^9 et de leur VBS^{10} . L'intersection de la droite reliant les passants à 80 μ m et à 2 mm et celle reliant la VBS à l' I_p permet d'attribuer un symbole de classification au matériau étudié.

Ce classement repose principalement sur deux critères, qui seront repris pour la fabrication de briques de terre crue (BTC) [243, 244, 245, 246] :

- **la granularité de la terre**, principalement définie par le diamètre maximal des grains ($D_{\max}$), le pourcentage de passant à 2 mm et à 80 μm [246]. Pour la réalisation de BTC, par exemple, la terre ne doit pas être trop argileuse au risque d'entraîner du retrait et des fissurations fragilisant les blocs (passant à 2 $\mu\text{m} \leq 30\%$), et le $D_{\max}$ ne doit pas dépasser une taille limite (en moyenne 5 mm) qui dépend cependant de la taille des blocs [247],
- **la plasticité de la terre**, qui sera en lien avec la présence d'argile dans le sol. Pour les BTC, le matériau de base doit présenter un minimum de plasticité assurant une cohésion entre les grains du matériau lors du compactage (passant à 2 $\mu\text{m} \geq 5\%$). Cette caractéristique est également définie par l'indice de plasticité (I_p ⁹) et la valeur au bleu de méthylène (VBS¹⁰).

En fonction de leur classification, certains sols pourront être utilisés préférentiellement pour une méthode particulière de mise en œuvre ou l'obtention de propriétés spécifiques. Par exemple, la latérite, qui est un produit résultant d'une intense altération météorique des roches magmatiques sous les climats tropicaux, est classée B₂ (Matériaux acceptables ayant un léger déficit en fines) dans l'étude de Sore et al. [248] et est utilisée pour la réalisation de briques de terre comprimée (Figure 37(B)), contrairement aux terres de Levens et Saint Martin, classées B₆ (Matériaux acceptables mais manquant un peu de fines), plus riches en fines, qui seront utilisées pour l'élaboration de béton de terre coulée [66]. Les FAC, ne comportant pas de grosses particules et principalement utilisées en tant que matériaux modèle pour la réalisation de tests de laboratoires, sont quant à elles classées à la limite du A₁ (Matériaux acceptables, mais ayant un peu trop de fines). Etant tamisée à 100 μm , elles permettent de se focaliser sur les effets de l'eau ou de la stabilisation éventuelle sur les phénomènes de cohésion. Les terres se situant dans les extrêmes, tels que A₃ / A₄ et à l'opposé B₁ / B₂ / D₁ / D₃, seront beaucoup plus complexes à utiliser pour l'obtention de matériaux cohésifs homogènes en raison, respectivement, d'une présence d'argiles trop actives pouvant entraîner de la fissuration et de l'absence de particules fines pouvant participer à la tenue mécanique du matériau.

Ces limites restent cependant très discutables. En effet, si les terres, dont la granularité et la plasticité sont inscrites dans ces fuseaux, donnent dans la plupart des cas des résultats satisfaisants, des terres, ne respectant pas ces critères de recommandation, peuvent quand même donner des résultats acceptables. L'établissement de critères est d'autant plus complexe que les différentes techniques de mise en œuvre ne requièrent pas les mêmes caractéristiques et ne seront pas sensibles aux mêmes variations de caractéristiques [52].

⁹ L'indice de plasticité I_p est égal au ratio entre la limite de liquidité (W_l), correspondant à la teneur en eau requise pour passer d'un état plastique à un état liquide du sol, et la limite de plasticité (W_p) correspondant à la teneur en eau requise pour passer d'un état solide à un état plastique. A l'état liquide, le sol s'écoule comme un liquide visqueux sous l'influence de son propre poids. A l'état plastique, le sol a une cohésion plus importante, mais reste déformable à volume constant.

¹⁰ La valeur au bleu de méthylène (VBS) quantifie l'absorption de bleu de méthylène que peut effectuer les surfaces externes et internes des particules du matériau et renseigne sur la présence et le type d'argile.

Les difficultés de développement des produits en terre crue sont donc dues à deux paramètres majeurs, à savoir la variabilité de la terre et le mécanisme de cohésion, qui nécessitent des temps longs de séchage et conduisent à des résistances souvent faibles. A cela s'ajoute l'ancestralité des techniques de mise en œuvre, qui n'ont pas ou peu évolué, ce qui leur confèrent une productivité très faible. Les solutions envisagées pour pallier de manière importante à ce manque de productivité et de rentabilité des systèmes constructifs en terre sont d'adapter la mise en œuvre artisanale de la terre à des pratiques plus industrielles telles que le compactage ou le coulage. Cette dernière technique requiert cependant une grande quantité d'eau qui devra être évacuée par séchage dans le cas de la terre. Les temps de durcissement sont donc très longs et nécessitent un temps d'immobilisation des banchages incompatible avec les cadences du Génie Civil. Les performances de la terre crue sont également controversées. Le durcissement par séchage conduit en effet à la formation de ponts capillaires entre les particules d'argiles. Ces liaisons physiques sont très faibles en comparaison des liaisons chimiques créées entre les particules lors de l'hydratation du ciment dans le béton.

Afin de rendre robuste les matériaux aux différents paramètres et de répondre aux objectifs de construction, la technique courante est de stabiliser les matériaux de construction en terre dans le but d'améliorer leurs propriétés, aussi bien mécaniques que de durabilité à l'eau.

IV.2. La stabilisation de la terre

La stabilisation de la terre regroupe l'ensemble des procédés qui permettent une amélioration ou une optimisation des propriétés de la terre. Les différents objectifs qui peuvent être poursuivis lorsqu'une terre est stabilisée sont :

- l'amélioration des caractéristiques mécaniques grâce à une meilleure cohésion,
- la réduction de la porosité et des variations de volume par retrait-gonflement,
- l'amélioration de la résistance vis-à-vis de l'érosion due à la pluie ou au vent [249],
- l'amélioration des rythmes de production en diminuant le temps de transition liquide-solide,
- l'amélioration de la maniabilité ou de la durabilité [229, 52].

A cela s'ajoute également un critère de coût, les matériaux stabilisés devant rester compétitifs face aux matériaux déjà en place. Pour atteindre ces objectifs, la stabilisation vise à augmenter la cohésion des particules et à réduire le volume des vides entre les particules solides. Une bonne stabilisation du matériau, notamment vis-à-vis de l'eau, est primordiale, car elle permet de faire face au manque de dispositifs constructifs associés à sa protection (débords de toitures importants, protection contre les jets d'eau, soubassement suffisamment élevé et drainage en pied de mur [250]). La stabilisation nécessite de prendre en compte un ensemble de paramètres tels que : les propriétés initiales de la terre à stabiliser, les améliorations recherchées, la technique de mise en œuvre de la terre lors de la phase opérative ou la durabilité liée aux conditions environnementales du projet. Il faut également que le procédé de stabilisation soit compatible avec les coûts et délais de réalisation du projet.

Trois grands modes d'intervention sont distingués : réduire la porosité en diminuant le volume des vides, réduire la perméabilité en remplissant ces derniers ou renforcer les interactions inter-particules [52]. La stabilisation peut aussi être classée en fonction du type de procédé utilisé [251] :

- **La stabilisation physique** consiste à modifier la répartition ou les propriétés minéralogiques d'une terre par mélange avec d'autres fractions granulométriques ou intégration de fibres. Ces procédés, comme l'optimisation du squelette granulaire, sont notamment issus de l'industrie du béton et permettent d'optimiser les résistances mécaniques [16, 62]. L'ajout de dispersants permet également de réduire la teneur en eau nécessaire à la mise en œuvre [17], donc de réduire la porosité du matériau final, le temps de séchage, le retrait et la fissuration, et de maximiser les surfaces de contact entre particules [16, 62].
- **La stabilisation mécanique** consiste à compacter la terre dans un milieu confiné. Cette technique de stabilisation permet de former des briques de terre comprimée (BTC), ou directement des murs avec la technique du pisé.
- **La stabilisation chimique** consiste à introduire un matériau ou un produit qui va, soit réagir avec les particules de terre lors d'une réaction physicochimique, soit former une matrice homogène autour des particules.

Les méthodes de stabilisation les plus courantes aujourd'hui sont la stabilisation chimique, la stabilisation mécanique, ou l'utilisation conjointe des deux.

IV.2.a. Stabilisation mécanique

Dans le cas de la stabilisation mécanique, la cohésion de la terre est obtenue par réduction de la porosité du matériau, et donc augmentation de sa densité, et par optimisation des efforts de friction entre particules adjacentes. Le compactage à lui seul permet d'obtenir un matériau aux caractéristiques mécaniques acceptables pour la réalisation d'éléments porteurs (murs, briques ...) [250]. Cependant, le degré de compactage du matériau varie en fonction du type de sol, de sa teneur en eau pendant le compactage et de la force de compression appliquée, cette dernière dépendant fortement de la presse utilisée et peut aller de 0,05 à 4 MPa avec une presse manuelle, à plusieurs dizaines de MPa avec une presse mécanique [252]. La détermination des paramètres conduisant à un optimum de compaction peut être faite par l'intermédiaire d'essais Proctor [253]. Cet essai géotechnique permet de déterminer la teneur en eau nécessaire pour obtenir la densité sèche maximale d'un sol granulaire (ou non) par compactage à une énergie fixée (poids de dame, nombre de coups et dimensions normés). Ce dernier point est particulièrement important pour comparer les sols entre eux, car comme le montre la Figure 38 (A), la densité sèche maximale atteinte, ainsi que la teneur en eau associée varie en fonction de la force de compaction appliquée.

Cet optimum est bien sûr également dépendant du type de sol et présente une sensibilité certaine vis-à-vis de la présence de fines. Par exemple, la Figure 38 (B) présente les résultats d'essais Proctor sur de la latérite complétée par du ciment (CP) ou du métakaolin (MK) à différents taux. La densité sèche et la teneur en eau à l'optimum Proctor sont clairement influencées par le mélange considéré. Par rapport à la latérite seule, le mélange avec 8 % de ciment augmente légèrement la densité sèche, mais sans modifier la teneur en eau. Par contre, le mélange avec le métakaolin entraîne une diminution de la densité sèche et une augmentation de la teneur en eau à l'optimum Proctor, ces modifications étant d'autant plus importantes que le taux de métakaolin est élevé dans le mélange. L'augmentation de la teneur en eau à l'optimum et la baisse sensible de la densité pour les teneurs élevées en métakaolin (10 à 20 %) peuvent s'expliquer par l'augmentation de la teneur en particules

finies dans le mélange. Dans le cas de la fabrication de BTC par exemple, ce constat laisse présager une influence de la nature du mélange sur les propriétés finales du matériau.

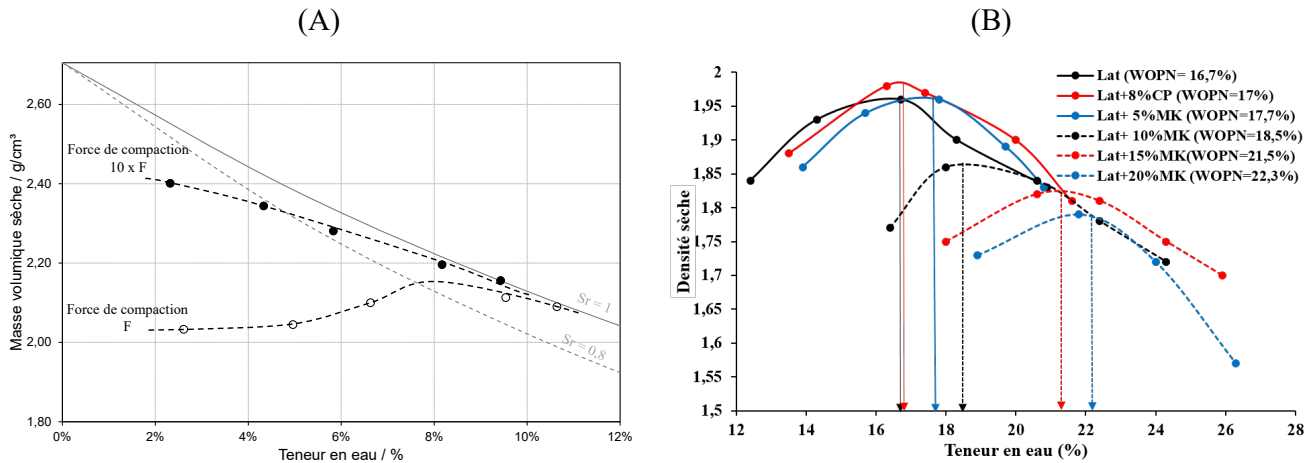


Figure 38. Evolution de la densité sèche de la terre compactée en fonction de la teneur en eau obtenue (A) par compaction de FAC à une force F ou à une force dix fois plus importante ($10xF$) positionnée par rapport aux courbes de saturation¹¹ de la FAC à 100% ($S_r = 1$) et 80% ($S_r = 0,8$) [254] et (B) suivant le type de sol étudié [63]. Les sols étudiés sont la latérite et des mélanges de latérite et de 8 % de ciment (CP), et de latérite et de métakaolin (MK) à différents taux (5, 10, 15, 20 %). W_{OPN} est la teneur en eau optimum Proctor.

En effet, les propriétés d'usage, et particulièrement les propriétés mécaniques, sont directement liées à la densité finale du matériau obtenu. La Figure 39 présente l'évolution de la résistance en traction par fendage d'éprouvettes cylindriques ($\varnothing 20$ mm, $H = 10$ mm) de terre compactée avec différentes forces de compaction en fonction de la teneur en eau initiale de la terre (Figure 39 (A)) et en fonction de la masse volumique sèche des produits finis (Figure 39 (B)). Une forte dépendance de la résistance à la teneur en eau est à noter pour les teneurs en eau assez faibles, alors que lorsque cette dernière dépasse de 8 %, la force de compaction n'est plus déterminante dans la résistance finale. La masse volumique sèche et la résistance en traction par fendage évoluent par contre de manière quasi-linéaire et ce quelles que soient la force appliquée ou la teneur en eau.

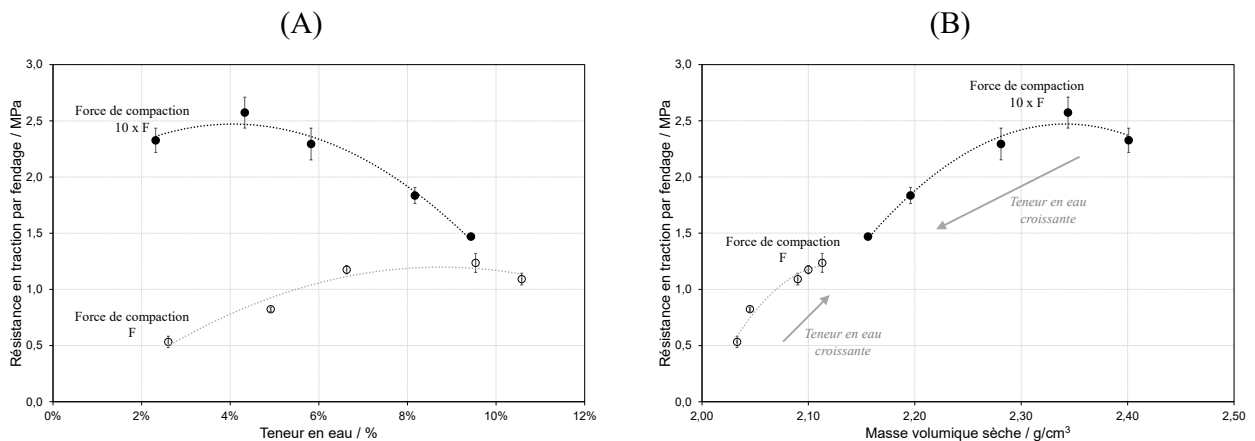


Figure 39. Evolution de la résistance en traction par fendage d'échantillon de FAC comprimée à une force F ou à une force dix fois plus importante ($10xF$) en fonction (A) de la teneur en eau au moment de la mise en forme des échantillons et (B) de la masse volumique sèche après mise en forme du matériau [254].

¹¹ Le degré de saturation S_r définit la proportion d'eau dans les vides. Le degré de saturation peut varier de 0 % (sol sec) à 100 % (sol saturé). La courbe de saturation à 100% correspond la masse volumique sèche maximale du sol pouvant être obtenue à l'état saturé du sol suivant la teneur en eau.

Cette stabilisation permet donc d'obtenir une augmentation des propriétés mécaniques, mais ne permet pas d'améliorer de manière très significative la résistance à l'eau. En effet, des observations faites sur des éprouvettes cylindriques de FAC compactées montre un délitement important voire total après quelques minutes d'immersion totale dans l'eau (Figure 40) et ce quel que soit la force de compaction appliquée lors de la mise en forme.

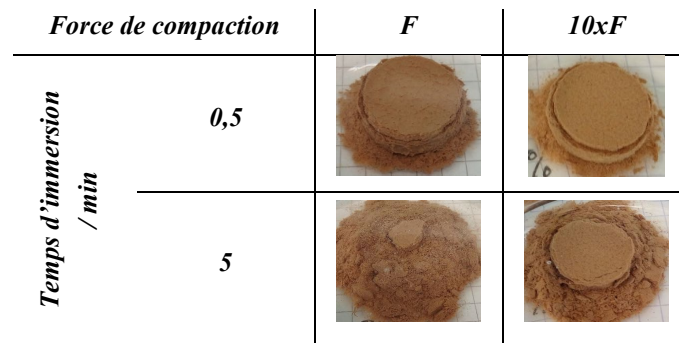


Figure 40. Evolution en fonction du temps d'éprouvettes de FAC compactée avec une force de compaction F ou une force de compaction dix fois plus importante ($10xF$) lors d'une immersion totale dans l'eau [255].

Bien que permettant d'obtenir des propriétés mécaniques très intéressantes, cette technique de stabilisation de la terre doit donc souvent être combinée à une stabilisation chimique afin d'acquérir la stabilité à l'eau en sus des résistances mécaniques.

IV.2.b. Stabilisation chimique

La stabilisation chimique est une méthode qui peut être appliquée à toutes les techniques de mise en œuvre et qui permet généralement d'obtenir à la fois une amélioration des propriétés mécaniques et de la durabilité à l'eau des matériaux en terre. Elle est particulièrement intéressante dans le cas de la terre coulée, car elle accélère également le passage de l'état liquide à l'état solide et permet ainsi de décoffrer plus rapidement les éléments coulés, ce qui est primordial sur chantier. Dans ce cas de figure, elle est généralement complétée par l'utilisation de défloculants ou de dispersants qui permet également d'optimiser la maniabilité à l'état frais tout en réduisant au minimum la quantité d'eau nécessaire à la mise en œuvre [256, 257, 258]. La réduction de la quantité d'eau entraîne d'une part un séchage, et donc un durcissement, plus rapide, mais réduit également la porosité finale du matériau, maximisant les surfaces de contact entre particules (stabilisation physique) ce qui améliore ses propriétés mécaniques et sa durabilité.

Classiquement, la stabilisation inorganique de la terre est réalisée par ajout de chaux ou de ciment qui conduit à des réactions pouzzolaniques et d'hydratation. La création d'un réseau d'hydrates percolant permet ainsi de lier les particules entre elles et d'augmenter les propriétés mécaniques. L'accroissement de résistance est fonction du nombre de points de contact entre particules qui lui-même dépend de la granulométrie du sol et de sa compaction [259]. Dans le cas des sols fins, les interactions entre hydrates (principalement des silicates de calcium hydratés, notés C-S-H), portlandite (Ca(OH)_2 , noté CH) et particules argileuses conduisent à une structure complexe dépendante des conditions du milieu, de la dispersion de la phase argileuse et de la teneur en eau [260]. La cinétique de durcissement d'une terre stabilisée au ciment est décrite généralement comme suit [261] :

1. le gel cimentaire composé de C-S-H se développe autour des agglomérats argileux et la portlandite libérée par l'hydratation du ciment réagit avec les argiles par le biais de la réaction pouzzolanique [262, 263, 264] ;
2. les hydrates se développent et pénètrent les agglomérats argileux ;
3. une matrice inerte sable-ciment et une matrice intimement liée argile / hydrates se forment.

La proportion de ciment ou de chaux ajoutée varie généralement entre 5 et 10 % du poids sec de sol [265] mais peut atteindre jusqu'à 20 % [259]. Cet ajout entraîne un accroissement des résistances mécaniques, jusqu'à une vingtaine de mégapascals en compression à 28 jours [230, 240, 251, 266] et de la tenue à l'eau [267, 268], notamment par une augmentation de la résistance à l'érosion [269, 270].

Ce gain mécanique et cette stabilité à l'eau sont cependant à mettre en regard de la réduction drastique de son intérêt écologique, la terre stabilisée pouvant contenir plus de ciment qu'un béton traditionnel (aux environs de 10 %_{mas}), et de la diminution des performances hygrométriques du matériau stabilisé par rapport à une terre non-stabilisée [240, 271, 272, 273]. D'autres méthodologies de stabilisation ou d'autres types de liants doivent donc être développés, notamment par l'ajout de substituts au ciment [279, 274, 275], qui peuvent être d'origine organique ou inorganique.

Stabilisation inorganique

Une alternative possible au ciment ou à la chaux dans la stabilisation inorganique de la terre est l'utilisation de liants alcali-activés. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fonctionner avec la majorité des matières premières amorphes contenant des aluminosilicates (voir §II.3.b), et éventuellement du calcium réactif, et d'envisager l'utilisation d'argiles et/ou la valorisation de déchets, de sous-produits ou de co-produits (voir §II.1.b) dans la fabrication de matériaux de construction à base de terre. Ainsi, l'utilisation de laitiers de haut fourneau [66], de mâchefers [276], de cendres volantes [70] ou encore d'argiles locales calcinées [63] a été envisagée dans le processus de traitement de la terre. Cette dernière solution nécessite des traitements thermiques à plus basse température que le ciment et est particulièrement pertinente dans les régions au sol riche en argile, comme au Burkina Faso.

Propriétés mécaniques

Tout comme pour le ciment, l'efficacité de ce mode de stabilisation repose sur les interactions entre le liant alcali-activé et la fraction argileuse des terres à stabiliser, et sur la capacité de développement d'un réseau percolant d'hydrates dans le cas du laitier activé ou d'un gel de silico-aluminates pour les géopolymères, qui assure la liaison des particules entre elles rendant ainsi les échantillons plus compacts et plus résistants.

La stabilisation chimique de la terre est donc particulièrement dépendante de la capacité de développement du réseau. La composition même du liant alcali-activé, *i.e.* la teneur en matière première réactive (laitier de haut fourneau, métakaolin, cendres volantes ...) et la concentration de la solution d'activation, est particulièrement déterminante puisqu'elle influera directement l'organisation structurelle des particules argileuses et le type de réseau produit [164].

Globalement, les propriétés mécaniques de ces matériaux stabilisés seront proportionnelles à la quantité de liant introduite. Par exemple, la Figure 41 présente l'évolution des résistances mécaniques de briques de terre comprimées en fonction de leur teneur en géopolymère. La résistance en compression des BTC non stabilisées (BTC_0%) est la plus faible avec une valeur de 1,4 MPa contre 8,1 MPa pour les BTC stabilisées avec 8 %_{mas} de ciment. L'introduction de 5 %_{mas} de géopolymère permet de multiplier par deux la résistance en compression des BTC non-stabilisées atteignant ainsi 2,8 MPa. La résistance à la compression sèche augmente ensuite linéairement en fonction du taux de stabilisation allant de 2,81 MPa pour un taux de 5 %_{mas} à 8,95 MPa pour un taux de 20 %_{mas}. Bien que la stabilisation au ciment soit plus efficace, cette technique de stabilisation chimique par ajout de géopolymères permet d'augmenter jusqu'à six fois les résistances mécaniques en compression. Les BTC stabilisées avec au moins 10 %_{mas} de géopolymère présentent des valeurs de compression supérieures au 4 MPa recommandés par la norme XP P13-901 pour une construction en terre [277].

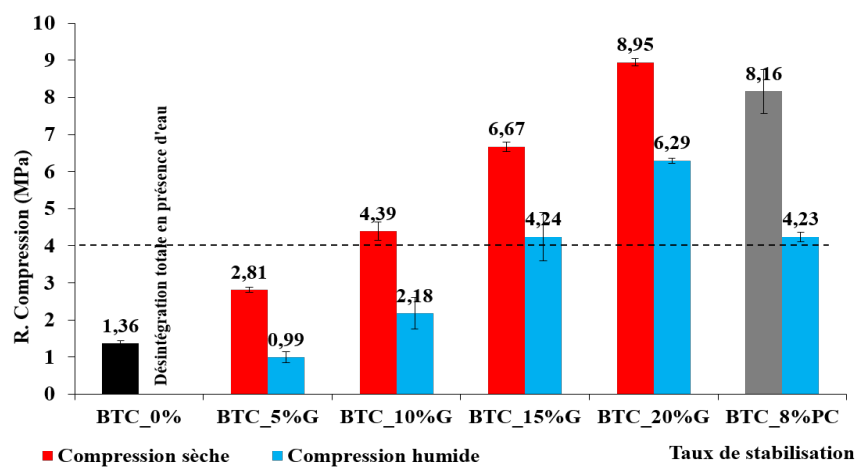


Figure 41. Comparaison des propriétés mécaniques des BTC sèches et après 72 h d'immersion en fonction du type de stabilisation chimique (sans (BTC_0%), avec 8 %_{mas} de ciment (BTC_8%PC) ou à différents taux (5, 10, 15 ou 20 %_{mas}) de géopolymères (BTC_X%G)) [63].

Impact de la minéralogie de la phase argileuse

Le développement du réseau de géopolymères ou d'hydrates est cependant sensible aux types d'argiles présents dans la terre à stabiliser. En effet, les argiles contenues dans les sols fins ont une charge de surface négative, équilibrée par des cations liés à la surface des minéraux. Ces cations peuvent être échangés avec d'autres cations présents dans l'eau interstitielle. La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme la quantité de charge positive, généralement du calcium, du sodium, du magnésium et du potassium, qui peut être échangée par masse de sol. Ce test permet d'estimer le comportement du sol lors de sa stabilisation avec un liant inorganique et donc les échanges cationiques entre le liant inorganique et les argiles. Il a deux origines : la substitution isomorphe dans le feuillet tétraédrique et/ou octaédrique des argiles, qui ne dépend pas de la valeur du pH du système, et la dissociation des groupes aluminols sur le bord du feuillet des argiles, qui dépend de la valeur du pH [245]. Par exemple, les argiles de la famille des smectites, telles que les montmorillonites, ont la capacité de capter des éléments dans leur espace interfoliaire. En captant de l'eau ou encore des ions, les argiles peuvent ralentir, voire bloquer, les réactions de géopolymérisation et d'hydratation qui nécessitent la présence de ces éléments [278]. La surface spécifique et les propriétés d'échange cationique des argiles présentes dans la terre sont donc des

paramètres de premier ordre à considérer [279]. Les études sur la stabilisation de la terre par activation alcaline de laitier ont mis en évidence ce rôle prépondérant de la minéralogie de la terre crue sur les phases hydratées formées lors de l'activation du laitier [164]. Trois terres, à savoir les FAC (CEC¹² de 6,2 cmol⁺/kg et S_{Spé} de 25,5 cm²/g), la terre de Levens (Lev, CEC de 16,7 cmol⁺/kg et S_{Spé} de 44,1 cm²/g) et la terre de Saint-Martin (SM, CEC de 27,1 cmol⁺/kg et S_{Spé} de 58,0 cm²/g)) (voir §IV.1.c), ont été stabilisées par ajout de laitier et d'une solution de soude de concentration 4M ou 12M.

Dans le cas des FAC, terre de faible activité, l'activation du laitier en présence de terre conduit globalement à la formation des phases hydratées attendues lors d'une activation seule du laitier, avec la formation majoritaire de C-A-S-H et ce, quelle que soit la concentration de la solution alcaline (Figure 42 (a, d)) [161]. En revanche, pour les terres présentant une plus forte activité argileuse comme Lev et SM, l'hydratation du laitier, et donc la nature des phases formées, sont significativement modifiées. Dans le cas de Lev, aucune phase hydratée n'est détectée avec la solution d'activation 4 M (Figure 44 (b)), ce qui se traduit également par la persistance en analyses thermiques du phénomène de cristallisation exothermique spécifique des laitiers anhydres [164]. Par conséquent, la concentration réelle en sodium autour des grains de laitier n'est pas suffisante pour déclencher son activation. Ce phénomène apparaît en raison des interactions entre les particules argileuses chargées négativement et les cations Na⁺ de la solution d'activation, qui ne sont alors plus disponibles pour l'activation [151]. Dans le cas de SM, dont l'activité argileuse est encore plus élevée et la minéralogie légèrement différente [164], une concentration en soude de 4M conduit à la formation de C-A-S-H présentant une microstructure plus polymérisée que celle observée dans les échantillons de FAC stabilisés (Figure 42 (c) et Figure 42 (a)), avec une diminution des ratios Ca/Si ou Al/Si. La diminution de la teneur en calcium dans la phase hydratée, et donc la formation d'un gel riche en silice, pourrait être attribuée soit aux interactions entre les particules argileuses et les ions calcium dissous produits par la dissolution du laitier pendant l'hydratation, soit à la teneur élevée en alcali [280]. L'absence de phase C-A-S-H similaire en spectroscopie infrarouge dans les formulations à base de FAC soutient plutôt la première hypothèse [164]. Lorsque la concentration en sodium est augmentée à 15 M avec Lev, l'analyse EDX sur les C-A-S-H révèle une teneur en calcium similaire à celle des C-A-S-H obtenus pour SM activée à 4M, mais plus faible que celle de la phase C-A-S-H typique formée lors de l'hydratation du laitier. Cela suggère que les conditions d'activation sont similaires pour les formulations à base de Lev stabilisée par du laitier activé à 12M et de SM stabilisée par du laitier activé à 4M.

Ces observations impliqueraient que Lev interagit avec Na⁺ et réduit la concentration locale en sodium et/ou que SM absorbe les molécules d'eau et augmente ainsi la concentration locale en sodium. La première hypothèse a pu être exclue en mesurant par ICP l'échange cationique entre les terres et une solution de soude à 0,5 M [164].

¹² Les valeurs sont données en centimoles d'échanges de cations par kilogramme (cmol⁺/kg).

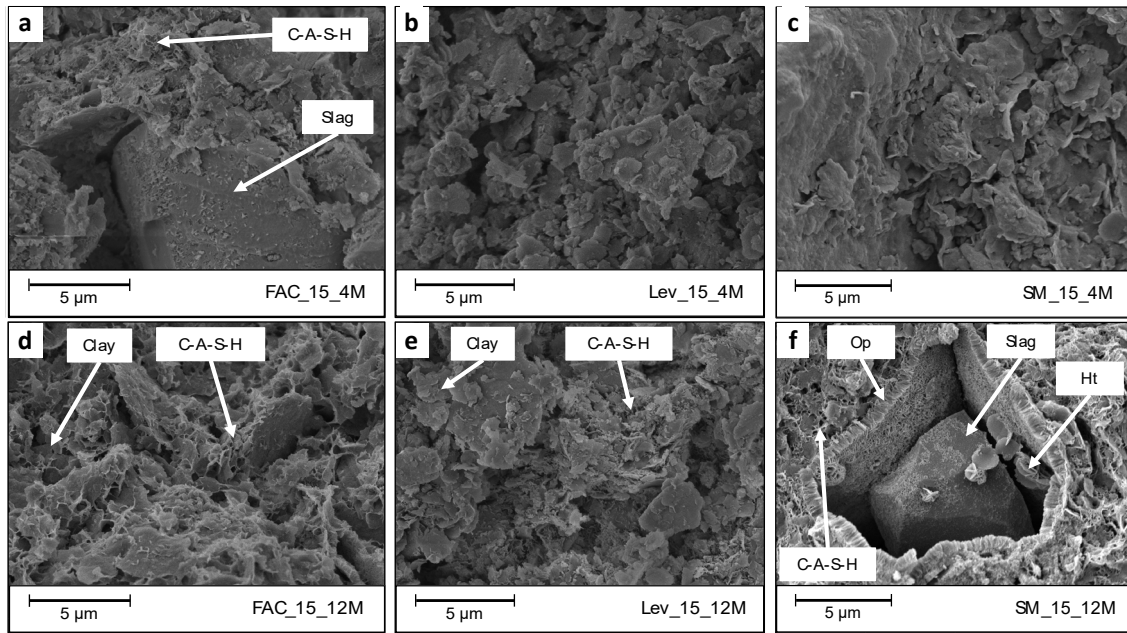


Figure 42. Observation MEB de fraction argileuse de FAC (a, d), de terre de Levens (b, e) et de terre de Saint Martin (c, f) stabilisées par ajout de 15 %_{mas} de laitier et d'une solution alcaline de concentration 4 M (a, b, c) ou 12 M (d, e, f) [164]. Et: Ettringite – Ht: Hydrotalcite. à un grossissement de (a, c, e, g) 6k et (b, d, f, h). Grossissement x 15k.

Par conséquent, les concentrations locales en sodium seraient plus élevées dans les formulations SM que dans Lev en raison d'une plus grande absorption d'eau par les particules argileuses environnantes, en lien avec la VBS plus importante de SM [66]. Ceci explique la présence de C-A-S-H dense avec un faible Ca/Si dans SM stabilisée par du laitier activé à 4 M et la présence d'une couche riche en magnésium associée à l'hydrotalcite dans l'échantillon SM stabilisée par du laitier activé à 12 M (Figure 42 (f)). La précipitation d'une phase de type hydrotalcite n'est observée qu'avec une concentration locale en sodium de 4 M [161] et n'est donc pas attendue dans cet échantillon car la concentration en sodium à l'échelle du mélange terre / eau / laitier / solution d'activation n'est que de 1,58 M. L'absorption des molécules d'eau par la terre augmente donc suffisamment la concentration locale en sodium pour permettre cette précipitation.

En dépendant très fortement des conditions d'activation [43, 161], l'étude de l'activation du laitier met clairement en évidence l'impact de l'activité argileuse du sol sur les phases hydratées formées. Cela se répercutera sur le développement du réseau percolant d'hydrates permettant d'augmenter les propriétés mécaniques de la terre stabilisée. A l'échelle argile-laitier, ces évolutions pourront être mesurées par micro-indentation [164].

Durabilité à l'eau

La stabilisation chimique avec des liants alcali-activés est également très efficace vis-à-vis des propriétés de résistance à l'eau des matériaux à base de terre. Par exemple, dans le cas des BTC, qui sont initialement stabilisées d'un point de vue mécanique, les briques obtenues redeviennent plastiques au contact de l'eau et ne résistent pas à la compression. Elles sont donc peu durables dans les zones à forte pluviométrie si elles ne sont pas protégées des intempéries avec des débords de toitures importants, une protection contre les jets d'eau, placée sur un soubassement suffisamment élevé et avec un drainage en pied de mur [250]. De manière assez classique, les BTC sont stabilisées par ajout de ciment ou de chaux à hauteur de 5 à 10 % du poids sec de sol [265] mais peut atteindre

jusqu'à 20 % [259]. Très impactante d'un point de vue environnemental et nécessitant dans certaines régions l'importation de ressources, le remplacement du ciment par un liant géopolymère permet d'obtenir des performances similaires.

L'effet de la stabilisation chimique par ajout de géopolymère en complément de la stabilisation mécanique sur le comportement hydrique des BTC est clairement illustré Figure 43. En l'absence de liant, les blocs se trouvent totalement désagrégés après 72 h d'immersion, contrairement à ceux stabilisés à hauteur de 8 %_{mas} en ciment ou à hauteur de 20 %_{mas} en géopolymère qui présentent, eux, une bonne tenue dans l'eau. Les blocs restent effectivement intacts et sont entourés d'eau claire. Pour des taux de géopolymère inférieurs à 20 %_{mas}, les matériaux gardent leur forme, mais l'eau de saturation s'est plus ou moins colorée en jaune dû vraisemblablement à la présence de fines particules argileuses en suspension. Cela laisse supposer une bonne tenue à l'eau de pluie pour des parois d'un bâtiment réalisées avec des briques en terre stabilisées avec une teneur en géopolymère supérieure ou égale à 15 %_{mas}.

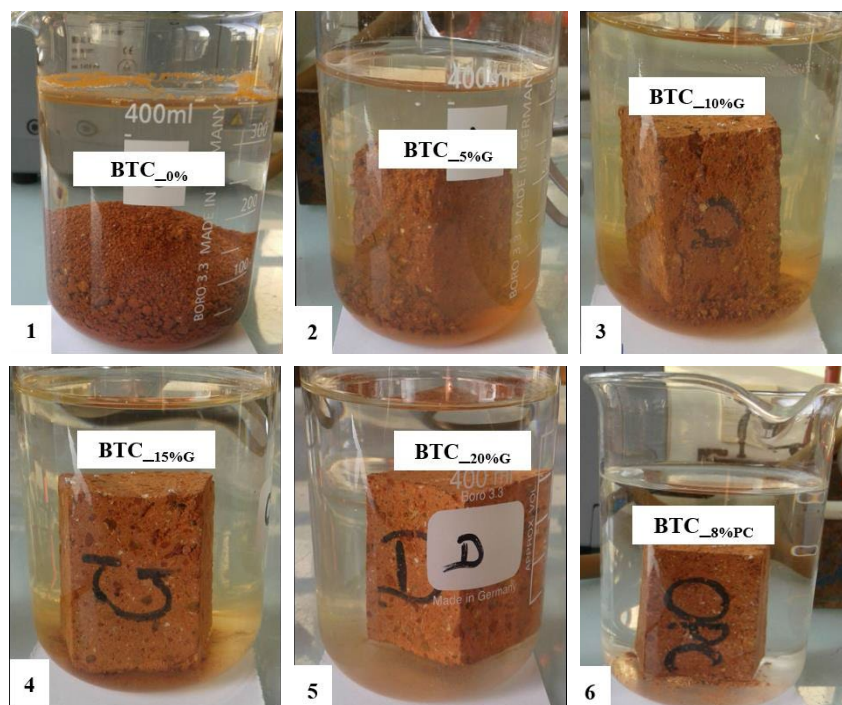


Figure 43. Comportement hydrique des BTC après leur saturation en eau pendant 72 heures en fonction du type de stabilisation chimique (sans (BTC_0%), avec ciment (BTC_8%PC) ou à différents taux X (5, 10, 15 ou 20 %_{mas}) de géopolymères (BTC_X%G)) [248].

D'un point de vue mécanique, lorsque les échantillons stabilisés sont imbibés dans l'eau pendant 2 heures avant la réalisation de l'essai de compression humide, tous les matériaux présentent une réduction des résistances en compression de l'ordre de 50 % (Figure 41). A noter que la compression humide des échantillons non-stabilisés chimiquement n'a pas pu être évaluée compte tenu de leur désagrégation totale pendant la phase d'imbibition.

La stabilisation par ajout de géopolymère permet ainsi d'atteindre des performances équivalentes à une stabilisation au ciment en termes de tenue à l'eau et de propriétés mécaniques en utilisant des ressources locales.

Impacts environnementaux

Cependant, l'utilisation d'un liant inorganique pour la stabilisation implique de prendre en compte un ensemble d'impacts sur le matériau terre, que ce soit du point de vue de ses propriétés d'usage, notamment la réduction des propriétés hygrométriques, mais aussi d'un point de vue économique et surtout écologique [230]. Actuellement, l'impact environnemental est souvent représenté par l'évaluation du potentiel global de réchauffement climatique (Global Warming Potential, GWP), qui mesure la quantité de gaz à effet de serre relâchée dans l'atmosphère par une activité en équivalent CO₂. Cet indicateur est cependant très restrictif et ne tient pas compte des autres impacts environnementaux touchant les ressources, la qualité de l'eau et de l'air, la faune, la flore... (voir §I.3, Tableau 1) Certaines solutions intéressantes du point de vue du potentiel global de réchauffement climatique peuvent ainsi s'avérer très mauvaises face aux autres indicateurs d'impacts environnementaux, comme c'est le cas des bétons de terre coulée stabilisés au laitier.

L'activation alcaline est généralement vantée pour son faible impact environnemental et comme une possible alternative au ciment en tant que liant dans les bétons ou en tant que stabilisant dans les matériaux à base de terre. Les travaux de De Filippis [66] ont montré que si l'écart est probant en termes de potentiel de réchauffement global (calculé en équivalent CO₂), il n'en est pas de même pour les autres indicateurs d'impacts.

Les impacts environnementaux de différentes formulations de béton stabilisé ont été évalués en effectuant une analyse du cycle de vie basée sur la méthode d'évaluation des impacts CML-IA¹³ (version 3.06) [42] pour la production de 1m³ de béton. Les formulations types sont données dans le Tableau 7 avec les références des ressources choisies dans la base de données Ecoinvent 3. L'approche de modélisation des inventaires choisie est la version « cut-off », qui correspond à une approche de stock, où le producteur est responsable des déchets qu'il produit et ne peut être crédité d'aucun bénéfice sur un recyclage éventuel [281].

Tableau 7. Compositions utilisées pour 1m³ de béton pour les calculs ACV et références dans la base de données Ecoinvent 3 [66]. RoW: Rest of the World, GLO: Global, S: System processes.

Item	Label – Ecoinvent 3	Content (kg)
Gravel	Gravel, round (RoW) / market for / Cut-off, S	928
Sand	Sand (RoW) / market for / Cut-off, S	891
Clay	Clay (RoW) / market for / Cut-off, S	190
Slag	Data calculated by [55] with the “No Allocation” method	100 / 201 / 301*
NaOH powder	Sodium Hydroxide, without water, in 50% solution state (GLO) / market for / Cut-off, S	[6.5 – 58.3]
Cement	Cement, Portland (RoW) / market for / Cut-off, S	201
Water	Water, harvested from rainwater (GLO) / market for / Cut-off, S	[271 – 322]

*Correspond à 5 / 10 / 15 %_{mas} de laitier respectivement.

La contribution de chaque composant de la formulation aux différentes catégories d'impact est représentée Figure 44 dans le cas d'une terre stabilisée par du laitier alcali-activé et dans le cas

¹³ Avec cette méthode, le calcul des impacts environnementaux est réalisé avec la méthode « mid-point » qui quantifie les effets globaux des substances émises ou consommées. Les résultats d'inventaire ayant des effets similaires sont regroupés dans des catégories d'impact appelées catégories intermédiaires, auxquelles on associe un indicateur intermédiaire (mid-point indicator) permettant de comparer les flux des substances contribuant à la catégorie en cause.

d'une terre stabilisée au ciment à quantité de liant équivalente. Ces deux matériaux présentent également des propriétés mécaniques équivalentes, de l'ordre de 5 MPa en résistance en compression à 28 jours, rendant la comparaison plus pertinente.

Dans les deux cas, la partie stabilisante (ciment ou laitier/soude) est majoritairement responsable de l'impact de chaque catégorie. La formulation à base de laitier entraîne cependant une contribution un peu plus forte (Figure 44 (C)) sur la déplétion abiotique, l'écotoxicité terrestre, l'oxydation photochimique et l'acidification, ce qui est lié au mode de production des laitiers qui est particulièrement impactant. La concentration en hydroxyde de sodium étant particulièrement élevée, celle-ci est clairement responsable de la majeure partie de chacun des impacts pour la stabilisation au laitier (Figure 44 (A)), ce qui met l'accent sur le problème environnemental lié à la nature et à la teneur en activateur.

D'un point de vue plus global, la Figure 44 (C) présente les valeurs normées pour chacune des catégories d'impacts environnementaux des deux méthodes de stabilisation. Les impacts sont normés par rapport à la formulation la plus impactante parmi les formulations testées dans les travaux de U. De Filippis [68]. L'impact sur le potentiel de réchauffement climatique est réduit de 60 % grâce à l'utilisation de laitier alcali-activé. Cette réduction est à considérer prudemment, car elle dépend de la comptabilité carbone prise pour le laitier. En tant que co-produit, le laitier a un contenu carbone estimé à 16 kg de $\text{CO}_2\text{-eq/t}$, ce qui ne prend en compte que les émissions liées aux étapes de transformation du laitier en sortie de haut-fourneau. Les émissions liées à sa production sont alors reportées intégralement sur la fonte dont il est issu. Une nouvelle évaluation de son impact carbone est en cours sur la base d'une allocation économique de carbone émis lors de la fabrication de la fonte, qui porterait son potentiel de réchauffement climatique à 150 kg de $\text{CO}_2\text{-eq/t}$ [282]. Son intérêt serait alors plus faible, et n'entraînerait qu'une réduction de 45 % du potentiel de réchauffement climatique de ces matériaux. Ce mode de stabilisation conduit également à des impacts significativement plus importants sur la déplétion abiotique, la couche d'ozone, l'écotoxicité et l'écotoxicité marine.

Bien que l'impact environnemental des bétons à base de laitier soit principalement lié à leur teneur en hydroxyde de sodium, l'amélioration mécanique obtenue avec le laitier activé par les alcalis leur permet d'être compétitifs par rapport aux bétons à base de ciment, notamment en ce qui concerne le potentiel de réchauffement planétaire. Néanmoins, l'impact environnemental relativement élevé de ces matériaux dans les autres catégories d'impact souligne la nécessité d'améliorer l'hydratation du laitier en utilisant des mélanges alternatifs ayant une empreinte environnementale plus faible.

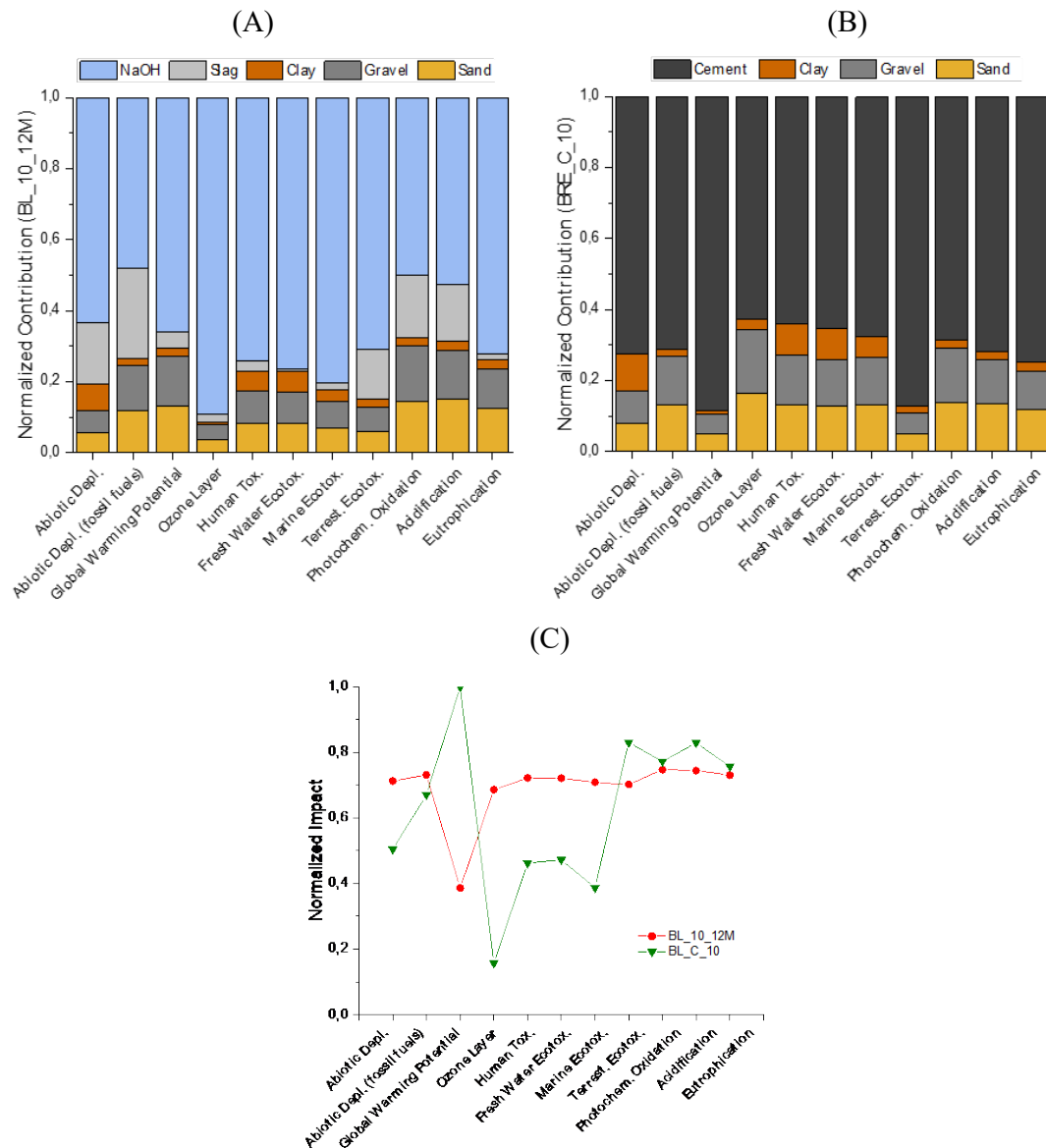


Figure 44. Contribution normée de chaque composant de la formulation par rapport à l'impact global pour chaque catégorie d'impact de la méthode CML pour la terre de Levens (A) stabilisée par laitier alcali-activé (10 %_{mas} de laitier activé avec une solution de soude à 12 M) et (B) stabilisée par ajout de 10 %_{mas} de ciment [66], et (C) impacts normés pour chaque catégorie pour ces deux mêmes formulations. Les impacts sont normés par rapport à la formulation la plus impactante parmi toutes les formulations testées dans les travaux de U. De Filippis [66].

Stabilisation organique

La stabilisation organique peut être réalisée par l'ajout de macromolécules organiques (fibres végétales) [261], de protéines ou de tannins [283] ou de biopolymères [101, 261, 258]. L'utilisation de biopolymère, et notamment l'utilisation d'alginate, connaît actuellement des développements importants. En effet, les recherches initiées par Pinel et al. [64] sur la terre coulée ont conduit au développement d'une formulation innovante proposée à l'échelle du mortier, et pouvant être extrapolée à l'échelle d'un béton coulé.

L'incorporation d'alginate permet une transition liquide-solide ajustable et robuste telle que celle obtenue avec le ciment. Ce biopolymère hydrophile est un polysaccharide non toxique, facilement

disponible et bon marché, extrait de sources renouvelables (algues brunes), utilisé en faible quantité dans des procédés de gel-casting¹⁴ pour former des gels à température ambiante. L'alginate de sodium a une structure de copolymère bloc composé d'acides de copolymères linéaires constitués d'unités acides β -D-mannuronique (M) et α -L-guluronique (G) qui peuvent être réticulés ioniquement par des cations divalents, tels que le Ca^{2+} . La stéréochimie des unités G permet la formation d'une structure réticulée particulièrement stable, connue sous le nom de « boîte à œufs ». C'est une caractéristique importante pouvant intervenir dans le choix de l'alginate, car leur capacité à former un gel et la cohésion du gel résultant dépendent non seulement de la longueur de la chaîne et de sa distribution, mais aussi du rapport M/G. Dans le cas de la terre coulée, le cation divalent envisagé pour la formation du gel est l'ion Ca^{2+} qui pourrait provenir directement de la terre, si celle-ci est calcaire, comme par exemple dans le cas des FAC. La libération des ions calcium nécessaires à cette gélification est alors obtenue par addition d'un agent acidifiant, le glucono- δ -lactone (GDL). Ce composé est un ester cyclique d'acide gluconique (dérivé du glucose) qui présente une hydrolyse lente dans l'eau en plusieurs dizaines de minutes. Son action est donc progressive et induit une baisse de la valeur de pH du milieu qui conduit à la dissolution de la calcite (CaCO_3) contenue dans la terre et au passage en solution d'ions Ca^{2+} . Cette stabilisation permet ainsi de former un gel homogène d'alginate par gélification interne en un temps donné et d'obtenir la cohésion du matériau (Figure 45). Dans le cas des mortiers, cette technique de stabilisation a permis d'obtenir des résistances mécaniques à la compression allant jusqu'à 0,09 MPa après 24 heures en condition endogène, donc sans qu'aucune eau ne soit libérée. Ces formulations permettraient également d'obtenir une ouvrabilité de 1 à 2 heures [101].

L'extrapolation des formulations de mortier au béton a ensuite été réalisée en conservant les objectifs de fluidité et de maniabilité nécessaire à une mise en œuvre simple sur chantier. Les bétons ont été réalisés à base de FAC, de sable et de gravier, formant ainsi une terre reconstituée. Ils présentent une consistance de type S5 (très fluide) et peuvent être travaillés pendant plus de 45 min. Un démonstrateur à l'échelle 1/2 équivalent à un muret a été réalisé et a pu être décoffré à 24 h (Figure 45 (B)), ce qui constitue une première validation du concept de béton de terre coulée stabilisée par un alginate.

Mais ce changement d'échelle a également permis d'évaluer la robustesse de ces formulations face aux conditions de chantier, et notamment, face à la variabilité des granulats. En effet, suivant leur type, les granulats peuvent apporter une quantité significative d'ions calcium, ce qui peut entraîner de fortes variations en fonction des produits utilisés, et donc des cinétiques et amplitude de gélification interne différente. Afin de lisser l'apport en calcium de manière simple pour le chantier et d'assurer ainsi un temps de prise constant, un agent chélateur du calcium a été ajouté à la formulation : l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP). Sa capacité à capter le calcium lui confère un rôle déterminant dans le maintien de l'ouvrabilité quelles que soient les matières premières, offrant ainsi une certaine robustesse aux variations de compositions.

¹⁴ Le procédé de gel-casting est une technique de mise en forme de céramique, qui permet la solidification *in situ* d'une suspension de céramique par polymérisation de monomères. L'avantage remarquable de ce procédé est que la résistance du cru est suffisamment élevée pour être usinée.

Si ces ajustements laissent entrevoir la possibilité d'un passage à l'échelle 1, un travail sur la tenue mécanique à 24h est encore nécessaire. En effet, les résistances en compression obtenues ne permettent qu'à un mur de 1,5 m de hauteur de supporter son propre poids, sans marge de sécurité. Afin d'améliorer la résistance du béton d'argile humide, de premières pistes sont envisagées telles qu'une réduction du rapport eau/terre, entraînant le passage à une classe de consistance S4 suffisante pour un processus de coulage. La validation complète de ce béton de terre coulé devra également être faite sur des sols naturels qui ne seront modifiés que par une correction granulaire.

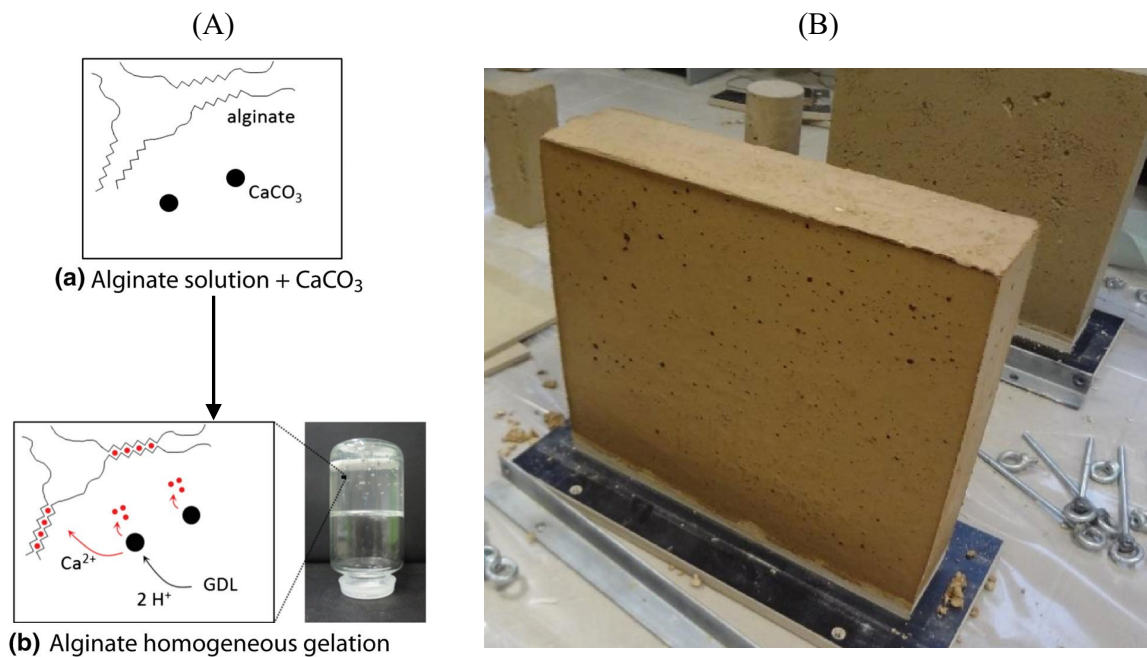


Figure 45. (A) Illustration de la méthode de gélification interne. a) Le mélange de l'alginate avec du CaCO₃ ne conduit pas à la formation d'un gel, b) l'acidification du milieu due à l'hydrolyse du GDL entraîne la dissolution du CaCO₃, la libération des ions Ca²⁺ et la gélification homogène de la solution d'alginate. La photographie montre qu'un gel solide peut être obtenu par mélange d'alginate, de CaCO₃ et de GDL [284]. (B) Murets en béton d'argile coulé, obtenus avec la composition optimale prévue par le plan d'expériences, juste après décoffrages, 24 h après le coulage [64].

D'un point de vue environnemental, les procédés utilisés pour produire des alginates de sodium à partir d'algues brunes sont relativement simples [285], avec un faible nombre d'opérations sans traitement énergivore. Leur impact environnemental est donc nettement inférieur à celui des procédés utilisés dans l'industrie du ciment (broyage et calcination à haute température). Ainsi, même si une véritable éco-comparaison avec le ciment reste à faire, il est raisonnable de penser que les alginates auraient un impact environnemental beaucoup plus faible que celui du ciment.

IV.3. Vers l'échelle 1

La construction en terre est un enjeu clef des bâtiments de demain et suscite l'intérêt de grands groupes du domaine. Son utilisation permettrait de valoriser des terres locales (excavation) et limiterait la consommation de ressources naturelles, notamment le sable et le gravier. Si son utilisation à l'état brut est le principal objectif à poursuivre, sa stabilisation est aujourd'hui nécessaire pour les éléments porteurs afin de palier à la variabilité des sols, à sa sensibilité à l'eau et à ses faibles résistances mécaniques, et de garantir des propriétés mécaniques. Les nouvelles méthodes de stabilisation, alternatives au traditionnel ciment Portland, sont prometteuses et permettent, dans les cas des études réalisées, d'obtenir des propriétés quasi-équivalentes à une stabilisation ciment et de valoriser des ressources locales ou des déchets, mais la vigilance doit demeurer au niveau des impacts environnementaux.

Ces différentes études et la capitalisation faites sur un ensemble de matières premières ont permis de développer des éco-matériaux qui sont actuellement en test à l'échelle 1 sur des bâtiments pilotes (Figure 46). Instrumentés pour assurer le suivi des températures internes, de l'hygrométrie et des éventuels mouvements du bâtiment, ils revêtent également une dimension sociale en mettant en avant la faisabilité et la durabilité des éco-matériaux. Ces habitations sont les prémices d'un développement à plus grande échelle d'éco-quartier à base d'éco-matériaux innovants.



Figure 46. Démonstrateur de type maison au Burkina Faso réalisés à gauche en bloc béton avec enduit base ciment et à droite en structure poteau-poutre béton et remplissage BTC stabilisée au géopolymère [286]. Ces mini-habitations sont instrumentées afin de suivre les évolutions de température et d'hygrométrie à l'intérieur.

V. Conclusions et perspectives

Au travers de ce manuscrit, j'ai rendu compte d'une grande partie de ma recherche sur les matériaux minéraux en l'organisant dans une démarche logique de valorisation de matières premières et de développement de matériaux. Cette approche, principalement expérimentale, permet ainsi de décrire les relations entre élaboration, microstructure et propriétés. La Figure 47 rend compte de cette méthodologie globale de recherche appliquée au développement de la terre coulée. Les étapes concernant la caractérisation des matières premières, la formulation de liants alternatifs, l'étude de la transition solide-liquide et les méthodes de stabilisation ont largement été présentées dans les chapitres précédents.

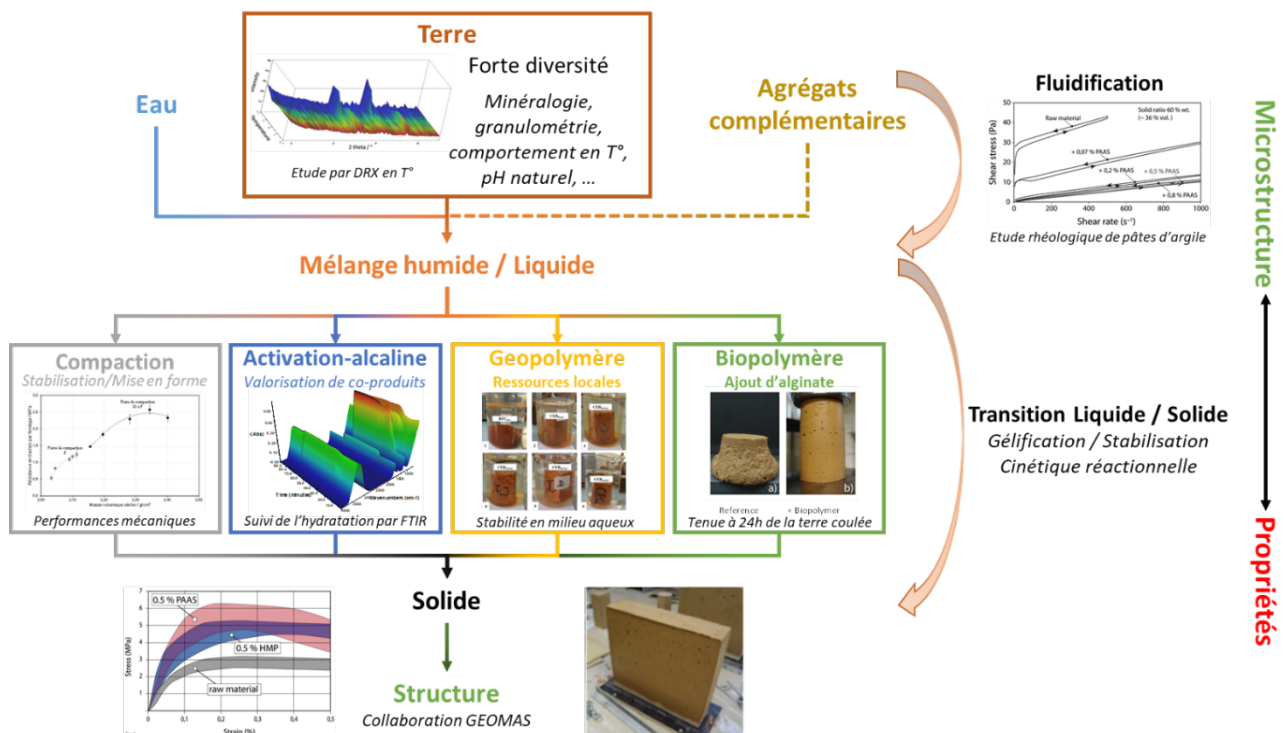


Figure 47. Méthodologie globale de recherche allant de la matière première au produit de construction fini.

Cependant, trois aspects ont été peu évoqués. Ils ont actuellement fait l'objet de courtes études et seront approfondis dans les prochaines années.

Le premier point concerne les questions liées à **l'élaboration**. Les problématiques de dispersion des argiles, permettant la fluidification des mélanges et l'étude du comportement rhéologique des matériaux frais sont des éléments clefs dans les processus de mise en œuvre, que cela soit à l'état liquide ou plastique. L'élaboration d'un matériau repose fortement sur son contexte formulaire, et donc sur le choix des additifs. Ces derniers permettent un contrôle de la rhéologie des liants, offrent la possibilité de hiérarchiser les réactions chimiques suivant les étapes clefs de l'élaboration du matériau et permettent d'obtenir une robustesse des formulations face à la variabilité des matières premières. Bien que déjà abordé dans les recherches antérieures, ce point est particulièrement étudié dans le cadre de la thèse en cours de S. Meulenyzer concernant l'étude de la variabilité des terres sur la transition liquide-solide dans les bétons de terre coulée [287].

Le second point concerne **les propriétés d'usages de ces matériaux** qui ont été principalement étudiées en termes de propriétés mécaniques. Des caractérisations complémentaires en termes de propriétés thermiques et hygrothermiques sont également très importantes notamment dans le cas des matériaux à base de terre. En effet, les éléments de construction en terre possèdent des propriétés hygrothermiques très intéressantes dans le cadre d'habitats à faible consommation énergétique [288]. Ces caractéristiques particulières permettraient de diminuer de manière non-négligeable les besoins énergétiques liés au maintien et à la régulation des conditions thermiques et hygrométriques qui sont les deux principaux paramètres de la notion de confort à l'intérieur d'un habitat. Cependant, les procédés de stabilisation impactent de manière négative ces propriétés. Dans le cadre de la thèse de U. De Filippis [66], de premières évaluations des performances hygrométriques de bétons de terre coulée stabilisée par activation alcaline du laitier ont été réalisées en collaboration avec Antonin Fabbri, Directeur de Recherche au laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS). Cette collaboration est à poursuivre afin d'aller plus loin dans l'évaluation des matériaux. Enfin, le troisième point concerne **la durabilité des éco-matériaux**. Leurs mécanismes d'altération sont en effet mal connus et il est souvent difficile de prévoir l'évolution de leurs propriétés en fonction des conditions environnementales. La thèse de T. Bonnal [213] avait pour objectif initial d'étudier l'évolution des microstructures de différents liants minéraux par microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ces travaux sur le traitement du signal infrarouge par analyses en composantes principales ont permis d'étudier d'un point de vue spatial les interfaces entre les composants d'un micro-mortier à base de liant ettringitique et d'identifier des zones de carbonatation (Figure 48). Le développement de techniques particulières de préparation d'échantillons (imprégnations, polissage ...) est maintenant nécessaire pour appliquer cette technique à tout type de matériau minéral.

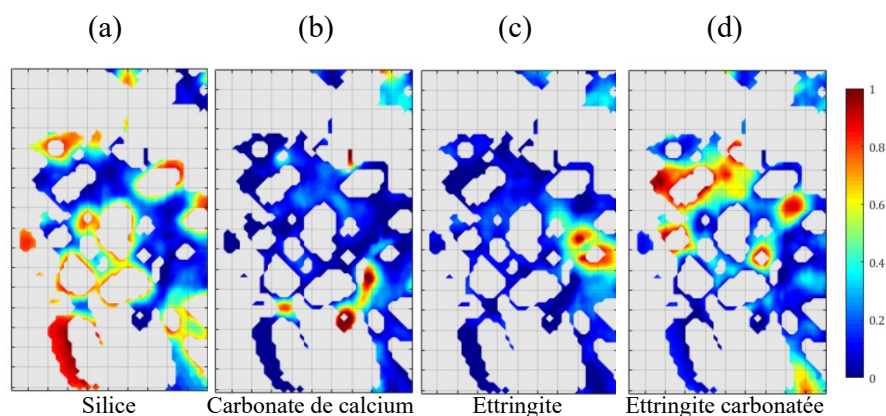


Figure 48. Cartographie en microscopie infrarouge des concentrations relatives obtenues en ATR statique « imaging » (ThermoFisher Scientific) couplée avec une méthode de résolution SSMS-ALS¹⁵. Le matériau étudié est un micro-mortier à base de liant ettringitique. La méthode de résolution a permis l'identification de 4 composés : (a) composé 1 assigné à la silice, (b) composé 2 assigné au carbonate de calcium, (c) composé 3 assigné à l'ettringite et à la gibbsite (d) composé 4 assigné à une phase d'ettringite carbonatée. La surface d'analyse est de 300x515 µm², la résolution spatiale est de 10 µm. La fonction contourf de Matlab R2015a a été utilisée pour obtenir une représentation lissée de la cartographie [213].

¹⁵ La méthode SSMS (Supervised Selective Method based on SIMPLISMA) est un algorithme développé au laboratoire MATEIS à partir de l'algorithme de base SIMPLISMA. Il permet d'identifier et d'exclure des spectres à partir du processus de résolution lorsqu'aucune bibliothèque spectrale n'est disponible. En complément, une méthode des moindres carrés alternatifs (ALS, Alternating Least Squares) sous contrainte permet d'obtenir des informations chimiques pertinentes.

La durabilité est également abordée en termes de résistance à la lixiviation et comportement aux rayons UV au travers de deux thèses en cours sur l'activation de déchets d'incinérateurs (REFIOM et mâchefer) [289, 290] et d'une thèse sur le développement d'un composite ettringitique présentant des propriétés photocatalytiques [291].

La thématique des éco-matériaux sera également renforcée par des collaborations internationales. Dans un premier temps, l'objectif sera de redynamiser les collaborations antérieures, qui ont été fortement ralenties par la crise sanitaire. Les collaborations avec le Laboratoire Eco-Matériaux et Habitat Durable (Adamah Messan, professeur associé à l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Ouagadougou, Burkina Faso), déjà bien ancrées au travers du développement d'éco-matériaux minéraux à base de ressources locales, seront poursuivies par des recherches sur des liants routiers à base d'éco-ressources et pourront être renforcées par une collaboration complémentaire avec l'université de Nazi Boni (Omar Sore, maître-assistant, Bobo Dioulasso, Burkina Faso). Les collaborations initiées avec la faculté de Génie Civil de l'université Ton Duc Thang à Hô-Chi-Minh-Ville au Vietnam (Bui Quoc-Bao, professeur associé) seront également poursuivies et potentiellement étendue à l'université de Génie Civil d'Hanoï (Nguyen Ngoc Lam, maître de conférences) avec laquelle je suis en contact au travers de ma participation au Programme de Formation d'Ingénieurs d'Excellence au Vietnam (PFIEV).

Perspectives de recherche

Ces différentes recherches m'ont permis d'acquérir de solides connaissances sur l'utilisation et la valorisation de matières premières, de développer de nouveaux liants minéraux et de comprendre les mécanismes réactionnels régissant leur consolidation et leur durabilité. Ces dernières années, ces travaux m'ont conduit à débiter des recherches sur deux thématiques complémentaires essentielles dans le domaine des éco-matériaux, à savoir les bétons de fibres végétales et les procédés de mise en œuvre dans les matériaux de construction, et plus particulièrement la fabrication additive. Dans la continuité de mes activités, mes recherches dans les prochaines années intégreront donc également ces deux points.

Béton de chanvre

Le développement des bétons de fibres végétales est en plein essor depuis plusieurs années. Cependant, les différentes matières végétales, ainsi que leur variabilité au sein d'un même type, conduisent à l'obtention de matériaux aux propriétés très différentes. L'une des problématiques, qui régit le développement de ces matériaux, concerne les interfaces entre les fibres et les liants minéraux, qu'il s'agisse de liant à base de ciment, de terre ou de plâtre. En effet, l'ajout d'éléments végétaux (fibres, particules...) entraîne une perte importante de performances mécaniques, liée à la fois aux propriétés mécaniques anisotropes de la fibre, mais également à la dégradation des performances de la matrice minérale. Les phénomènes liés à cette chute de performances sont globalement identifiés (relargage de sucre par les végétaux, chélation du calcium, forte absorption

d'eau, ...) et entraînent la formation d'une grande zone de transition interfaciale (ZTI) entre la matrice et la fibre (Figure 49).

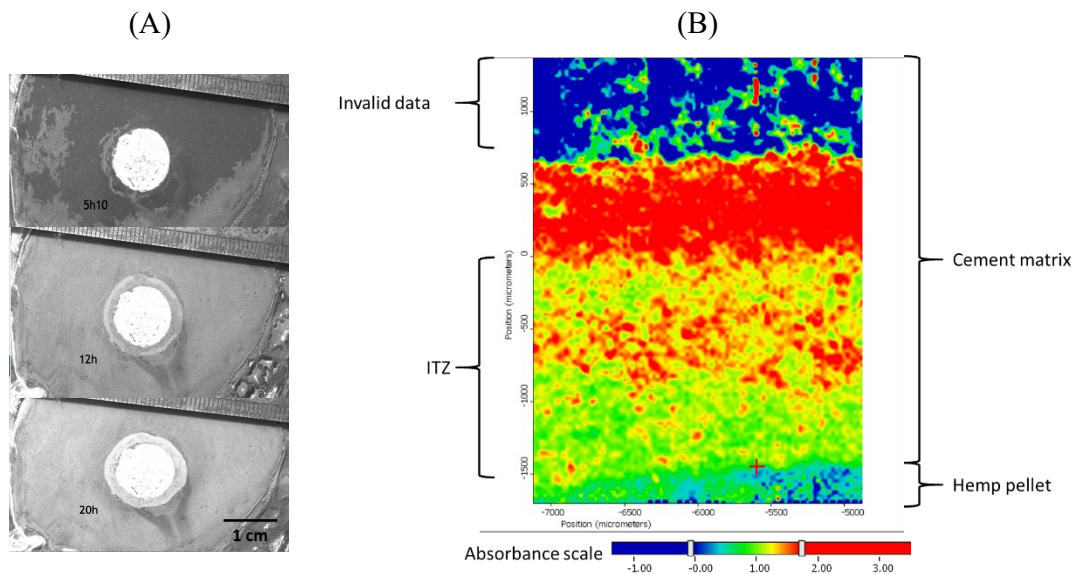


Figure 49. Présentation de deux techniques d'étude de la ZTI : (A) Suivi macroscopique dans le temps par caméra de la formation de la ZTI autour d'une pastille de chanvre dans une matrice de pâte pure de ciment et (B) cartographie par microscopie infrarouge de la ZTI autour de la même pastille. La ZTI étant une zone de faible hydratation du ciment, l'étude est réalisée sur la détection de la Portlandite. L'échelle de couleurs est relative à l'aire sous la courbe de la bande de vibration relative à cette dernière (3640 cm^{-1}) [292].

Dans cette thématique, l'objectif sera donc de caractériser finement cette ZTI par des techniques originales dans le domaine (microscopie infrarouge, tomographie aux rayons X, micro et nano-indentation) et d'établir l'ordre et l'importance des phénomènes qui en sont à l'origine. Cette problématique des interfaces est extrêmement importante par rapport au développement et à la durabilité des propriétés de ces matériaux. Ces recherches permettront aussi de faire évoluer la fonction de ces matériaux, de l'isolation vers le structurel isolant, grâce à l'amélioration des propriétés mécaniques. Cette thématique est en cours de développement avec le laboratoire GEOMAS, avec lequel j'ai co-encadré plusieurs projets de fin d'études sur les bétons de chanvre. Sa poursuite permettra de renforcer les liens entre les deux laboratoires, ce qui permettra également de donner une meilleure visibilité aux compétences du site en termes de développement et de caractérisation multi-échelle de ces matériaux de construction, aussi bien au niveau national qu'international. Cet axe est actuellement soutenu par le projet ANR Bio-Up porté par l'IFFSTAR et dont l'INSA Lyon (MATEIS et GEOMAS) est partenaire. Une thèse débutera à la rentrée 2022 en co-tutelle entre l'Institut Pascal à Clermont-Ferrand et les laboratoires MATEIS et GEOMAS de l'INSA Lyon.

Fabrication additive

En parallèle de ces questions fondamentales sur les éco-matériaux, mes travaux de recherches sur l'élaboration de matériaux pour le stockage de chaleur m'ont amenée à travailler sur une nouvelle technique de mise en forme des matériaux minéraux, qui est la fabrication additive. Cette technique a été utilisée dans la thèse de L. Tabard [293] (ANR DECARTH) qui visait le développement d'un matériau composite de haute densité énergétique pour le stockage de chaleur thermochimique. L'objectif principal était de libérer de la chaleur par hydratation exothermique d'un sel

hygroscopique, de manière entièrement réversible (stockage sous forme de potentiel chimique), en évitant les pertes de performance systématiques constatées auparavant sur les systèmes à lit de sel, apparaissant avec le temps et dues à l'agglomération du sel. Le développement d'un matériau hôte (zircone cériée) à porosité architecturée a donc été proposé. La zircone est mise en forme par technique de fabrication additive (robocasting) d'une pâte céramique contenant des phases fugitives (amidons) et consolidée par frittage partiel. Le matériau final obtenu présente une porosité multi-échelle très intéressante, qui permet d'obtenir des composites de densité énergétique élevée (417 kWh.m^{-3}) et stable au cours du temps.

Cependant, la taille des échantillons reste un point critique. Si la technique du robocasting est bien maîtrisée au laboratoire MATEIS pour l'élaboration de petites pièces céramiques (de l'ordre du centimètre), un travail très important est en cours de réalisation pour effectuer un changement d'échelle et se rapprocher de pièces décimétriques et, à termes, de pièces à l'échelle 1 du bâtiment (Figure 50). Cette technique de mise en œuvre comporte de nombreux verrous scientifiques en termes de :

- formulation, sachant que dans le cas des matériaux minéraux de construction, les propriétés des matériaux doivent être préférablement obtenues sans traitement thermique (contrairement aux matériaux céramiques) ;
- rhéologie des pâtes, qui doivent permettre un écoulement, mais ne pas induire d'affaissement lors du dépôt de couches successives ;
- cinétique de séchage/consolidation, qui doit permettre de gérer tous les types de processus de consolidation (hydratation, géopolymérisation, séchage).

Le développement de cette technique à une plus grande échelle, à la fois pour le stockage de chaleur mais également pour le développement de matériaux de construction, voire d'élément constructif, permettra d'augmenter dans ces domaines les rendements de production des matériaux et d'accroître ainsi leur utilisation et leur visibilité. Cette thématique est appuyée par la thèse de Camille ZOUBE sur la fabrication additive de matériaux géopolymères pour le stockage de chaleur [294].

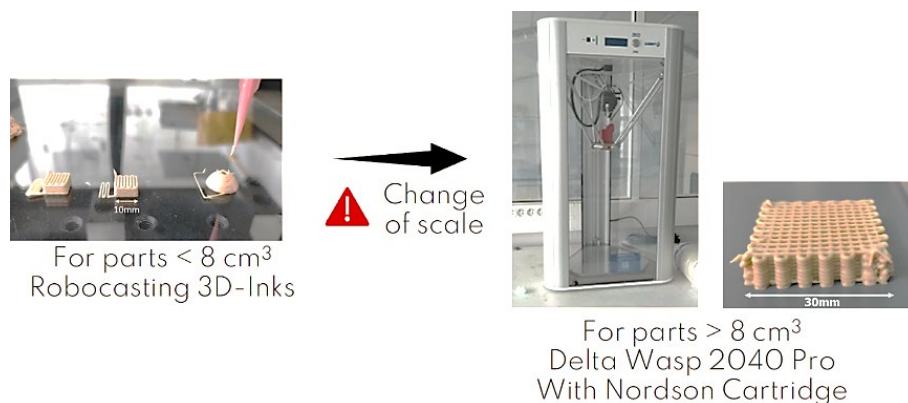


Figure 50. Premiers exemples d'éléments obtenus par impression 3D illustrant le changement d'échelle entre une impression au Robocasting de pièces de volume de l'ordre de 1 cm^3 et une impression avec une imprimante WASP de pièces de volume de l'ordre de 10 cm^3 [295].

En parallèle de cette application dans le domaine du bâtiment, une possibilité serait d'utiliser ces dispositifs pour récupérer les grandes quantités de chaleur fatale générée par les Data Center lors de leur fonctionnement. Le niveau de température de la chaleur peut être exploitable pour des

applications telles que le chauffage des bâtiments. Des solutions de stockage peuvent donc être imaginées afin de stocker la chaleur fatale qu'ils génèrent. La densité énergétique offerte par les systèmes de stockage thermochimique a tout son sens dans ce type d'application, et l'approche développée dans le projet DECARTH pourrait permettre une première mise en œuvre concrète dans ce type de projet. Cette activité de recherche est en développement à l'échelle internationale grâce à une collaboration avec le CETHIL et l'université de Villanova aux Etats-Unis sur un projet subventionné par la Région Auvergne-Rhône-Alpes (Pack Ambition International, STDC).

Pour conclure, l'étude des matériaux de construction couvre un très vaste domaine, à l'interface entre les domaines de la chimie, de la physico-chimie, de la mécanique et de la thermique. La gamme des échelles d'études est également très large et demande d'avoir une compréhension de l'échelle microscopique pour justifier parfois du comportement à l'échelle de la structure. Cette étendue est difficile à couvrir et nécessite la collaboration de plusieurs entités de recherche.

Au niveau lyonnais, de nombreux laboratoires travaillent sur les matériaux de construction, et plus particulièrement sur les éco-matériaux, avec, chacun, des approches complémentaires. Au cours de mes travaux de recherche à l'INSA Lyon au LGCIE et à MATEIS, j'ai eu la chance de pouvoir travailler sur des projets en collaboration avec le Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon (CETHIL), le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS), le laboratoire de Géomécanique, Matériaux, Structures (GEOMAS), le laboratoire Déchets Eaux Environnement Pollutions (DEEP), le Laboratoire des Matériaux Composites pour la Construction (LMC²) et avec le laboratoire Lyon Architecture Urbanisme Recherche (LAURE). Toutes ces collaborations ont été très enrichissantes, mais restent à l'heure actuelle indépendantes et ponctuelles. Un objectif à termes sera de renforcer et d'établir de manière durable des collaborations fortes entre ces différents laboratoires afin de caractériser et d'étudier toute la vie d'un éco-matériau minéral, de sa formulation à son intégration architecturale.

VI. Bibliographie

- [1] Rapport GIEC Aout 2021 AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis
- [2] Rapport GIEC avant 2021 mettre le 5ème rapport
- [3] P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M.W. Jones, R.M. Andrew, Global Carbon Budget 2020, *Earth System Science Data* 12 (4), 2020, 3269–3340.
- [4] OECD, Global Materials Resources Outlook to 2060: Economic Drivers and Environmental Consequences, Chapter 5: Projections of primary materials use, OECD Publishing, Paris, 2019.
- [5] F. Ramade, Ressources Naturelles, Encyclopædia Universalis, <http://www.universalis-edu.com/docelec/insa-lyon.fr/encyclopedia/ressources-naturelles/>, consulté en décembre 2021.
- [6] P. Peduzzi, Sand, rarer than one thinks, Article reproduced from United Nations Environment Programme (UNEP) Global Environmental Alert Service (GEAS), *Environmental Development* 11, 2014, 208–218.
- [7] UICN, Stratégie Mondiale de la Conservation – La conservation des ressources vivantes au service du développement durable, UICN PNUE WWF, 1980.
- [8] Brundtland Commission, World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University Press, 1987.
- [9] **E. Prud'homme**, Analyse du Cycle de Vie, Cours Analyses de Données 2, INSA Lyon, 2019.
- [10] Accord de Paris – Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques, article 2, signé le 22 avril 2016 et ratifié par l'Union européenne le 5 octobre 2016.
- [11] Accord de Paris – Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques, article 4, signé le 22 avril 2016 et ratifié par l'Union européenne le 5 octobre 2016.
- [12] Secrétariat général du Conseil européen, Conclusions du Conseil européen, 10 et 11 décembre 2020.
- [13] IEA, 2016c: World Energy Outlook 2016. International Energy Agency (IEA), Paris, France, 684 pages.
- [14] L. Cazacova, B. Yapicioglu, Chapter 14 - Bridging Sustainable Construction Technologies and Heritage: Novel Approach to the Conservation of the Built Environment, Editor(s): Vivian W.Y. Tam, Khoa N. Le, In: *Sustainable Construction Technologies*, Butterworth-Heinemann, 2019, 395-442.
- [15] E.H.K. Yung, E.H.W. Chan, Implementation challenges to the adaptive reuse of heritage buildings: Towards the goals of sustainable, low carbon cities, *Habitat International* 36 (3), 2012, 352-361.
- [16] V.W.Y. Tam, C.M. Tam, A review on the viable technology for construction waste recycling, *Resources, Conservation and Recycling* 47 (3), 2006, 209-221.
- [17] Haut Conseil pour le Climat, Renforcer l'atténuation, Engager l'adaptation, Rapport Annuel 2021 du Haut Conseil pour le Climat, Juin 2021.
- [18] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Global warning of 1,5°C, 2018, p. 331.
- [19] T. Kuramochi, N. Höhne, M. Schaeffer, J. Cantzler, B. Hare, Y. Deng, S. Sterl, M. Hagemann, M. Rocha, P.A. Yanguas-Parra, G-U-R. Mir, L. Wong, T. El-Laboudy, K. Wouters, D. Deryng, K. Blok, Ten key short-term sectoral benchmarks to limit warming to 1.5°C, *Climate Policy* 18 (3), 2018, 287–305.
- [20] G. Bricout, J-L. Bricout, D. Brulebois, J-C. Colas-Roy, P-A. Colombani, V. Descoeur, J-L. Fugit, F. Lasserre, M. Meynier-Millefert, L. Prud'homme, V. Riotton, M. Saddier, N. Sarles, V. Thiébaud, H. Wulfranc, J-M. Zulesi, Mission d'information sur la Rénovation Thermiques des Bâtiments, Rapport d'information, n° 3871, Enregistré à la Présidence de l'Assemblée nationale le 10 février 2021.
- [21] V. Villain, Sociologie du champ de la construction en terre crue en France (1970-2020), *Science Politique*, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2020.
- [22] Rapport sur l'Etat de l'Environnement en France (REE), Fiche thématique, L'extraction de matières minérales en France, Service Statistique du Ministère en charge de l'Environnement, Mise à jour le 6 février 2021.
- [23] C.J. Kibert, *Sustainable Construction: Green Building Design and Delivery*, 4th Edition John Wiley & Sons, New Jersey, 2016.
- [24] Basic Information, Green Building, US EPA, <https://archive.epa.gov/greenbuilding/web/html/about.htm>, consulté en septembre 2021.

- [25] L. Bourdeau, Sustainable development and the future of construction: a comparison of visions from various countries, *Building Research & Information* 27 (6), 1999, 354-366.
- [26] C.J. Kibert, Sustainable construction, Proceedings of the First International Conference of CIB TG 16, November 6-9, 1994, Tampa, Florida, U.S.A. Gainesville, Fla.: Center for Construction and Environment, M.E. Rinker Sr. School of Building Construction, College of Architecture, University of Florida (1994).
- [27] C. Du Plessis, Towards a regenerative paradigm for the built environment, *Building Research & Information* 40 (1), 2012, 7-22.
- [28] European Economic and Social Committee, Let's speak sustainable construction, Sustainable Construction Glossary, European Economic and Social Committee, 2009.
- [29] R.C. Hill, P.A. Bowen, Sustainable construction: principles and a framework for attainment, *Construction Management and Economics* 15 (3), 1997, 223-239.
- [30] Réglementation Environnementale 2020, RE 2020, décret d'application n°2021-1004 du 29 juillet 2021
- [31] Réglementation Thermique 2012, RT 2012, Exigences réglementaires pour la construction des bâtiments (RT 2012), <https://www.ecologie.gouv.fr/exigences-reglementaires-construction-des-batiments-rt-2012>, consulté octobre 2021.
- [32] Réglementation environnementale 2020, RE2020, <https://www.ecologie.gouv.fr/reglementation-environnementale-re2020>, consulté octobre 2021.
- [33] A. Lebert, J-L. Chevalier, Guide Bâtir le développement durable, 1ère Edition, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 2018.
- [34] A. Lebert, S. Lasvaux, F. Grannec, S. Nibel, F. Achim, N. Shioapu, Capitalisation des résultats de l'expérimentation HQE Performance. Analyse statistique - Action 22 DHUP convention Y13-08 - n°2200756332, Centre scientifique et Technique du Bâtiment, 2013.
- [35] P. Leonardon, S. Laurenceau, M. Louerat, Prospective de consommation de matériaux pour la construction des bâtiments neufs aux horizons 2035 et 2050, 2019, ADEME, CSTB, CORE E, 113 pages.
- [36] M. Fischedick, J. Roy, A. Abdel-Aziz, A. Acquaye, J. M. Allwood, J.-P. Ceron, Y. Geng, H. Khesghi, A. Lanza, D. Perczyk, L. Price, E. Santalla, C. Sheinbaum, K. Tanaka, Industry. In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- [37] C.C. Onn, K.H. Mo, M.K.H. Radwan, W.H. Liew, C.G. Ng, S. Yusoff, Strength, carbon footprint and cost considerations of mortar blends with high volume ground granulated blast furnace slag, *Sustain*, 2019.
- [38] S.A. Zareei, F. Ameri, N. Bahrami, P. Shoaee, H.R. Moosaei, N. Salemi, Performance of sustainable high strength concrete with basic oxygen steelmaking (BOS) slag and nano-silica, *Journal of Building Engineering* 25, 2019, 100791.
- [39] S.H. Teh, T. Wiedmann, A. Castel, J. de Burgh, Hybrid life cycle assessment of greenhouse gas emissions from cement, concrete and geopolymers concrete in Australia, *Journal of Cleaner Production* 152, 2017, 312–320.
- [40] NF EN 197-1, Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, AFNOR, Avril 2012.
- [41] NF X 30-264 Management environnemental – Aide à la mise en place d'une démarche d'éco-conception, AFNOR, 2013
- [42] CML - Department of Industrial Ecology, CML-IA Characterization Factors, Leiden Univ. (2016). <https://www.universiteitleiden.nl/en/research/research-output/science/cml-ia-characterisation-factors>, consulté en juin 2021.
- [43] U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Sodium hydroxide substitution in slag activating mixes: A potential pathway to more sustainable slag-based binders, *Construction and Building Materials* 300, 2021, 124183.
- [44] T. Santos, J. Almeida, J.D. Silvestre, P. Faria, Life cycle assessment of mortars: a review on technical potential and drawbacks, *Construction and Building Materials* 288, 2021, 123069.
- [45] ISO/TS 14048:2002, Management environnemental — Analyse du cycle de vie — Format de documentation de données.

- [46] A. Heath, K. Paine, M. Mcmanus, Minimising the global warming potential of clay based geopolymers, *Journal of Cleaner Production* 78, 2014, 75–83,
- [47] G. Habert, C. Ouellet-Plamondon, Recent update on the environmental impact of geopolymers, *RILEM Technical Letter* 1, 2016 17-23.
- [48] J. Abdo, Ciments, *Les Techniques de l'Ingénieur* C920 v2, 2008.
- [49] G. Martinet, P. Souchu, La chaux - Définitions et histoire, *Les Techniques de l'Ingénieur*, C922 v1, 2009.
- [50] B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Composites* 23 (6), 2001, 441–454.
- [51] D. Daligand, Plâtre, *Les Techniques de l'Ingénieur* C910 v3, 2002.
- [52] L. Fontaine, R. Anger, *Bâtir en terre : Du grain de sable à l'architecture*, Editions Belin / Cité des sciences et de l'industrie, Paris, France, 2009.
- [53] P. Marteau, *Memento Roches et Minéraux Industriels : Gypse et anhydrite*, BRGM R 37722, Juin 1993.
- [54] J. P. Ingham, 7 - floor finishes, in: J. P. Ingham (Ed.), *Geomaterials under the Microscope*, Academic Press, Boston, 2013, 129 – 135.
- [55] V. Le Ravalec, *Panorama des co-produits et résidus biomasse à usage des filières chimie et matériaux biosourcés en France*, ADEME, 2015.
- [56] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), *Les coproduits d'origine végétale des industries agroalimentaires*, ADEME Editions, 2000, 76 pages.
- [57] D. Cheshire, *Building Revolutions: Applying the Circular Economy to the Built Environment* (1st ed.). RIBA Publishing, 2016.
- [58] Directive n° 2008/98/CE du 19/11/08 relative aux déchets et abrogeant certaines directives, JOUE n° L 312 du 22 novembre 2008.
- [59] CRATERre, H. Houben, H. Guillaud, *Traité de construction en terre*, Edition Parenthèses, Marseille, France, 2006.
- [60] S.W. Bailey, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee, *Clay Minerals* 15 (1), 1980, 85-93.
- [61] Projet Cycle terre, www.cycleterre.eu (consulté septembre 2021).
- [62] G. Masselot, H. Roussel, Terre excavées : mieux cartographier pour mieux valoriser, dans : *Le Mag, La transition énergétique en actions* 116, Juin 2018, 6-7, ADEME.
- [63] S.O. Sore, Synthèse et caractérisation des liants géopolymères à base des matériaux locaux du Burkina Faso en vue d'une stabilisation des Briques en Terre Comprimées (BTC), Thèse de Doctorat, 2iE, Burkina Faso, 2017.
- [64] A. Pinel, **E. Prud'homme**, A. Charlot, E. Fleury, Y. Jorand, Earthen construction: Demonstration of feasibility at 1/2 scale of poured clay concrete construction, *Construction and Building Materials* 312, 2021, 125275.
- [65] M. Moevus, L. Couvreur, B. Cloquet, L. Fontaine, R. Anger, P. Doat, Béton d'Argile Environnemental : résultats d'un programme de recherche tourné vers l'application, Villefontaine : CRATERre, 87 pages.
- [66] U. de Filippis, Stabilisation de la terre par activation alcaline : Etude des phénomènes physico-chimiques et de leur influence sur les propriétés d'usages, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2021.
- [67] C. Kedziora, Propriétés d'usage et mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier de Haut Fourneau] à haute teneur en sulfate de calcium : de l'approche expérimentale à la modélisation, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2015.
- [68] R. Dron, Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline, Rapport de recherche n°38, Ministère de l'équipement, Laboratoires des ponts et chaussées, Septembre 1974.
- [69] Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques (CTPL), Flux de laitiers de haut-fourneau (France), Année 2019, Enquête nationale CTPL, Octobre 2020.
- [70] **E. Prud'homme**, R. Cochonnat, F. Jacquiot, P. Tintiller, S. Georges, Stabilisation de briques de cendres volantes comprimées par activation alcaline, *Academic Journal of Civil Engineering*, 36 (1), 2019, 51-54.
- [71] K. Wesche, *Fly Ash in Concrete - Properties and performance*, 1st Ed., CRC Press, 1991.
- [72] H. Xu, J.S. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, *Minerals Engineering* 15, 2002, 1131–1139.
- [73] J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen, Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2009, 5276–5280.

- [74] U. Rattanasak, P. Chindaprasirt, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Minerals Engineering* 22, 2009, 1073–1078.
- [75] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, *Cement and Concrete Composites* 37, 2013, 319–327.
- [76] P. Vaillant, Le recyclage dans le monde des infrastructures linéaires de transport, Journée Portes Ouvertes du CEREMA Centre-Est, Clermont-Ferrand, Septembre 2018.
- [77] American Coal Ash Association, Production and Use Reports 2020, Acaa-usa.org
- [78] A. Yousuf, S.O. Manzoor, M. Youssouf, Z.A. Malik, K.S. Khawaja, Fly Ash: Production and Utilization in India - An Overview, *Journal of Materials and Environmental Science* 11 (6), 2020, 911-921.
- [79] V. Kumar, M. Mathur, P.S. Kharia, Fly ash management: Vision for the New Millenium, *Technology Information Forecasting and Assessment Council, News and Views* 25, 2003.
- [80] Fly Ash Resource centre, Guidelines for manufacturing quality fly ash bricks, State Pollution Control Board, 2015, Odisha, Bhubaneswar.
- [81] Y. Shinohara, N. Kohyama, Quantitative analysis of tridymite and cristobalite crystallized in rice husk ash by heating, *Industrial Health* 42, 2004, 277–285.
- [82] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, G. Zhang, Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites, *Cement and Concrete Composites* 37, 2013, 108–118.
- [83] H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, S. Kong, E. Kamseu, C. Leonelli, Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study, *Construction and Building Materials* 114, 2016, 276–289.
- [84] P. Chindaprasirt, S. Homwuttiwong, C. Jaturapitakkul, Strength and water permeability of concrete containing palm oil fuel ash and rice husk–bark ash, *Construction and Building Materials* 21, 2007, 1492–1499.
- [85] **C. Ramadji**, A. Messan, **E. Prud'homme**, Influence of Granite Powder on Physico-Mechanical and Durability Properties of Mortar, *Materials* 2020, 13, 5406.
- [86] F. Michel, Quelques Notions de Géologie, http://www.ctmnc.fr/images/gallerie/Quelques_notions_de_geologie.pdf, consulté en septembre 2020.
- [87] M. Des, M. Et, D.E.S. Carrieres, Plan de présentation. In Proceedings of the 40^{ème} Anniversaire du Bureau des Mines, la Géologie du Burkina, Ouagadougou, Burkina Faso, 6 Mai 2018.
- [88] J.J. Chen, B.H. Li, P.L. Ng, A.K.H Kwan, Adding granite polishing waste as sand replacement to improve packing density, rheology, strength and impermeability of mortar, *Powder Technology* 364, 2020, 404–415.
- [89] K. Lal, G. Sancheti, L. Kumar, Durability performance of waste granite and glass powder added concrete, *Construction and Building Materials* 252, 2020, 119075.
- [90] L.K. Gupta, A.K. Vyas, Impact on mechanical properties of cement sand mortar containing waste granite powder *Construction and Building Materials* 191, 2018, 155–164.
- [91] G. Medina, I.F. Sáez, M. Frías, M.I.S. de Rojas, C. Medina, Durability of new recycled granite quarry dust-bearing cements, *Construction and Building Materials* 187, 2018, 414–425.
- [92] L.G. Li, Y.M. Wang, Y.P. Tan, A.K.H. Kwan, Filler technology of adding granite dust to reduce cement content and increase strength of mortar, *Powder Technology* 342, 2019, 388–396.
- [93] **E. Prud'homme**, T. Guillot, J. Ambroise, Valorisation des boues rouges de Gardanne / Liants routiers, Contrat de Recherche Industriel, Altéo, 2014.
- [94] NF EN 206+A2, Béton - Spécification, performances, production et conformité, Mars 2021.
- [95] L. Courard, Valorisation des déchets et sous-produits industriels en le génie civil, 2010, Edition AEES, ULiège - Université de Liège, Belgique.
- [96] **E. Prud'homme**, T. Guillot, A. Franceschini, B. Benevenuti, Apport des ciments alumineux dans la formulation de chape, de mortier : cinétique et mécanisme de prise et de séchage, Contrat de Recherche Industriel, Kerneos, Imerys Aluminate, 2017-2018.
- [97] Global Gypsum Magazine, mars 2020.
- [98] Projet REFINA, Novel methods for enhanced recovery of metals and minerals from fine incineration ash, ERAMIN2, Research and innovation program on raw materials to foster circular economy, 2020-2023.
- [99] **E. Prud'homme**, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol, Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties, *Applied Clay Science* 73, 2013, 26-34.

- [100] **E. Prud'homme**, P. Tintillet, S. George, Stabilisation de briques à base de cendres volantes, Contrat industriel avec Lafarge, 2017-2018.
- [101] A. Pinel, Transition liquide-solide dans des dispersions d'argiles contrôlée par un biopolymère. Application à la construction en terre, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2017.
- [102] R.E. Ante, Evaluation environnementale de la valorisation de la bauxaline® comme MPS en produit de construction, Master Recherche Sciences de l'environnement industriel et urbain (SEIU), Université Lyon 1.
- [103] R. Boumaza, Elaboration d'un pigment de coloration pouzzolanique à partir de résidus d'alumine calcinés, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 1996.
- [104] O. Heiri, A.F. Lotter, G. Lemcke, Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results, *Journal of Paleolimnology* 25, 2001, 101–110.
- [105] **E. Prud'homme**, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Aïri-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterial foams - Thermal behavior, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (21), 2011, 3637-3647.
- [106] D. Panias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A* 301, 2007, 246–254.
- [107] R. Rieke, W. Shade, Ueber die Bestimmung des Mullitgehaltes von Porzelanen auf chemischen Wege und die Zwischen dem so ermittelten Mullitgehalt und den Eigenschaften des Porzellans, *Deutsche Ceramic Gesellschaft* 11 (3), 1930, 427.
- [108] H. Pichon, P. Gaudon, A. Benhassaine, O. Eterradosi, Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcaniques, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées* 201, 1996, Ref 4011.
- [109] M. Murat, Y. Arnaud, M. El Moussaoui, Détermination des teneurs en aluminosilicates cristallisés dans les cendres volantes et les mullites synthétiques, *Silicates industriels* 53(6), 1984, 127-135.
- [110] **E. Prud'homme**, Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2011.
- [111] V.C. Farmer, Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite, *Spectrochimica Acta —Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56, 2000, 927–930.
- [112] V.C. Farmer, The layer silicates. In: Farmer, V.C. (Ed.), *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 331–363, 1974.
- [113] **E. Prud'homme**, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature, *Applied Clay Science* 51 (1-2), 2011, 15-22.
- [114] H. van Olphen, J.J. Fripiat, *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, 1st Edition, Pergamon Press, 1979.
- [115] I. Ozer, S. Soyer-Uzun, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, *Ceramics International* 41, 2015, 10192–10198.
- [116] J.L. Jambor, A.P. Sabina, R.A. Ramik, B.D. Sturman, A fluorine-bearing gibbsite-like mineral from the Francon Quarry, Montreal, Quebec, *Canadian Mineralogist* 28, 1990, 147-153.
- [117] A. Messi, Propriétés des ciments pouzzolaniques élaborés à partir de latérites activées thermiquement, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 1988.
- [118] G. Van Rompaey, Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloré, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2006.
- [119] M. Thomas, *Supplementary Cementing Materials in Concrete*, CRC Press, 2013.
- [120] C.H. Spencer, *Mémento roches et minéraux industriels :matériaux pour le ciment*, BRGM, 1990.
- [121] S. Diamond, E. B. Kinter, Mechanisms of soil-lime stabilization, *Chemistry, Highway Research Record*, 1965.
- [122] C. Cherian, D. Arnepalli, A Critical Appraisal of the Role of Clay Mineralogy in Lime Stabilization, *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering* 1(1), 2015, 1-20.
- [123] NF P 18-513, Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité - Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons, Aout 2012.
- [124] S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cement and Concrete Composites* 32, 2010, 121–127.

- [125] NF 197-1, Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Avril 2012.
- [126] J. Davidovits, The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information, Transfer and exploitation of Scientific and Technical information, Commission of the European communities, Luxembourg, Proceedings of the symposium, 1982, 316-320.
- [127] J. Davidovits, Geopolymers – Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 37, 1991, 1633-1656.
- [128] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, second edition, St-Quentin, France, 2008.
- [129] B. Talling, Geopolymers give fire safety to cruise ships, *Geopolymers 2002*, Turn Potential into Profit, Lukey, G.C. (Ed.), Melbourne, Australia.
- [130] R.E. Lyon, P.N. Balaguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, M. Davidovics, Fire-resistant aluminosilicate composites, *Fire and Materials* 21, 1994, 67-73.
- [131] J. Gincaspro, P.N. Balaguru, R.E. Lyon, Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures, *Journal of Materials in Civil Engineering* 18, 2006, 390-397.
- [132] J.L. Bell, M. Gordon, W.M. Kriven, Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins, *Ceramic Engineering and Science proceeding* 26, 2005, 407-413.
- [133] P.V. Krivenko, G.Y. Kovalchuck, Directed Synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix, *Journal of Materials Science* 42 (9), 2007, 2944-2952.
- [134] D.C. Comrie, W.M. Kriven, Composite cold ceramic géopolymère in a refractory application, *Ceramic transactions* 153, 2003, 211-225.
- [135] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry, *Ceramis Engineering and Science proceeding* 25, 2007, 57-79.
- [136] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoort, Mineral polymer based on fly ash, *Proceedings of the 9th International Conference on Solid Waste Management*, Philadelphia, PA, 1993.
- [137] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems, *Journal of Materials Science* 42, 2007, 2997-3006.
- [138] V.D. Glukhovsky, *Soil silicates*, Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [139] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*, 35 (6), 2005, 1204-1209.
- [140] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (1-3), 2006, 111-119.
- [141] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results, *Chemistry of Materials* 17 (12), 2005, 3075-3085.
- [142] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, *Chemical Engineering Research and Design* 83 (7A), 2005, 853-860.
- [143] J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of Hazardous Materials* 139 (3), 2006, 506-513.
- [144] P. Duxson A. Fernández-Jiménez J.L. Provis, G.C. Lukey A. Palomo J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science* 42, 2007, 2917–2933.
- [145] S. Wang, X. Pu, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Alkali-activated slag cement and concrete : a review of properties and problems, *Advances in Cement Research* 7 (27), 1995, 93–102
- [146] F. Bellmann, J. Stark, Activation of blast furnace slag by a new method, *Cement and Concrete Research* 39 (8), 2009, 644–650.
- [147] C. Houzé, *Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2013.
- [148] J. Alexandre, J.-L. Sebileau, *Le Laitier de Haut Fourneau*, C.T.P.L., Paris, France, 1988.
- [149] A. Hajimohammadi, J.S.J.J. van Deventer, Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach, *International Journal of Mineral Processing* 153, 2016, 80–86.
- [150] F.K. Crundwell, The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz, *Hydrometallurgy* 149, 2014, 265–275.

-
- [151] K.C. Newlands, M. Foss, T. Matchei, J. Skibsted, D.E. Macphee, Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag-and fly-ash-like compositions, *Journal of the American Ceramic Society* 100, 2017, 1941–1955.
 - [152] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, L. Holzer, F. Winnefeld, Hydration of Alkali Activated Slag : Comparison with Ordinary Portland Cement, *Advances in Cement Research* 18 (3), 2006, 119–128.
 - [153] S. Kouassi, Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Université de Cocody-Abidjan, 2011.
 - [154] S. Portal, Corrosion de verres de silicate. Analyse texturale de la couche d'altération, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 2010.
 - [155] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, *Cement and Concrete Research* 24, 1994, 813–829.
 - [156] R.J. Myers, S.A. Bernal, J.D. Gehman, J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, The role of Al in cross-linking of alkali-activated slag cements, *Journal of the American Ceramic Society* 98, 2015, 996–1004.
 - [157] R.J. Myers, B. Lothenbach, S.A. Bernal, J.L. Provis, Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements, *Applied Geochemistry* 61, 2015, 233–247.
 - [158] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator, *Journal of the American Ceramic Society* 86, 2003, 1389–94.
 - [159] B. Lothenbach, A. Gruskovnjak, Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling, *Advances in Cement Research* 19, 2007, 81–92.
 - [160] R.J. Myers, S.A. Bernal, J.L. Provis, A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation, *Cement and Concrete Research* 66, 2014, 27–47.
 - [161] U. De Filippis, **E. Prud'homme**, S. Meille, Relation between Activator Ratio, Hydration Products and Mechanical Properties of Alkali-activated Slag, *Construction and Building Materials* 266, 2021, 120940.
 - [162] **E. Prud'homme**, M. Michel, J. Ambroise, Impact of alkaline solution and curing temperature on micro-structure and mechanical properties of alkali-activated blast furnace slag, *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 36 (8), 2016, 61-75.
 - [163] T. Cutard, G. Dusserres, **E. Prud'homme**, P. Reynaud, Enveloppe Soleau : n° 615605 du 29 03 2021.
 - [164] U. De Filippis, **E. Prud'homme**, S. Meille, Microstructural and Micromechanical Study of Raw Earth Stabilization by Alkali-activated Slag using Instrumented, *Cement and Concrete Composites*, soumis.
 - [165] NF EN 12620, Granulats pour béton, Juin 2008.
 - [166] Z.Y. Xiao, W. Xu, Assessment of strength development in cemented coastal silt admixed granite powder, *Construction and Building Materials* 2019, 206, 470–482.
 - [167] X. X. Gao, A. Autef, **E. Prud'homme**, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 65, 2013, 220–229.
 - [168] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering* 20 (14), 2007, 1261–1277.
 - [169] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Materials Science* 42 (3), 2007, 729–746.
 - [170] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (1-3), 2005, 47-58.
 - [171] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*, 1st Edition, Woodhead Publishing, 2009, United Kingdom, Cambridge.
 - [172] M.T. Tognonvi, S. Rossignol, J-P. Bonnet, Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (1), 2011, 43-49.
 - [173] M.T. Tognonvi, J. Soro, J-L. Gelet, S. Rossignol, Physico-chemistry of silica / Na silicate interactions during consolidation. Part 2: Effect of pH, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (3), 2012, 492–501.
 - [174] M.T. Tognonvi, *Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.
 - [175] A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chemistry of Materials* 22 (18), 2010, 5199–5208.

- [176] M. Dietzel, Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (19), 2000, 3275-3281.
- [177] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (21), 2012, 2886-2893.
- [178] J.P. Ollivier, A. Vichaot, La durabilité des bétons : Bases scientifiques pour la formulation de de bétons durables dans leur environnement, *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 2008.
- [179] E. Usdowski, Reactions and equilibria in the systems $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($0^\circ\text{-}50^\circ\text{C}$) - A review, *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 1982, 148-171.
- [180] M. Palacios, F. Puertas, Effect of carbonation on alkali-activated slag paste, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (10), 2006, 3211-3221.
- [181] R. Pouhet, Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers, *Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III*, 2015.
- [182] F. Škvára, L. Kopecký, V. Šmilauer, Z. Bittnar, Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash, *Journal of hazardous materials* 168 (2-3), 2009, 711-720.
- [183] R.R. Lloyd, J. Provis, J.S.J. Van Deventer, Pore solution composition and alkali diffusion in organic polymer cement, *Cement and concrete research* 40 (9), 2010, 1386-1392.
- [184] O. Bortnovsky, J. Dědeček, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, J. Šubrt, Metal ions as probes for characterization of geopolymer materials, *Journal of the American ceramic society* 91 (9), 2008, 3052-3057.
- [185] I. Guénot-Delahaie, Contribution à l'analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton, *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris*, 1997.
- [186] A.M. Neville, *Properties of Concrete*, Longman Scientific & Technical, New York, 1981.
- [187] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: Structure, Properties, and Methods*, 2nd Ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
- [188] J. Baron, R. Sauteray, *Le Béton hydraulique - Connaissance et pratique*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1982, 59-68.
- [189] L. Missemmer, Etude du comportement sous très hautes températures des Bétons Fibrés à Ultra Hautes Performances: application au BCV®, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble*, 2006.
- [190] Q. Zhou, F.P. Glasser, Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^\circ\text{C}$, *Cement and Concrete Research* 31 (9), 2001, 1333-1339.
- [191] A. Noumowé, Effet de hautes températures ($20 - 600^\circ\text{C}$) sur le béton. Cas particulier du béton à hautes performances, *Thèse de Doctorat, INSA Lyon*, 1995.
- [192] H.M. Kanare, *Concrete Floors and Moisture*, EB119, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, and National Ready Mixed Concrete Association, Silver Spring, Maryland, USA, 2005, 168 pages.
- [193] *Drying of Concrete*, Laticrete Technical Data Sheets 183, 2013.
- [194] EN NF 13813, Matériaux de chape et chapes – Matériaux de chapes – Propriétés et exigences, Juin 2003.
- [195] R. Wormald, A.L. Britch, Methods of measuring moisture content applicable to building materials, *Building Science* 3 (3), 1969, 135-145.
- [196] P.F. Faure, S. Caré, J. Magat, T. Chaussadent, Drying effect on cement paste porosity at early age observed by NMR methods, *Construction and Building Materials* 29, 2012, 496-503.
- [197] M. Spitzlei, Choosing a method for measuring your material's moisture content, *Powder and Bulk Engineering* 14, 2000, 39-52.
- [198] E. Cailleux, E. Coppens, E. Noirfalisce, V. Pollet, Teneur en humidité des chapes et réduction du temps de séchage, *Les dossiers du CSTC* 3 (13), 2010, 1-7.
- [199] A. Freismuth, The use of calcium carbide in ferrous metallurgy, *Metallurgist* 41 (1-2), 1997, 56-60.
- [200] S. Horpibulsuk, C. Phetchuay, A. Chinkulkijniwat, Soil stabilization by calcium carbide residue and fly ash, *Journal of Materials in Civil Engineering* 24 (2), 2012, 184-193.
- [201] Radtke Messtechnik, Manual for CCM devices, Determination of the water content by the carbide method, Radtke Messtechnik Ed., Baar, 2014.
- [202] J. Pourchez, F. Valdivieso, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite, *Cement and Concrete Research* 36 (11), 2006, 2054-2060.
- [203] **E. Prud'homme**, T. Guillot, J. Ambroise, P.A. Andreani, P. Taquet, Critical analysis of residual water in self-leveling underlayment – Part I: Study on model materials, *Construction and Building Materials* 200, 2019, 55-63.

-
- [204] C-W. Correns, W. Steinborn, Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials A* 101, 1939, 117-133.
 - [205] C-W. Correns, Growth and Dissolution of crystals under linear pressure, *Discussions of the Faraday Society* 5, 1949, 267-271.
 - [206] J-F. Georgin, **E. Prud'homme**, Hydration modelling of an ettringite-based binder, *Cement and Concrete Research* 76, 2015, 51-61.
 - [207] K.V. Subramaniam, X. Wang, An investigation of microstructure evolution in cement paste through setting using ultrasonic and rheological measurements, *Cement and Concrete Research* 40 (33), 2010, 33-44.
 - [208] N. Ngoc Lam, Etude de la microstructure des liants ettringitiques influence sur les propriétés macroscopiques : Résistance et variation dimensionnelle, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2015.
 - [209] M.A. Schultz, L.J. Struble, Use of Oscillatory Shear to Study Flow Behavior of Cement Paste, *Cement and Concrete Research* 23 (2), 1993, 273-283.
 - [210] L.J. Struble, H. Zhang, G.K. Sun, W.G. Lei, Oscillatory Shear Behavior of Portland Cement Paste during Early Hydration, *Journal of Concrete Science and Engineering* 2 (9), 2000, 141-149.
 - [211] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoffer, J. Neubauer, M. Braeu, P. Gaerberlein, Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures, *Powder Diffraction* 24 (2), 2009, 112 – 115.
 - [212] J. Adrien, S. Meille, S. Tadier, É. Maire, L. Sasaki, In-situ X-ray tomographic monitoring of gypsum plaster setting, *Cement and Concrete Research* 82, 2016, 107-116.
 - [213] T. Bonnal, Développements de modèles optiques et de méthodes non supervisées de résolution des problèmes bilinéaires : application à l'imagerie vibrationnelle, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2018.
 - [214] B. Humbert, J-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, C. Carteret, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, *Les Techniques de l'Ingénieur P2850 v1*, 2012.
 - [215] M. Muroya, Infrared Spectra of SiO₂ coating films prepared from various aged silica hydrosols, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 64 (3), 1991, 1019–1021.
 - [216] H. Van Olphen, J. Fripiat, *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals*, 1st Edition Pergamon Press, 1979.
 - [217] D. Torrens-Martin, L. Fernandez-Carrasco, S. Martinez-Ramirez, Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminates studied by Raman spectroscopy, *Cement and Concrete Research* 47, 2013, 43–50.
 - [218] M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, D.L. Coker, A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfate, *Cement and Concrete Research* 30 (2), 2000, 267–273.
 - [219] H.T. Nguyen, Transfert hydrique dans le milieu poreux réactif: Application à l'étude de séchage d'une pâte pure ettringitique au jeune âge, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2018.
 - [220] M. Avrami, Kinetics of phase change, I General theory, *The Journal of Chemical Physics* 7(12), 1939, 1103-1112.
 - [221] H.M. Jennings, S.K. Johnson, Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound, *Journal of the American Ceramic Society* 69 (11), 1986, 790-795.
 - [222] D.P. Bentz, Three-Dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1), 1997, 3-21.
 - [223] K. Van Breugel, Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Thèse de Doctorat, Delft University of Technology, Pays-Bas, 1991.
 - [224] K. Van Breugel, Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory, *Cement and Concrete Research* 25 (2), 1995, 319-331.
 - [225] P. Rosin, E. Rammmler, The Laws Governing the Fineness of Powdered Coal, *Journal of the Institute of Fuel* 7, 1933, 29–36.
 - [226] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 36 (2), 2006, 209-226.
 - [227] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O, *Cement and Concrete Research* 37 (10), 2007, 1379-1410.
 - [228] B. Lothenbach, D. Damidot, T. Matschei, J. Marchand, Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges, *Advances in cement research* 22 (4), 2010, 211-223.

- [229] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction, *Construction and Building Materials* 29, 2012, 512–519.
- [230] H. Van Damme, H. Houben, Earth concrete. Stabilization revisited, *Cement and Concrete Research* 114, 2018, 90–102.
- [231] D. Gelard, L. Fontaine, S. Maximilien, C. Olagnon, J. Laurent, H. Houben, H. Van Damme, When physics revisit earth construction: Recent advances in the understanding of the cohesion mechanisms of earthen materials, *Proceedings of the International Symposium on Earthen Structures*, IIS Bangalore 294302, 2007.
- [232] N. Lu, W.J. Likos, Suction Stress Characteristic Curve for Unsaturated Soil, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 132, 2006, 131–142.
- [233] H. Van Damme, M. Zabat, J-P. Laurent, P. Dudoignon, A. Pantet, D. Gélard, H. Houben, *Nature and Distribution of Cohesion Forces in Earthen Building Materials*, dans: N. Agnew (Ed.), *Conservation of ancient sites on the Silk Road : proceedings of the second international conference on the conservation of grotto sites, Mogao Grottoes, Dunhuang, People's Republic of China, June 28–July 3, 2004*, Getty Publications, 2010, 536 pages.
- [234] C.T.S. Beckett, C.E. Augarde, D. Easton, T. Easton, Strength characterisation of soil-based construction materials, *Géotechnique* 68 (5), 2018, 400–409.
- [235] F. Champiré, A. Fabbri, J.-C.C. Morel, H. Wong, F. McGregor, Impact of relative humidity on the mechanical behavior of compacted earth as a building material, *Construction and Building Materials* 110, 2016, 70–78.
- [236] P.A. Jaquin, C.E. Augarde, D. Gallipoli, D.G. Toll, The strength of unstabilised rammed earth materials, *Géotechnique* 59 (5), 2009, 487–490.
- [237] <https://amaco.org/ce-qui-fait-tenir-un-mur-en-terre/>, consulté octobre 2021.
- [238] A. Perrot, D. Rangeard, F. Menasria, S. Guihéneuf, Strategies for optimizing the mechanical strengths of raw earth-based mortars, *Construction and Building Materials* 167, 2018, 496–504.
- [239] M. Moevus, R. Anger, L. Fontaine, *Hygro-thermo-mechanical properties of earthen materials for construction : a literature review*, in: Terra 2012, Lima, Peru, 2012.
- [240] A. Fabbri, J.C. Morel, Earthen materials and constructions, *Nonconventional and Vernacular Construction Materials: Characterisation, Properties and Applications*, 273–299, 2016.
- [241] <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/cartes-historiques-et-bases-de-donnees-des-sols/carte-faunesco-des-sols-du-monde/fr/>, consulté en novembre 2021.
- [242] SETRA, LCPC, Réalisation des remblais et des couches de forme (GTR) - Fascicule 1 - principes généraux, Edition Cerema (ex-Setra), 1992, 102 pages.
- [243] NF P 94-068, Sols : reconnaissance et essais - Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tâche, octobre 1998.
- [244] NF EN ISO 17892-12, Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 12 : détermination des limites de liquidité et de plasticité, juillet 2018.
- [245] J.E. Aubert, P. Faria, P. Maillard, K.A.J. Ouedraogo, C. Ouellet-Plamondon, **E. Prud'homme**, *Characterization of Earth Used in Earth Construction Materials*, in A. Fabbri, J.-C. Morel, J.-E. Aubert, Q.-B. Bui, D. Gallipoli, B.V. Reddy (Eds), *Testing and Characterisation of Earth-based Building Materials and Elements, State-of-the-Art Report of the RILEM TC 274-TCE*, RILEM State-of-the-Art Reports 35, Springer Cham, 2022.
- [246] H. Houben, S. Boubekour, Blocs de terre comprimée : Normes, Guide Série Technologies n° 11, Edition CDI et CRATerre-AEG, Bruxelles, 1998.
- [247] A. P'Kla, Caractérisation en compression simple des blocs de terre comprimée (BTC): application aux maçonneries BTC-Mortier de terre, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2002.
- [248] **S. O. Sore**, A. Messan, **E. Prud'homme**, G. Escadeillas, F. Tsobang, Stabilization of compressed earth blocks (CEBs) by geopolymer binder based of local materials from Burkina Faso, *Construction and Building Materials* 165, 2018, 333–345.
- [249] A. Guettala, A. Abibsi, H. Houari, Durability study of stabilized earth concrete under both laboratory and climatic conditions exposure, *Construction and Building Materials* 20 (3), 2006, 119–127.
- [250] P. Meukam, Valorisation des briques de terre stabilisées en vue de l'isolation thermique de bâtiments, Thèse de Doctorat, Université Cergy-Pontoise, Université de Yaoundé I, 2004.
- [251] M.R. Hall, K.B. Najim, P. Keikhaei Dehdezi, *Soil stabilisation and earth construction: Materials, properties and techniques*, dans: *Modern Earth Buildings: Materials, Engineering, Constructions and Applications*, Woodhead Publishing, 2012, 222–255.

- [252] E. Adam, A. Agib, Compressed stabilised earth block manufacture in Sudan, Graphoprint for United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), Paris, 2001.
- [253] NF P 94-093, Sols : reconnaissance et essais - Détermination des références de compactage d'un matériau – Essai Proctor Normal - Essai Proctor Modifié, octobre 2014.
- [254] T. Bernard, **E. Prud'homme**, Y. Jorand, Briques de terre comprimées à très hautes pressions, Journée Nationale de la Maçonnerie, 3^{ème} Edition, Toulouse, 10-11 juin 2021.
- [255] T. Bernard, Matériaux de construction à base de terre : Etude de l'impact d'une mise en forme par pressage isostatique à froid sur brique de terre compressée (BTC), Rapport de Projet Individuel de Recherche et Développement, INSA Lyon, 2020.
- [256] M. Moevus, Y. Jorand, C. Olagnon, S. Maximilien, R. Anger, L. Fontaine, L. Arnaud, Earthen construction: an increase of the mechanical strength by optimizing the dispersion of the binder phase, *Materials and Structure* 49 (4), 2016, 1555–1568.
- [257] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat, Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement, *Langmuir* 21 (16), 2005, 7263–7270.
- [258] C. Labbez, B. Jönsson, I. Pochard, A. Nonat, B. Cabane, Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (19), 2006, 9219–9230.
- [259] M. Hall, D. Allinson, Influence of cementitious binder content on moisture transport in stabilised earth materials analysed using 1-dimensional sharp wet front theory, *Building and Environment* 44 (4), 2009, 688–693.
- [260] O. Helson, Comportement thermo-hydro-mécanique et durabilité des bétons de sol : influence des paramètres de formulation et conditions d'exposition, Thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2017.
- [261] R. Anger, L. Fontaine, H. Houben, P. Doat, H. Van Damme, C. Olagnon, Y. Jorand, *La terre, un béton comme les autres ? Quelques mécanismes de stabilisation du matériau terre*, dans : L. Rainer, A. Bass Rivera, D. Gandreau (Eds.), *Terra 2008 : The 10th International Conference on the Study and Conservation of Earthen Architectural Heritage*, The Getty Conservation Institute, Bamako, Mali, 2008, 436 pages.
- [262] L. Si Ho, K. Nakarai, Y. Ogawa, T. Sasaki, M. Morioka, Strength development of cement-treated soils: Effects of water content, carbonation, and pozzolanic reaction under drying curing condition, *Construction and Building Materials* 134, 2017, 703–712.
- [263] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cement and Concrete Research* 41 (1), 2011, 113–122.
- [264] A. Herzog, J.K. Mitchell, Reactions accompanying stabilization of clay with cement, *Highway Research Record* 36, 1963, 146–171.
- [265] C.E. Augarde, C.T.S. Beckett, J.C. Smith, A.J. Corbin, *Challenges in treating earthen construction materials as unsaturated soils*, dans: E3S Web Conf. 9, EDP Sciences, 2016.
- [266] C. Jayasinghe, N. Kamaladasa, Compressive strength characteristics of cement stabilized rammed earth walls, *Construction and Building Materials* 21 (11), 2007, 1971–1976.
- [267] R. Eires, A. Camões, S. Jalali, Enhancing water resistance of earthen buildings with quicklime and oil, *Journal of Cleaner Production* 142 (4), 2017, 3281–3292.
- [268] M.R. Hall, Assessing the environmental performance of stabilised rammed earth walls using a climatic simulation chamber, *Building and Environment* 42 (1), 2007, 139–145.
- [269] P. Narloch, P. Woyciechowski, Assessing cement stabilized rammed earth durability in a humid continental climate, *Buildings* 10 (2), 2020, 1–20.
- [270] Q.B. Bui, J.C. Morel, B.V.V. Reddy, W. Ghayad, Durability of rammed earth walls exposed for 20 years to natural weathering, *Building and Environment* 44 (5), 2009, 912–919.
- [271] A. Arrigoni, A.-C. Ecile Grillet, R. Pelosato, G. Dotelli, C.T.S. Beckett, M. Woloszyn, D. Ciancio, Reduction of rammed earth's hygroscopic performance under stabilisation: an experimental investigation, *Building and Environment* 115, 2017, 358–367.
- [272] A.W. Bruno, D. Gallipoli, C. Perlot, J. Mendes, Effect of stabilisation on mechanical properties, moisture buffering and water durability of hypercompacted earth, *Construction and Building Materials* 149, 2017, 733–740.
- [273] J.C. Morel, Q.B. Bui, E. Hamard, *Weathering and durability of earthen material and structures*, dans: *Modern earth building - Chapter: Weathering and durability of earthen materials and structures.*, Woodhead Publishing, 2012, 282–303.

- [274] A. Wilkinson, A. Haque, J. Kodikara, Stabilisation of clayey soils with industrial by-products: part A, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement* 163 (3), 2010, 149-163.
- [275] A. Wilkinson, A. Haque, J. Kodikara, Stabilisation of clayey soils with industrial by-products: Part B, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement* 163 (3), 2010, 165-172
- [276] E. Morlé, F. Mas, Build with rubbish ashes: a handmade industry?, *Union of Anthropological and Ethnological Sciences' (IUAES) Inter-Congress "World Solidarities"*, Poznań, Pologne, 2019.
- [277] XP P13-901, Briques et Blocs de terre crue pour murs et cloisons - Définitions - Spécifications - Méthodes d'essai - Conditions de réception, mars 2022.
- [278] M. Temimi, K. Ben Amor, J.P. Camps, Making building products by extrusion and cement stabilization: limits of the process with montmorillonite clay, *Applied Clay Science* 13 (4), 1998, 245-253.
- [279] P. Sargent, *The development of alkali-activated mixtures for soil stabilisation*, dans : F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt (Eds.), *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing Limited, 2015, 555-604.
- [280] I.G. Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cement and Concrete Research* 39 (3), 2009, 147-153.
- [281] C. Roux, P. Schalbart, B. Peuportier, Analyse de cycle de vie conséquentielle appliquée à l'étude d'une maison individuelle, *Conférence IBPSA France*, Marne-la-Vallée, 2016.
- [282] The Shift Project, *Décarboner la filière ciment-béton*, Janvier 2022.
- [283] J-M. Pellenq, N. Lequeux, H. Van Damme, Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework, *Cement and Concrete Research* 38 (2), 2008, 159-174.
- [284] A. Pinel, Y. Jorand, C. Olagnon, A. Charlot, E. Fleury, Towards poured earth construction mimicking cement solidification: demonstration of feasibility via a biosourced polymer, *Materials and Structures* 50, 2017, 224.
- [285] Jogdand SN, *Biopolymers* (2014) 408, Archana Building, Sector-17. Vashi, Navi Mumbai Biotech support services (India)
- [286] A. Messan, Etude comparative de construction prototype en BTC stabilisées au ciment et en BTC stabilisées au géopolymère, référence interne LEMHaD, 2021.
- [287] S. Meulenyzer, Prise en compte des variabilités Géographiques locale en vue de la maîtrise de la Transition liquide-solide dans la Terre coulée pour la construction durable, Thèse de Doctorat (CIFRE), INSA Lyon, Holcim, en cours (2022-2025).
- [288] D. Allinson, M. Hall, Hygrothermal analysis of a stabilised rammed earth test building in the UK, *Energy and Buildings* 42 (6), 2010, 845-852.
- [289] T. Jalloux, Développement de matrice géopolymère pour la stabilisation de déchets : élaboration d'un outil prédictif de formulation, Thèse de Doctorat CIFRE, INSA Lyon, SUEZ, en cours (2021-2024).
- [290] M. Brossat, REFINA : Développement de méthodes innovantes et efficaces pour la récupération des métaux et des minéraux à partir de la fraction fine des MIDND (mâchefer d'incinération de déchets non dangereux), Thèse de Doctorat, INSA Lyon, en cours (2020-2023).
- [291] D.M. Le, Développement d'un nouveau composite cimentaire multi fonctionnel à performances mécaniques contrôlées, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, en cours (2020-2023).
- [292] F. Delhomme, **E. Prudhomme**, C. Julliot, T. Guillot, S. Amziane, S. Marceau, Effect of hemp on cement hydration: experimental characterization of the Interfacial Transition Zone, *Results in Chemistry*, soumis.
- [293] L. Tabard, Elaboration de céramiques architecturées pour le stockage d'énergie thermique, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2018.
- [294] C. Zoude, Stockage d'énergie thermochimique dans des composites architecturés céramiques-sel hygroscopiques, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, en cours (2020-2023).
- [295] C. Zoude, L. Gremillard, **E. Prud'homme**, K. Johannes, Impression 3D de composites architecturés céramiques-sels hygroscopiques dans un but de stockage d'énergie thermochimique, *Journées Annuelles 2022 du Groupe Français de la Céramique*, Albi, France, 22-24 Mars 2022.