



HAL
open science

Étude de l'activation alcaline des composés calcaires et siliceux pour la formulation de nouveaux matériaux de construction à faible impact environnemental

Annelise Cousture

► To cite this version:

Annelise Cousture. Étude de l'activation alcaline des composés calcaires et siliceux pour la formulation de nouveaux matériaux de construction à faible impact environnemental. Sciences de l'ingénieur [physics]. CYU Cergy Paris Université, 2023. Français. NNT: . tel-04423743

HAL Id: tel-04423743

<https://hal.science/tel-04423743v1>

Submitted on 29 Jan 2024

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.

ECOLE DOCTORALE SCIENCE ET INGENIERIE

Thèse de Doctorat

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de CY Cergy Paris Université

Spécialité : Génie Civil

**Étude de l'activation alcaline des composés
calcaires et siliceux pour la formulation de
nouveaux matériaux de construction à faible
impact environnemental**

Annelise COUSTURE

Présentée et soutenue publiquement le 27 juin 2023

Devant le jury composé de :

Martin CYR	Professeur, Université Toulouse III-Paul Sabatier	Rapporteur
Sébastien REMOND	Professeur, Polytech Orléans	Rapporteur
Catherine DAVY	Professeur, Arts et Métiers Angers	Examinatrice
Jean-Louis GALLIAS	Professeur Emérite, CY Cergy Paris Université	Directeur de thèse
Norbert RENAULT	Maître de Conférences, CY Cergy Paris Université	Co-Encadrant
Khadim NDIAYE	Maître de Conférences, CY Cergy Paris Université	Co-Encadrant

Remerciements

La plupart des gens m'ont dit que lorsqu'on en arrivait à la rédaction des remerciements, le plus gros était fait... Pour moi, c'est la partie la plus difficile : peur d'oublier des personnes, envie d'être un peu originale mais pas trop quand même et puis les émotions se mêlent à tout ça... Il faut quand même que je me lance car une thèse sans remerciements ne serait pas une thèse achevée ! Attention il va y avoir un grand nombre de MERCI.

Tout d'abord, je remercie Madame Davy d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci également pour votre bienveillance. A messieurs les rapporteurs, merci d'avoir accepté cette tâche. Mr Cyr, merci d'avoir suivi ces travaux, finalement tout au long de leur déroulement (merci NoMaD). Vos travaux sur l'activation du verre ont été d'une aide précieuse pour mener à bien ces travaux. J'espère que nous aurons l'occasion de collaborer dans les mois/années à venir. Monsieur Rémond, enfin Sébastien si je puis me permettre, un très grand merci d'avoir accepté de suivre ce travail dès les premières années, merci pour ta disponibilité, tes précieux et bienveillants commentaires et conseils.

Viennent ensuite les remerciements à mes encadrants : Jean-Louis Gallias, Norbert Renault et Khadim Ndiaye. A Jean-Louis, il faut remonter loin pour commencer ces remerciements, je crois que l'année 2006 est la bonne ! Merci d'avoir cru en moi dès mon arrivée au L2MGC même si mes compétences en Génie Civil étaient assez limitées. Merci de m'avoir mis le pied à l'étrier et donné l'envie de commencer la recherche dans ce domaine. Merci pour toutes les discussions (scientifiques ou non) autour d'un café, la salle bleue s'en souviendra... Merci de m'avoir sollicitée au début de ce projet pour encadrer avec toi des stagiaires et également de m'avoir fait confiance lorsque je t'ai annoncé que je voulais continuer en thèse avec toi comme Directeur. J'espère avoir été à la hauteur. Petite parenthèse : j'attends toujours ta fameuse Moussaka ! Je me déplacerai en Grèce si besoin... Norbert, merci d'avoir accepté de participer à ce projet, un peu fou du fait qu'il soit éloigné de tes domaines de prédilections. Merci pour ton implication sans faille, tes recherches poussées sur la thermodynamique, nos vendredis après-midi de discussions, de prise de tête, d'équations plus ou moins abouties. Merci également pour ta bonne humeur contagieuse et toutes nos pauses clopes (même si ce n'est pas bon pour notre santé, elles ont eu le mérite de faire un petit peu avancer la science !). Khadim, le petit dernier de la bande mais pas des moindres, merci de nous avoir rejoint dans cette aventure. Merci pour ton implication, également sans faille, nos discussions, ton écoute attentive. Merci aussi à vous trois d'avoir composé avec mon côté directif, surtout pendant la dernière ligne droite.

Au tour des collègues du L2MGC, bien évidemment je les remercie tous chaleureusement mais certains vont avoir droit à leur petite dédicace personnalisée... Merci à la direction du L2MGC de m'avoir laissé l'opportunité de pouvoir démarrer et poursuivre une thèse à temps partiel en son sein. Je sais que le laboratoire en a été impacté. Merci à tous les collègues pour leur patience et leur bienveillance à mon égard. Un très grand merci à mes collègues de bureau et plus particulièrement Lilian Cristofol et Noémie Chaumont d'avoir toujours été là durant ces années. Merci pour votre aide, votre disponibilité et votre écoute, vous avez toujours été disponibles quand j'en avais besoin. Ce travail est aussi le vôtre. Merci encore ! Merci à Norma Ancelin et Isabelle Collet, mes mamans d'adoption. Merci Norma pour ta bonne humeur excessivement contagieuse, pour le soleil apporté dès que tu te mettais à parler en italien et pour tous les moments partagés au bureau ou bien à l'extérieur. Merci Isa de m'avoir fait découvrir Cergy (les balades en vélo, les sorties culturelles) et quelques tips « gastronomiques ». Grace à toi à la vie à Cergy est devenue plus douce. Un merci particulier à Hanaa Fares qui m'a fait découvrir le monde du béton (autoplaçant), m'a impliqué dans ces travaux de thèse dès mon arrivée et avec qui j'ai passé de très bons moments (professionnels et personnels). A quand une nouvelle collaboration, j'ai trop hâte... Evidemment je ne peux pas oublier les doctorants, post-docs, ceux déjà partis et ceux encore ici mais il serait très long de les citer et je risquerai d'en oublier... donc merci à vous tous et toutes pour nos discussions, votre patience et votre aide. C'est un réel plaisir de travailler avec vous, surtout lorsque vous respectez les règles et portez vos EPI !!!

Quelques lignes supplémentaires de remerciements pour tous les collègues de la Fédération I-Mat et de la plateforme Microscopies et Analyses. Merci à tous pour tous les moments passés ensemble : réunions, échanges scientifiques, collaborations, pique-niques et parties de pétanques endiablées... Une spéciale dédicace aux collègues du laboratoire ERRMECe pour leur accueil chaleureux, que ce soit pour squatter leur FTIR ou leur micro-ondes ;-) Merci pour tous les moments conviviaux partagés autour d'un repas et/ou d'un café.

Je tiens également à remercier les collègues de l'IRCGN, Messieurs Cany-Canian et Villain, pour leur gentillesse et le temps accordé pour la réalisation des essais de DRX. Merci à Marc Begue pour son aide à la caractérisation du réseau poreux de mes matériaux.

Pour finir, je tiens à remercier du fond du cœur mon collègue, ami, mari, Rémy Agniel.

MERCI, MERCI, MERCI encore à tous et toutes

Annelise

Sommaire

Liste des Figures -----	i
Liste des Tableaux -----	vii
Résumé -----	2
Abstract -----	3
Introduction générale -----	5
Première partie : Etude bibliographique -----	10
<i>I.1 Contexte général</i> -----	<i>11</i>
<i>I.2 Solutions pour la réduction de l'impact environnemental des constructions</i> -----	<i>14</i>
I.2.1 Phase construction/chantier et transport/logistique -----	14
I.2.2 Phase exploitation/utilisation -----	14
I.2.3 Préservation des ressources naturelles et recyclage -----	15
I.2.4 Phase production/fabrication -----	17
<i>I.3 Production de nouveaux matériaux par alcali-activation</i> -----	<i>22</i>
I.3.1. Géopolymères et polymères inorganiques -----	25
I.3.2 Les autres matériaux alcali-activés -----	32
<i>I.4 Alcali-activation du calcaire</i> -----	<i>39</i>
I.4.1 Système binaire (le calcaire en tant que co-précurseur) -----	41
I.4.2 Système unaire (le calcaire en tant que seul précurseur) -----	45
I.4.3 Calcaire activé par de l'hydroxyde de sodium -----	50
Deuxième partie : Matériaux et méthodes expérimentales -----	58
<i>II.1 Matières premières</i> -----	<i>59</i>
II.1.1 Précurseur calcaire -----	59
II.1.2 Précurseur siliceux : verre broyé -----	60
II.1.3 Sable normalisé -----	63
II.1.4 Activateur : Hydroxyde de sodium (NaOH) -----	64
<i>II.2 Préparation des mortiers et pâtes</i> -----	<i>64</i>
II.2.1 Compositions étudiées -----	64
II.2.2 Mise en œuvre -----	65
II.2.3 Cure des mortiers -----	67
<i>II.3. Cinétique réactionnelle</i> -----	<i>67</i>
II.3.1 Calorimétrie semi-adiabatique -----	67
II.3.2 Perte de masse durant la cure -----	69
<i>II.4 Propriétés des mortiers à l'état durci</i> -----	<i>69</i>
II.4.1 Caractérisations physiques -----	69
II.4.1.1 Résistances mécaniques -----	69
II.4.1.2 Porosité et masse volumique -----	70
II.4.2 Caractérisations chimiques -----	72

II.4.2.1 Diffraction des rayons X -----	73
II.4.2.2 Analyses thermiques -----	74
II.4.2.3 Spectroscopie Infrarouge -----	75
II.4.2.4 Microscopie électronique à balayage et microanalyse X -----	76
Troisième partie : Etude de l'activation alcaline du calcaire -----	80
<i>III.1. Etude de la réactivité du calcaire -----</i>	<i>81</i>
III.1.1 Cinétique du processus réactionnel -----	81
III.1.1.1 Suivi de la chaleur dégagée au cours de l'activation des pâtes -----	82
III.1.1.2 Identification des produits de la réaction au cours du temps -----	85
III.1.1.2.1 Durant la cure humide -----	85
III.1.1.2.2 Durant le séchage à 45°C -----	91
III.1.2 Identification et quantification des produits dans les mortiers -----	95
III.1.2.1 Identification des produits -----	95
III.1.2.2 Méthodologie de quantification des produits dans les mortiers -----	98
<i>III.2 Etude des paramètres influençant l'activation alcaline -----</i>	<i>105</i>
III.2.1 Teneur en eau (rapport W/R) -----	105
III.2.2 Température ambiante lors de la confection des éprouvettes -----	112
III.2.3 Paramètres de cure -----	115
<i>III.3 Modélisation thermochimique -----</i>	<i>127</i>
III.3.1 Descriptif méthodologie -----	127
III.3.2 Validation du modèle -----	129
III.3.3 Influence de la solution d'activation -----	130
III.3.4 Influence du rapport W/R -----	132
<i>III.4 Impact environnemental et durabilité de la formulation optimisée -----</i>	<i>134</i>
III.4.1 Impact environnemental -----	134
III.4.2 Durabilité -----	137
Quatrième partie : Etude de l'activation alcaline du calcaire avec ajout de composé siliceux -----	145
<i>IV.1 Influence de la quantité de verre broyé et de la teneur en eau sur les propriétés des mortiers -----</i>	<i>146</i>
IV.1.1 Etude des propriétés des mortiers à l'état frais et durant la cure -----	147
IV.1.2 Etude des propriétés des mortiers à l'état durci -----	150
IV.1.3 Etude de l'arrangement microstructural -----	155
<i>IV.2 Etude de la nature des produits formés et du processus réactionnel -----</i>	<i>163</i>
IV.2.1 Identification des produits de la réaction -----	163
IV.2.2 Cinétique réactionnelle -----	170
<i>IV.3 Impact sur la durabilité -----</i>	<i>178</i>
IV.3.1 Suivi massique et dimensionnel durant l'essai de lixiviation -----	178
IV.3.2 Propriétés physiques après lixiviation -----	182
IV.3.3 Identification des produits après lixiviation -----	188
Conclusion générale et perspectives -----	195

Références bibliographiques	201
Annexes	219
Annexe A : Fiche technique filler BETOCARB HP-MX	221
Annexe B : Caractéristiques du sable normalisé.....	222
Annexe C : Certificats d'analyse de la soude	224
Annexe D : Flux thermiques calculés à partir des chaleurs d'activation des pâtes	225
Annexe E : Modes vibrationnels du NaOH, Na ₂ O et des doubles carbonates hydratés --	226
Annexe F : Courbe ATG-ATD du filler calcaire	229
Annexe G : Calcul d'avancement de la réaction d'alcali-activation	230
Annexe H : Analyses EDX et quantification des mortiers 0.45 et 0.50	232
Annexe I : Courbes moyennes de perte de masse et d'ATG-ATD des échantillons formulés avec différentes températures dans le laboratoire (W/R=0,45 et 0,50).....	234
Annexe J : Tableau récapitulatif des valeurs issues des courbes de perte de masse et d'ATG-ATD nécessaires à la quantification	236
Annexe K : Composition moyenne, après alcali-activation et avant carbonatation, des mortiers avec des rapports W/R=0,45 et 0,50 pour différentes températures dans le laboratoire	237
Annexe L : Bilan carbone filler calcaire OMYA	238
Annexe M : Calcul bilan carbone de différents matériaux de construction à résistance équivalente	239
Annexe N : Cartographies élémentaires de trois zones d'intérêt dans le mortier 0.45_0.82 confectionné avec du verre broyé.....	241
Annexe O : Courbes d'ATG de l'ensemble des échantillons de mortier formulés avec du verre broyé	244

Liste des Figures

<i>Figure 1.1 : Diagramme de Venn du développement.</i>	11
<i>Figure 1.2 : Consommation d'énergie (a) et émission de gaz (b) par secteur économique en France (chiffres 2020) à partir des données DataLab du Ministère de la transition écologique.</i>	12
<i>Figure 1.3 : Cycle de vie du bâtiment.</i>	13
<i>Figure 1.4 : Principaux types de déchets inertes issus des chantiers.</i>	16
<i>Figure 1.5 : Empreinte carbone (en $kg_{eq} CO_2/tonne$) des ciments courants définis par la norme NF EN 196-1.</i>	18
<i>Figure 1.6 : Répartition de la production de ciment en France par catégorie de ciment.</i>	18
<i>Figure 1.7 : Utilisation et disponibilité estimée des additions minérales.</i>	20
<i>Figure 1.8 : Influence de la taille des particules de verre sur le gonflement et la résistance des mortiers contenant 20% de différentes granulométries de verre (traitement : 78 semaines-60°C-100%H_r).</i>	21
<i>Figure 1.9 : Effet des particules fines de verre sur le gonflement et la résistance des mortiers contenant 20% d'agrégats de verre.</i>	22
<i>Figure 1.10 : Articles publiés sur les ciments alcalins entre 1990 et 2012. Source Scopus, mots clés : alcali-activation, géopolymères.</i>	23
<i>Figure 1.11 : Classification de différents sous-ensembles de matériaux alcali-activés, en comparaison avec la chimie des ciments Portland et les ciments sulfo-alumineux.</i>	24
<i>Figure 1.12 : Types de gel présents dans les systèmes de liants activés par les alcalis en fonction de la teneur en calcium.</i>	24
<i>Figure 1.13: Schéma montrant le processus et les produits de réaction de l'activation alcaline dans différentes conditions et à différentes compositions.</i>	25
<i>Figure 1.14 : Modèle conceptuel de géopolymérisation.</i>	26
<i>Figure 1.15 : Projection en plan de la vue tridimensionnelle d'une structure de gel N-A-S-H.</i>	27
<i>Figure 1.16 : Modèle structurel simple bidimensionnel pour un gel (N, C)-A-S-H proposé par Burciaga-Diaz.</i>	27
<i>Figure 1.17 : Composition chimique de précurseurs n'ayant pas réagi (verre, métakaolin, cendres volantes et C3S) par rapport aux compositions des géopolymères et des phases de calcium hydratées.</i>	28
<i>Figure 1.18 : Effet des rapports molaires SiO_2/Al_2O_3 et Na_2O/Al_2O_3 sur la résistance à la compression des mortiers avec un rapport agrégats/liant de 3/1 pour un rapport (a) $H_2O/Na_2O = 11$ et (b) $H_2O/Na_2O = 13$.</i>	29
<i>Figure 1.19 : Effet de la température de cure sur la résistance à la compression, par rapport à la résistance à la compression obtenue 60°C, des mortiers formulés avec une finesse de 4017g/cm² et une solution d'activation de NaOH ou KOH à 5 ou 10mol.L⁻¹ pour des échéances de 7, 28 et 56 jours.</i>	30
<i>Figure 1.20 : Résistances à la compression de pâtes de géopolymères en fonction de la provenance des déchets de verre (WG).</i>	31
<i>Figure 1.21: Modèle théorique du mécanisme réactionnel dans un laitier alcali-activé sur la base du modèle de Glasser.</i>	32
<i>Figure 1.22: Modèle structurel d'un gel C S H contenant de l'Al : (a) chaînes linéaires de gel C-A-S-H ; (b) chaînes linéaires avec réticulation occasionnelle, formant des plans gel C-A-S-H.</i>	33
<i>Figure 1.23: Projection de la composition chimique de certains produits de réaction dans des laitiers alcali-activés : hexagone rose = composition du laitier simulée, plage grisée = modèle thermodynamique pour le gel C-(N)-A-S-H, cercle rose = plage composition des laitiers.</i>	33

<i>Figure 1.24: Résistance à la compression, à 28 jours, de mortiers de MAA à base de LHF (activateur : NaOH et solution silicate de sodium ; rapport laitier/sable = 2,25 ; rapport eau/laitier = 0,47 ; cure : 20°C et Hr>90% pendant 24h puis 80°C pendant 48h) en fonction du module de silicate (Ms), datas issues des travaux de Shi and al.</i>	<i>34</i>
<i>Figure 1.25: Résistance à la compression de MAA à base de laitier et de calcaire en fonction de la teneur en calcaire : a) activateur : NaOH et solution silicate de sodium (mortiers avec Ms activateur = 1,2 et rapport eau/liant=0,40) et b) activateur : carbonate de sodium (pâtes avec 10g Na₂CO₃ pour 100g de précurseur).</i>	<i>35</i>
<i>Figure 1.26: Résistance à la compression de pâtes de MAA à base de laitier avec différents activateurs entre 1 et 28 jours.</i>	<i>36</i>
<i>Figure 1.27: Microstructure (en contraste chimique) et analyse chimique (en dispersion d'énergie des rayons X) de pâtes alcali-activées avec une solution de silicate de sodium et une solution de NaOH/Na₂CO₃ additionnée de 25g de verre.</i>	<i>37</i>
<i>Figure 1.28 : Résistance à la compression de MAA à base de laitier et de verre à entre 1 et 28 jours.</i>	<i>38</i>
<i>Figure 1.29 : Localisation des gisements potentiels de roches carbonatées.</i>	<i>39</i>
<i>Figure 1.30 : Comparaison de la demande d'activateur alcalin et de la résistance à la compression à 28 jours impliquant des systèmes avec du calcaire.</i>	<i>40</i>
<i>Figure 1.31 : Microstructure en contraste chimique de pâtes contenant 30% de métakaolin (MK) et 70% de calcaire (LS), activés avec a) NaOH à 3mol.L⁻¹ et b) 5mol.L⁻¹.</i>	<i>41</i>
<i>Figure 1.32 : Evolution des résistances en compression, obtenues expérimentalement, des mélanges optimisés contenant du calcaire (LS) comparativement à un mélange sans calcaire (Na/Al=1,34 et Si/Al=2,96 pour les 3 compositions).</i>	<i>42</i>
<i>Figure 1.33 : Diagramme ternaire Al-Si-Ca (normalisé à 100%), des produits formés dans des pâtes métakaolin-calcaire à 28 jours, pour différents rapports molaires d'oxydes et teneur en calcaire.</i>	<i>43</i>
<i>Figure 1.34 : Dissolution du calcaire (LS) et du verre (UWG) dans différentes solutions d'activation.</i>	<i>43</i>
<i>Figure 1.35 : Evolution de la résistance à la compression des pâtes et mortiers contenant 15 et 45% de calcaire (LP) et leur indice d'évolution dans l'eau.</i>	<i>44</i>
<i>Figure 1.36 : Résistance à la compression en fonction du temps pour des pâtes et mortiers de calcaire alcali-activés.</i>	<i>46</i>
<i>Figure 1.37 : Composition chimique, en % atomique, des produits de la réaction dans les mortiers présentant les meilleures performances mécaniques après 360 jours.</i>	<i>47</i>
<i>Figure 1.38 : Flux de chaleur normalisé de l'ensemble des carbonates étudiés.</i>	<i>48</i>
<i>Figure 1.39 : Modèle thermodynamique de la réaction calcite-silicate de sodium. Résultats pour un degré croissant de réaction de calcite par rapport à la masse globale des phases formées.</i>	<i>49</i>
<i>Figure 1.40 : Produits formés en fonction des paramètres de formulation.</i>	<i>50</i>
<i>Figure 1.41 : Efflorescences à la surface des éprouvettes conservées dans l'eau.</i>	<i>51</i>
<i>Figure 1.42 : Diagramme d'équilibre du système carbonate de sodium-carbonate de calcium-eau.</i>	<i>52</i>
<i>Figure 1.43 : a) Résistances en fonction de la concentration en soude (L/S=0.15) et b) du rapport liquide sur solide ([NaOH]=32%_{wt}).</i>	<i>53</i>
<i>Figure 1.44 : Maniabilité des mortiers en fonction du rapport liquide sur solide et de la concentration en soude.</i>	<i>53</i>
<i>Figure 1.45 : Microstructure de la pâte de mortiers de calcaire activés par du NaOH : a) cristaux denses et b) grains fins.</i>	<i>54</i>
<i>Figure 2.1 : Morphologie des particules de filler calcaire.</i>	<i>60</i>
<i>Figure 2.2 : Diffractogramme du filler calcaire.</i>	<i>60</i>
<i>Figure 2.3 : Structure de verre sodocalcique.</i>	<i>61</i>

<i>Figure 2.4 : Aspect du verre lors des étapes de préparation : bouteille nettoyée (a), après concassage manuel (b) et après broyage.</i>	61
<i>Figure 2.5 : Distribution granulométrique de la poudre de verre tamisée avec un tamis de 100μm.</i>	62
<i>Figure 2.6 : Morphologie des particules de verre broyé et tamisés (<100μm).</i>	62
<i>Figure 2.7 : Diffractogramme du sable normalisé.</i>	63
<i>Figure 2.8 : Morphologie des particules de sable avant (a) et après (b) contact avec une solution de NaOH.</i>	63
<i>Figure 2.9 : Essai d'affaissement au mini-cône.</i>	66
<i>Figure 2.10 : Mise en place des éprouvettes prismatiques : (a) 1^{ère} couche après vibration, (b) 2^{ième} couche après vibration et arase.</i>	66
<i>Figure 2.11 : Dispositif de mesure de la chaleur d'hydratation : Calorimètres de Langavant.</i>	68
<i>Figure 2.12 : Bâti de compression 250kN (gauche) et flexion 8kN (droite).</i>	69
<i>Figure 2.13 : Etapes de mesure de la porosité à l'éthanol : (a) mise sous vide des échantillons, (b) introduction éthanol, (c) pesée dans l'éthanol.</i>	70
<i>Figure 2.14 : Porosimètre Autopore IV 9500.</i>	72
<i>Figure 2.15 : Broyage de morceaux d'éprouvettes : (a) Morceaux prélevés et introduits dans le bol de broyage, (b) Poudre obtenue après broyage, (c) Poudre conservée en sacs étanches.</i>	72
<i>Figure 2.16 : Mailles cristallines élémentaires : (a) Calcite, (b) Quartz.</i>	73
<i>Figure 2.17 : Illustration loi de Bragg.</i>	73
<i>Figure 2.18 : Exemple de courbes d'analyses thermiques réalisées sur un échantillon de mortier de plâtre.</i>	74
<i>Figure 2.19 : STA 449 F1 Jupiter de NETZSCH.</i>	74
<i>Figure 2.20 : Schéma de principe d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).</i>	75
<i>Figure 2.21 : Spectromètre FTIR Alpha BRUKER.</i>	76
<i>Figure 2.22 : Différentes interactions électrons-matière et informations correspondantes accessibles via la microscopie électronique à balayage.</i>	77
<i>Figure 2.23 : MEB Gemini 300, ZEISS.</i>	77
<i>Figure 2.24 : Polisseuse semi-automatique Metaserv 250 BUEHLER.</i>	78
<i>Figure 2.25 : Préparation d'échantillons de mortiers pour analyses EDX : (a) après imprégnation de résine, (b) après polissage et délimitation des zones de travail.</i>	78
<i>Figure 3.1 : Chaleur d'activation cumulée obtenue pour des pâtes avec W/R=0,45 et 0,50 durant les premières heures (a) et pour l'ensemble de la durée de l'essai (b).</i>	82
<i>Figure 3.2 : Températures mesurées sur des pâtes avec W/R=0,45 et 0,50 durant les premières heures (a) et pour l'ensemble de la durée de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique (b).</i>	83
<i>Figure 3.3 : Spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec W/R=0,45 (a) et 0,50 (b) durant l'essai de chaleur d'activation.</i>	85
<i>Figure 3.4 : Région 4000-2000cm^{-1} des spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec W/R=0,45 (a) et 0,50 (b) durant l'essai de chaleur d'activation.</i>	86
<i>Figure 3.5 : Région 2000-1000cm^{-1} des spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec W/R=0,45 (a) et 0,50 (b) durant l'essai de chaleur d'activation.</i>	87
<i>Figure 3.6 : Région 1000-600cm^{-1} des spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec W/R=0,45 (a) et 0,50 (b) durant l'essai de chaleur d'activation.</i>	88

Figure 3.7 : Analyse thermique des pâtes ($W/R=0,45$ et $0,50$) à la fin de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique (courbe en pointillés : ATG et courbe en trait plein : ATD).	89
Figure 3.8 : Spectres FTIR d'une pâte avec $W/R=0,45$ avant le début du séchage et après 1, 3, 7 et 14j de séchage en étuve à 45°C pour différentes régions de nombre d'onde : a) région $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$, b) région $2000\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ et c) région $1000\text{-}600\text{cm}^{-1}$	91
Figure 3.9 : Analyse thermique d'une pâte avec $W/R=0,45$ après la fin du suivi de la chaleur d'activation et durant son séchage en étuve à 45°C (courbe en pointillés : ATG et courbe en trait plein : ATD).	93
Figure 3.10 : Illustration du mécanisme de formation de la pirssonite dans Green Liquor Systems of the Kraft Process.	94
Figure 3.11 : Spectres FTIR des mortiers $0,45$ et $0,50$ après leur cure (cure 1) en comparaison avec les spectres des matières premières (filler calcaire et sable normalisé).	96
Figure 3.12 : Diffractogrammes d'échantillons de mortiers ($W/R=0,45$ et $0,50$) prélevés après la cure 1. ..	97
Figure 3.13 : Suivi de la perte de masse des échantillons de mortier durant la cure 1 pour des rapports $W/R=0,45$ et $0,50$	99
Figure 3.14 : Analyses thermiques des mortiers $0,45$ et $0,50$ après leur cure (cure 1) : courbe en pointillées ATG et courbe en trait plein ATD.	100
Figure 3.15 : Résistances des mortiers en fonction de leur rapport W/R	106
Figure 3.16 : Porosité et masse volumique des mortiers en fonction de leur rapport W/R	107
Figure 3.17 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers W/R $0,45$ et $0,50$	109
Figure 3.18 : Spectres EDX obtenus sur zones denses et granuleuses des mortiers W/R de $0,45$ et $0,50$ ainsi que leur localisation sur les micrographies correspondantes.	111
Figure 3.19 : Résistance à la compression en fonction de la température ambiante au laboratoire pendant la formulation des mortiers pour les deux rapports W/R	113
Figure 3.20 : Porosité en fonction de la température de formulation des mortiers pour les deux rapports W/R	114
Figure 3.21 : Quantités de pirssonite, de portlandite (en s'affranchissant de la carbonatation) formés et de calcaire restant en fonction de la température ambiante du laboratoire pendant de la formulation, pour les deux rapports W/R	115
Figure 3.22 : Courbes moyennes du suivi de la perte de masse des échantillons de mortier durant les cures : a) séchage à 45°C (cures 1 à 4), b) séchage à 38°C (cures 1b et 2b).	117
Figure 3.23 : Analyses thermiques : a) cures 1 à 4 (séchage à 45°C), b) cures 1b et 2b (séchage à 38°C). Courbe en pointillées-ATG et courbe en trait plein ATD.	118
Figure 3.24 : Résistances en flexion et en compression et porosité des mortiers séchés à 45°C suivant les différentes cures.	121
Figure 3.25 : Résistances en flexion et en compression et porosité des mortiers séchés à 38°C suivant les différentes cures.	122
Figure 3.26 : Observations MEB de surfaces de fractures de mortiers W/R $0,45$ séchés à 45°C en fonction de la durée de séchage.	123
Figure 3.27 : Observations MEB de surfaces de fractures de mortiers W/R $0,45$ séchés à 38°C en fonction de la durée de séchage.	124
Figure 3.28 : Distribution de la taille des pores d'échantillons de mortier après leur cure : a) séchage à 45°C et b) séchage à 38°C	125
Figure 3.29 : Illustration du fonctionnement du logiciel GEMS : mécanisme dissolution-précipitation et indice de saturation.	128
Figure 3.30 : Pourcentages massiques des phases constituant les mortiers obtenus expérimentalement (gris) et via la modélisation (vert) pour un rapport W/R égal à $0,45$ et $0,50$	129

<i>Figure 3.31 : Modélisation de la composition massique (a) et volumique (b) des mortiers en fonction de la concentration en Na₂O.</i>	130
<i>Figure 3.32 : pH de la solution interstitielle en fonction de la concentration en Na₂O.</i>	131
<i>Figure 3.33 : Modélisation de la composition massique (a) et volumique (b) des mortiers en fonction du rapport W/R, lorsque [NaOH] = 13mol/L et CaCO₃ maintenu fixe.</i>	132
<i>Figure 3.34 : pH de la solution interstitielle en fonction du rapport W/R.</i>	133
<i>Figure 3.35 : Bilan CO₂ pour différents types de mortiers : noms en vert : bilans calculés à partir des données précédemment citées et noms en noir : bilans issus de la littérature.</i>	136
<i>Figure 3.36 : Représentation schématique et conditions de température et d'humidité des deux phases du test de lixiviation développé.</i>	138
<i>Figure 3.37 : Evolution de la masse des éprouvettes et du pH de l'eau durant le test de lixiviation du mortier (W/R = 0,45 ; cure 2).</i>	139
<i>Figure 3.38 : Eprouvettes de mortier de la formulation optimisée : a) à la fin de l'étape d'immersion dans l'eau, b) après séchage à 45°C.</i>	140
<i>Figure 3.39 : Courbes d'ATG-ATD obtenues sur des échantillons de mortier optimisé avant et après test de lixiviation.</i>	140
<i>Figure 4.1 : Affaissement des mortiers au mini-cône en fonction de la teneur en verre ajoutée.</i>	147
<i>Figure 4.2 : Perte de masse des éprouvettes de mortier avec et sans verre broyé durant leur cure.</i>	149
<i>Figure 4.3 : Résistances mécaniques des mortiers avec et sans verre broyé : a) résistances en flexion et b) résistances en compression.</i>	151
<i>Figure 4.4 : Comparaison de la résistance à la compression à 28 jours obtenue sur des mortiers de calcaire avec ajout de verre broyé activés par une solution de soude (noir) avec celle obtenue sur les mortiers de calcaire activés par des silicates de sodium (bleu : données issues de la littérature) en fonction du rapport W/R ou W/B.</i>	152
<i>Figure 4.5 : Porosité des mortiers avec et sans verre broyé.</i>	154
<i>Figure 4.6 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers, W/R=0,45±0,01, avec et sans verre broyé.</i>	156
<i>Figure 4.7 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers, W/R=0,50±0,01, avec et sans verre broyé.</i>	157
<i>Figure 4.8 : Spectre EDX global de la pâte du mortier 0,45_0,82.</i>	158
<i>Figure 4.9 : Cartographie EDX de trois zones caractéristiques (première ligne = zones A1 et A3, deuxième ligne = zone B2) de la pâte du mortier 0,45_0,82.</i>	159
<i>Figure 4.10 : Distribution de la taille des pores dans des mortiers avec et sans verre broyé pour un rapport W/R=0,45.</i>	161
<i>Figure 4.11 : Diffractogrammes des mortiers formulés avec un ratio SiO₂/Na₂O variant de 0 à 0,62 et un rapport W/R=0,45.</i>	163
<i>Figure 4.12 : Analyses thermiques des mortiers avec un rapport W/R=0,45 et des ratio SiO₂/Na₂O variant de 0 à 0,82 : courbe en pointillées ATG et courbe en trait plein ATD.</i>	164
<i>Figure 4.13 : Analyses thermiques des mortiers avec un rapport W/R=0,50 et des ratio SiO₂/Na₂O variant de 0 à 0,82 : courbe en pointillées ATG et courbe en trait plein ATD.</i>	165
<i>Figure 4.14 : Spectres FTIR de l'ensemble des mortiers formulés avec un ratio SiO₂/Na₂O variant de 0 à 0,82 et pour des rapports W/R=0,45 et 0,50.</i>	168
<i>Figure 4.15 : Chaleur d'hydratation obtenue durant 14 jours sur des pâtes avec verre broyé (SiO₂/Na₂O=0,62) et des W/R=0,45 et 0,50.</i>	170

<i>Figure 4.16 : Spectres FTIR du verre, du filler calcaire et des pâtes avec W/R=0,45(a) et 0,50 (b) et SiO₂/Na₂O=0,62 durant l'essai de chaleur d'hydratation.</i>	<i>172</i>
<i>Figure 4.17 : ATG-ATD d'échantillons de pâtes avec verre broyé (SiO₂/Na₂O=0,62) pour les deux rapports W/R obtenus à 14 jours.</i>	<i>175</i>
<i>Figure 4.18 : Proposition de schéma réactionnel d'alcali-activation du calcaire et du verre broyé.</i>	<i>177</i>
<i>Figure 4.19 : Bâti de mesure des variations dimensionnelles.</i>	<i>179</i>
<i>Figure 4.20 : Variations massiques et dimensionnelles des mortiers avec et sans verre durant la phase d'immersion de l'essai de lixiviation, comparativement à des mortiers de ciment Portland (données issues de la littérature.</i>	<i>180</i>
<i>Figure 4.21 : Variation du pH de l'eau de conservation au cours de la phase d'immersion de l'essai de lixiviation.</i>	<i>182</i>
<i>Figure 4.22 : Résistances mécaniques des mortiers avec et sans verres, avant et après essai de lixiviation.</i>	<i>183</i>
<i>Figure 4.23 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers avec et sans verre, après essai de lixiviation.</i>	<i>184</i>
<i>Figure 4.24 : Aspect des échantillons de mortiers après essai de lixiviation (immersion et séchage) : gauche formulation sans verre, droite formulation avec verre.</i>	<i>186</i>
<i>Figure 4.25 : Porosité totale et masse volumique des mortiers avec et sans verres, avant et après essai de lixiviation.</i>	<i>187</i>
<i>Figure 4.26 : Courbes d'ATG-ATD de mortiers avec et sans verre, après essai de lixiviation (courbe en pointillés : ATG et courbe en trait plein : ATD).</i>	<i>188</i>
<i>Figure 4.27 : Spectre FTIR moyens obtenus sur trois échantillons de mortiers avec et sans verre, avant et après essai de lixiviation.</i>	<i>189</i>

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1.1 : Facteurs d'émission au m² des bâtiments en fonction de leur activité.</i>	15
<i>Tableau 1.2 : Origine, activité chimique, impact sur les propriétés des bétons, bilan carbone de différentes additions minérales (texte noir : additions issues d'extraction, texte gris : additions co-produits industriels).</i>	19
<i>Tableau 1.3 : Caractéristiques des carbonates de calcium utilisés pour l'étude de la réactivité dans des solutions de silicate de sodium.</i>	47
<i>Tableau 1.4 : Caractéristiques de la gaylussite et de la pirssonite, maille cristalline : Ca en vert, Na en rose, C en noir, O en rouge et H en bleu.</i>	51
<i>Tableau 2.1 : Principales propriétés physiques et chimiques du filler calcaire.</i>	59
<i>Tableau 2.2 : Composition chimique de la poudre de verre obtenue par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) après minéralisation par voie acide.</i>	62
<i>Tableau 2.3 : Compositions des mortiers testés avec F/SN = 1/3.</i>	65
<i>Tableau 2.4 : Paramètres des cures des mortiers.</i>	67
<i>Tableau 3.1 : Valeurs caractéristiques (J/g) relatives aux phases (I) et (II) observées lors du suivi de la chaleur d'activation cumulée des pâtes avec W/R=0,45 et 0,50.</i>	83
<i>Tableau 3.2 : Compositions réelles (g et %_{wt}) des formulations 0,45 et 0,50.</i>	98
<i>Tableau 3.3 : Bilan des quantités d'eau dans les formulations W/R = 0,45 et 0,50.</i>	101
<i>Tableau 3.4 : Quantités des produits de la réaction dans les formulations W/R = 0,45 et 0,50.</i>	102
<i>Tableau 3.5 : Compositions calculées avant et après alcali-activation des mortiers 0,45 et 0,50.</i>	103
<i>Tableau 3.6 : Compositions théoriques des mortiers 0,45 et 0,50.</i>	105
<i>Tableau 3.7 : Tailles de pores mesurées sur les micrographies des mortiers 0,45 et 0,50.</i>	110
<i>Tableau 3.8 : Moyenne et écart type des valeurs mesurées sur les trois échantillons de chaque cure, pour toutes les cures testées.</i>	119
<i>Tableau 3.9 : Composition moyenne du mortier, avant et après alcali-activation et séchage en s'affranchissant de la carbonatation de la portlandite pour toutes les cures testées.</i>	120
<i>Tableau 3.10 : Données thermodynamiques des réactifs et produits de l'alcali-activation du calcaire.</i>	127
<i>Tableau 3.11 : Bilan carbone de production des principaux constituants des mortiers.</i>	135
<i>Tableau 4.1 : Compositions des mortiers testés avec ajout de verre broyé.</i>	147
<i>Tableau 4.2 : Résistances à la compression à 28 jours de mortiers de calcaire et verre activés avec du NaOH.</i>	153
<i>Tableau 4.3 : Masses volumiques des mortiers testés avec et sans verre broyé.</i>	153
<i>Tableau 4.4 : Pertes de masses dues à la déshydratation des produits de la réaction d'activation et répartition de l'eau libre et liée dans les mortiers.</i>	166
<i>Tableau 4.5 : Valeurs caractéristiques de la chaleur dégagée (J/g) relatives aux phases (I), (II) et (III) pendant le suivi de la chaleur d'activation des pâtes avec W/R=0,45 et 0,50 et un rapport SiO₂/Na₂O=0,62.</i>	171

Résumé

De nos jours, la problématique environnementale est un enjeu majeur pour l'ensemble des secteurs économiques liés à l'activité humaine. Le secteur du Bâtiment, conscient de son impact, notamment au cours de la phase fabrication des matériaux et produits, développe de nouvelles solutions, notamment le remplacement du ciment par de nouveaux liants, obtenus par activation alcaline de matériaux naturels ou à recycler. Ce projet s'inscrit dans cette démarche et porte sur l'étude de matériaux, à impact environnemental réduit, obtenus à partir de composés calcaires et siliceux activés par l'hydroxyde de sodium. L'objectif de cette thèse est d'approfondir les connaissances sur la réactivité de ces composés, ainsi que sur la nature des produits de cette réaction. L'influence de différents paramètres de formulation et de cure sur les propriétés physico-mécaniques de ces nouveaux matériaux a été précisément étudiée afin de pouvoir obtenir une formulation optimisée, avec des propriétés satisfaisantes à l'état frais et durci, pouvant être utilisée comme nouveau matériau de construction en environnement sec en substitution aux matériaux cimentaires classiques analogues. Afin d'y parvenir, une campagne expérimentale a été menée sur des mortiers et pâtes équivalentes dans deux types de systèmes : calcaire/hydroxyde de sodium et calcaire/verre recyclé/ hydroxyde de sodium. Les processus réactionnels mis en jeu ont été déterminés grâce au couplage du suivi de la chaleur d'hydratation avec des analyses par spectrométrie infrarouge. L'identification des produits de réaction a pu être obtenue, par diverses analyses physico-chimiques (FTIR, DRX, ATG-ATD, MEB-EDX). Une étude paramétrique a également permis de proposer des formulations optimisées. Dans le système calcaire/hydroxyde de sodium, il a été possible de proposer une méthodologie de quantification fiable et reproductible qui a permis de réaliser une simulation thermodynamique (Logiciel GEMS) pouvant prédire la composition en hydrates des mortiers en fonction de différents paramètres, validant les choix expérimentaux retenus. La formulation optimisée présente un impact environnemental réduit, par rapport à des matériaux de construction actuellement utilisés. Du fait de dissolution dans l'eau des produits de la réaction, un composé siliceux, issu du recyclage de bouteilles de verre, a été introduit (deuxième système : calcaire/verre recyclé/soude) afin de favoriser la formation de phases silicatées peu sensibles aux environnements humides. Cet ajout entraîne des changements dans le comportement des mortiers à l'état frais comme durci ainsi qu'au niveau du processus réactionnel du fait de la formation d'une nouvelle phase amorphe, hydratée et de type gel silicaté incorporant différents cations. Sa présence permet, en environnement humide agressif, de maintenir une certaine cohésion, de conserver les capacités liantes de la pâte et donc les résistances mécaniques ainsi que de limiter le gonflement des mortiers.

Abstract

Nowadays, environmental issues are a major issue for all economic sectors linked to human activity. The Building sector, aware of its impact, especially during the manufacturing phase of materials and products, is developing new solutions, such as replacing cement with new binders, obtained by alkaline activation of natural or recycled materials. This project is a part of this approach and focuses on the study of materials, with reduced environmental impact, obtained from limestone and siliceous compounds activated by sodium hydroxide. The aim of this research project is to increase knowledge on the reaction mechanisms of these compounds with a simple, as well as the nature of the products of this reaction. The influence of different formulation and curing parameters on the physico-mechanical properties of these new materials has been precisely studied in order to be able to obtain an optimized formulation, with satisfactory properties (fresh and hardened state) in a dry environment, which can be used as new construction material as a substitute for similar conventional cementitious materials. Therefore, an experimental campaign was carried out on mortars and equivalent pastes in two types of systems: limestone/sodium hydroxide and limestone/recycled glass/sodium hydroxide. The reaction processes involved were determined by coupling the monitoring of the heat of hydration with infrared spectrometry analyses. The identification of the reaction products was obtained by various physico-chemical characterizations (FTIR, XRD, TGA-DTA, SEM-EDX). Optimized formulations have been proposed after a parametric study. In the limestone/sodium hydroxide system, a reliable and reproducible quantification methodology was proposed. It made possible to carry out a thermodynamic simulation (GEMS software) that can predict the hydrate composition of mortars according to different parameters, validating the experimental choices made. The optimized formulation has a reduced environmental impact, compared to currently building materials.

Due to the dissolution of the reaction products in water, a siliceous compound, from the recycling of glass bottles, was introduced (second system: limestone/recycled glass/soda) in order to promote the formation of insensitive silicate phases to humid environments. This addition leads to changes in the behavior of mortars (fresh and hardened state) as well as in the reaction process due to the formation of a new amorphous, hydrated phase identified as a silicate gel type incorporating different cations. Its presence, in an aggressive humid environment, makes possible to maintain a certain cohesion, to preserve the binding capacities of the paste and therefore the mechanical resistance as well as to limit the swelling of the mortars.

Introduction générale

Les activités de l'Homme, depuis l'ère industrielle, ont fortement impacté notre planète. De grandes quantités de gaz à effet de serre ont notamment été rejetées dans l'atmosphère et ont entraîné des changements climatiques qui se font déjà ressentir à l'échelle globale et régionale. C'est pour cela que depuis plusieurs années, la protection de l'environnement est devenu un enjeu planétaire pour l'ensemble des secteurs économiques et plus particulièrement dans celui du bâtiment (construction et exploitation) qui est le plus gros consommateur d'énergie et un des plus gros émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Au cours de la phase de construction des ressources naturelles sont consommées (extraction des matières premières, par exemple sable et graviers) et des émissions de CO₂ (dioxyde de carbone) sont produites (transformation de certaines matières premières, par exemple la production de ciment). A ce jour différents leviers sont disponibles et/ou en développement et/ou encore à l'état de recherches pour réduire l'impact environnemental des bâtiments. Elles visent à développer de nouveaux liants, généralement avec peu ou sans clinker, capables de remplacer le traditionnel ciment dans le béton. Parmi les solutions les plus prometteuses, se trouvent les matériaux alcali-activés (MAA), terme générique concernant tout liant minéral issu de la réaction entre un ou plusieurs précurseurs solides, chimiquement réactifs, et un sel alcalin (activateur). Les principaux précurseurs utilisés, contenant tous des phases vitreuses alumino-silicatées, sont le kaolin, le métakaolin, les cendres volantes de type F, le verre et les laitiers de haut fourneaux. Ils permettent respectivement d'obtenir des résistances en compression proches de celles des matériaux cimentaires classiques (cas du métakaolin et du verre) voir proches de matériaux cimentaires à hautes performances (cas des cendres volantes et des laitiers de haut fourneaux).

Malheureusement, l'approvisionnement en certains précurseurs (laitiers, cendres volantes, etc...) va fortement diminuer voir totalement disparaître dans les années à venir, compte tenu du contexte actuel. Il est donc important de se tourner vers l'utilisation de matières premières largement disponibles (comme le calcaire) et/ou de déchets à recycler (comme le verre). Ce dernier a déjà montré des propriétés intéressantes en vue de la formulation de géopolymères (sous famille de MAA). Par contre, le calcaire, qui est déjà largement utilisé comme constituant principal des ciments et aussi comme addition minérale dans les matériaux cimentaires a jusqu'ici été peu étudié quant à sa réactivité chimique en milieu fortement alcalin et son potentiel de MAA pour la construction.

Dans ces travaux de recherche, nous nous intéresserons donc au développement de nouveaux matériaux à impact environnemental réduit : les matériaux alcali-activés (MAA), élaborés à partir de précurseurs riches en carbonate de calcium. Ce type de matériau ayant été très peu étudié, nos investigations se focaliseront dans un premier temps à un couple précurseur-activateur simple : du filler calcaire (pur et dont l'impact environnemental est faible) activé par une solution d'hydroxyde

de sodium (activateur courant et dont l'impact environnemental ne dépasse pas celui d'un ciment Portland). La simplicité du système (i.e. éléments chimiques principaux réduits : Ca, C, O, Na et H) permettra de comprendre, d'appréhender l'ensemble des processus réactionnels mis en jeu, d'identifier finement et de quantifier les produits formés. Une étude paramétrique réalisée expérimentalement associée à une modélisation thermochimique viendra compléter les connaissances sur ce système. Par la suite, le système sera complexifié par l'ajout d'un deuxième précurseur riche en silice réactive et provenant du recyclage de bouteilles en verre afin de maintenir à un niveau faible l'impact environnemental du matériau final tout en améliorant les performances du matériau. Nous étudierons l'effet de ce type d'ajout sur les mortiers tant sur le plan physique (propriétés à l'état frais, propriétés mécaniques et durabilité) que chimique (identification des phases et des processus réactionnels).

Ce manuscrit se décompose donc en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une revue bibliographique qui partant de la problématique environnementale se resserre au fur et à mesure vers le cœur du sujet. Ainsi, une première focalisation est faite sur le secteur du bâtiment, au travers de la présentation des solutions de réduction de l'empreinte carbone déjà existantes pour chaque étape du cycle de vie d'une construction, portant une attention plus particulière sur la phase de production/fabrication de matériaux de construction, responsable de 60% des émissions de gaz à effet de serre et présente diverses solutions déjà existantes. Par la suite, un état de l'art concernant le cœur du sujet sera présenté : la production de nouveaux matériaux obtenus par alcali-activation. Il précisera les différents processus réactionnels, les produits de la réaction formés et les performances physico-mécaniques des différentes familles de MAA. Cette partie a permis de constater que l'activation alcaline du calcaire a été très peu étudiée malgré l'intérêt d'un tel précurseur (largement disponible et ayant un faible impact environnemental).

Le second chapitre est consacré à la présentation des matières premières utilisées pour la réalisation des MAA et des protocoles suivis à leur préparation (compositions, mise en œuvre et cures). Une description détaillée des méthodes expérimentales et des conditions de mise en œuvre pour caractériser les matières premières et les MAA est également présentée. Elle regroupe aussi bien des essais réalisés à l'état frais qu'à l'état durci, que ce soit d'un point de vue physique et chimique.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'activation alcaline du calcaire. Dans un premier temps, la réactivité du calcaire avec l'hydroxyde de sodium a été suivie expérimentalement afin de déterminer le processus réactionnel mis en jeu via la chaleur d'hydratation couplé à des analyses par spectrométrie Infra Rouge. Une identification poussée des produits de l'alcali-activation a ensuite été menée. Elle s'accompagne d'une méthodologie de quantification validée. Dans un second temps, une étude paramétrique a été réalisée afin de pouvoir proposer une formulation optimisée en termes

d'ouvrabilité et de résistance mécanique. Les paramètres évalués se situent au niveau de la formulation (teneur en eau et température du laboratoire) et au niveau de la cure (durée et température). Pour l'ensemble des paramètres variables, les résistances mécaniques, la porosité, les quantités de produits formés ont été déterminés. L'étude de l'organisation microstructurale du liant et la répartition des produits formés a également été effectuée en fonction de la teneur en eau et des paramètres de cure. L'ensemble de ces résultats expérimentaux a ensuite été confronté à une modélisation thermochimique basée sur la minimalisation de l'énergie Gibbs (ou enthalpie libre). Ce chapitre se termine par une estimation de l'impact environnemental de la formulation optimisée et par une évaluation de sa durabilité face à l'eau par un essai de lixiviation.

Le dernier chapitre est consacré à la complexification du système d'alcali-activation étudié dans le chapitre précédent via l'ajout d'un composé siliceux réactif en environnement alcalin : du verre broyé, issu du recyclage de bouteilles en verre. Dans un premier temps, l'influence de cet ajout sur diverses propriétés des mortiers, à l'état frais comme durci, a été déterminée expérimentalement. Par la suite, l'identification des produits de l'alcali-activation du calcaire et du verre broyé a été entreprise. L'impact de l'ajout du verre sur la cinétique du processus réactionnel a également été évaluée par le suivi de la chaleur d'hydratation couplé à des analyses par spectrométrie Infra Rouge et s'accompagne d'une proposition de schéma réactionnel. Pour terminer, les nouveaux mortiers formulés ont été testés en lixiviation puis caractérisés par des essais mécaniques, l'arrangement microstructural, la porosité ont été à nouveau caractérisés et les produits formés ont été identifiés.

A la fin de ce manuscrit une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux ainsi que des perspectives de recherche envisagées sont proposées.

Première partie
Etude Bibliographique

Dans cette partie bibliographique, nous nous intéresserons dans un premier temps à la problématique environnementale dans son ensemble puis à celle plus particulièrement liée au secteur de la construction (réduction des émissions de gaz à effet de serre, préservation des ressources naturelles et durabilité). Nous aborderons ensuite l'ensemble des solutions envisagées pour limiter l'impact environnemental des constructions et notamment le développement de nouveaux matériaux dont la teneur en ciment est fortement réduite voire inexistante : les matériaux alcali-activés (MAA).

I.1 Contexte général

La protection de l'environnement est un enjeu planétaire qui implique la prise de mesures pour limiter voire éliminer l'impact des activités de l'Homme sur son environnement. Dans ce sens, des Conférences des Nations Unies sur le thème de l'Environnement et Développement Durable (à Stockholm en 1972, Rio en 1992, New York en 1997, Johannesburg en 2002, New York en 2010, Rio en 2012 et New York en 2015) ont eu lieu. Parallèlement les Conférences des Parties (COP) ont permis d'aboutir à des engagements internationaux (Protocole de Kyoto en 1997, Accord de Copenhague en 2009 et Accord de Paris en 2015), pour faire face aux changements climatiques, reconnus depuis le premier rapport du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) en 1990 (année de référence). Ils visent à réduire de 75% les émissions de gaz à effet de serre et contenir ainsi l'augmentation de la température moyenne de la planète en dessous de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels [1]. Ils prennent en compte, outre l'environnement, les aspects sociaux et économiques, autres piliers du développement durable. La Figure suivante illustre, de manière holistique, l'interaction des trois piliers fondamentaux.

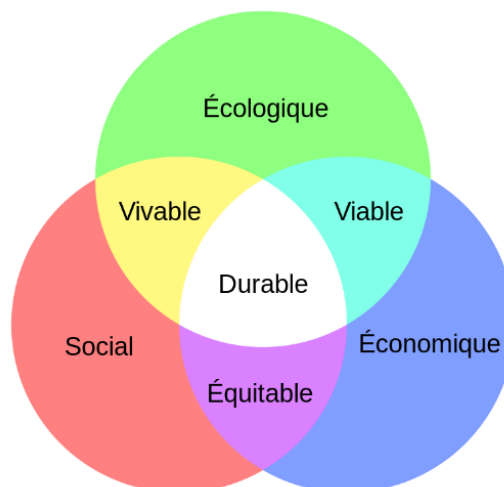


Figure 1.1 : Diagramme de Venn du développement [2].

En France, les engagements pris, en matière d'environnement et de développement durable, font suite à un ensemble de rencontres entre l'Etat, les collectivités locales, les organisations non gouvernementales (ONG), les employeurs et les salariés et ont débouché sur la rédaction de textes législatifs : les lois dites "Grenelle 1" et "Grenelle 2". Les engagements pris concernent la biodiversité et les ressources naturelles, le changement climatique, les relations entre l'environnement et la santé publique, les modes de production et de consommation, la question de la "gouvernance environnementale" ou de la "démocratie écologique", la promotion de modes de développement durables favorables à la compétitivité et à l'emploi, la question des OGM (Organismes Génétiquement Modifiés) et la gestion des déchets. Ils concernent principalement six grands secteurs : les transports, l'énergie, la santé, l'agriculture, la biodiversité mais aussi le **bâtiment et l'habitat**.

En effet, parmi l'ensemble des secteurs économiques, celui du bâtiment (incluant la construction et l'exploitation) est le plus gros consommateur d'énergie (chauffage, climatisation, équipements, éclairage, etc...) et cette consommation a augmenté de 20% en 30 ans. Il est également un des plus gros émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Les Figures 1.2a) et 1.2b) illustrent ces constats.

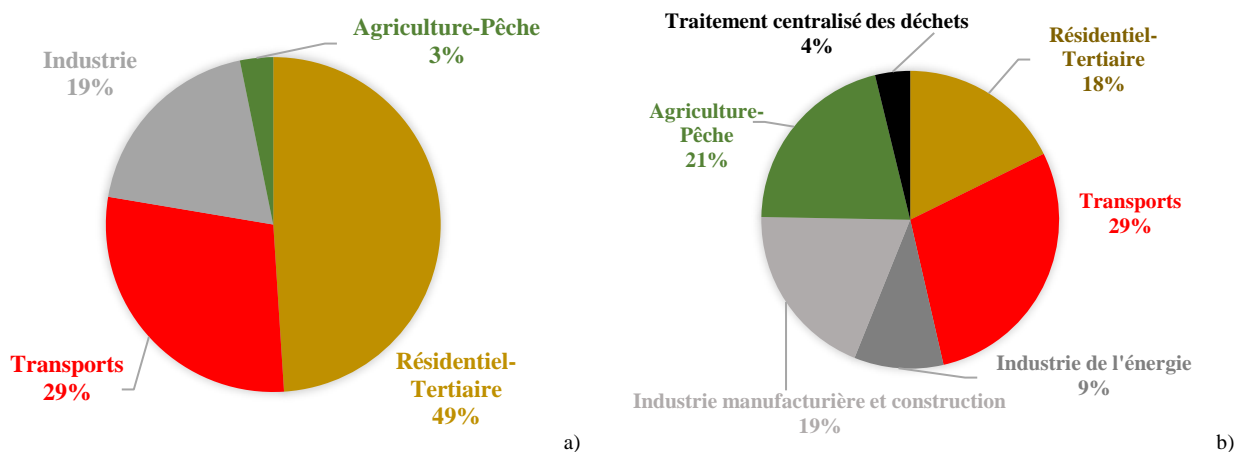


Figure 1.2 : Consommation d'énergie (a) et émission de gaz (b) par secteur économique en France (chiffres 2020) à partir des données DataLab du Ministère de la transition écologique [3].

Ce secteur utilise également, pour la construction de logements, d'infrastructures, de bâtiments publics, de remblais pour les routes mais également pour la fabrication du ciment, 90% des matières premières extraites en France, notamment des matières minérales non-métalliques (principalement des graviers et sables mais aussi du calcaire et du gypse, des pierres ornementales ou de construction, des argiles et kaolin, des sels et des craies et dolomites). Bien que la France soit quasi-autonome, l'augmentation conséquente du nombre de constructions engendre une demande en matières premières de plus en plus importante parallèlement à la raréfaction des gisements naturels potentiellement exploitables à faible impact environnemental. De plus, l'exploitation des carrières suscite une dégradation irréversible des sols et sous-sol, une modification des paysages impactant la

biodiversité, générant l'émission de poussières et de gaz à effet de serre et est donc soumise à la loi sur les installations classées pour la protection de l'environnement [4].

Pour finir, ce secteur est également responsable de la production importante de déchets (environ 46 millions de tonnes par an) provenant de différents secteurs d'activité (démolition/déconstruction, réhabilitation/rénovation et constructions neuves) et répartis en trois types : les déchets inertes (75%), les déchets non dangereux non inertes (22%) et les déchets dangereux (5%).

L'impact sur l'environnement des bâtiments est présent à de nombreuses étapes de la vie d'une construction. C'est pourquoi de plus en plus d'études se portent sur l'analyse de leur cycle de vie (Figure 1.3).

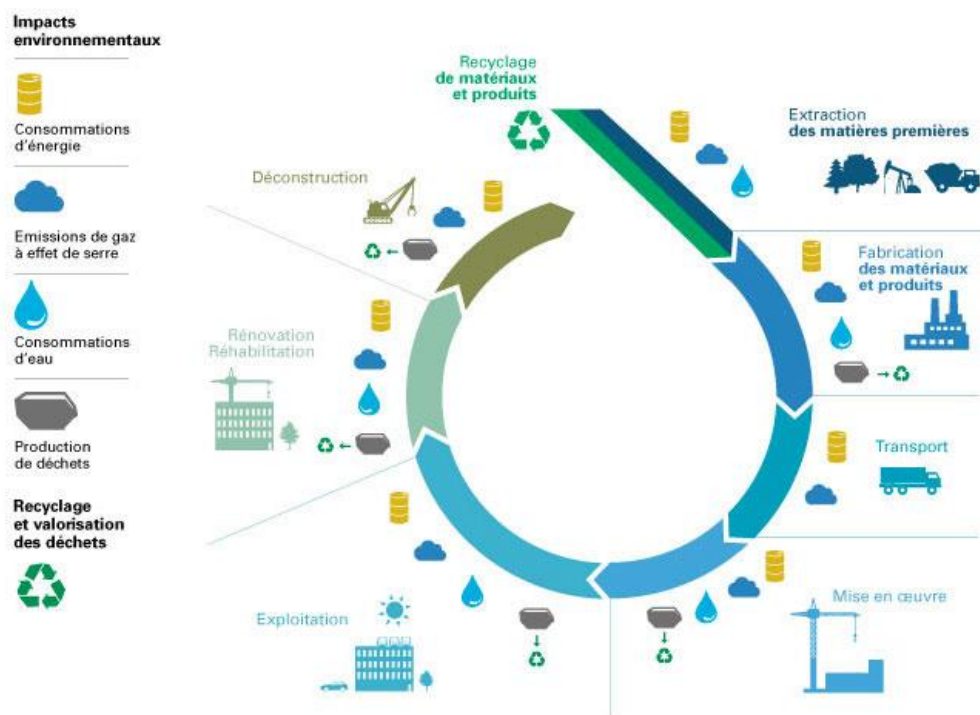


Figure 1.3 : Cycle de vie du bâtiment [5].

Il est cependant à noter que l'impact environnemental est plus particulièrement important lors de sa phase de construction durant laquelle des ressources sont consommées (extraction des matières premières, par exemple sable et graviers) et où l'essentiel des émissions de CO₂ (dioxyde de carbone) sont produites (transformation de certaines matières premières, par exemple la production de ciment). Compte tenu de toutes ces problématiques, liées aux activités du secteur du bâtiment et de la construction, il devient nécessaire de trouver rapidement des solutions moins impactantes pour l'environnement.

I.2 Solutions pour la réduction de l'impact environnemental des constructions

A ce jour différents leviers sont disponibles et/ou en développement et/ou encore à l'état de recherches pour réduire l'impact environnemental des bâtiments en fonction des problématiques et de la phase du cycle de vie : extraction des matières premières, fabrication des matériaux et produits, transport, mise en œuvre, exploitation, rénovation/réhabilitation, déconstruction. Un rapide tour d'horizon de l'ensemble des étapes sera présenté mais nous nous focaliserons sur la phase de fabrication des matériaux et produits (i.e. construction) et plus particulièrement sur une solution apportée à cette phase : le développement des matériaux sans ciment.

I.2.1 Phase construction/chantier et transport/logistique

Par nature, un chantier est polluant. En effet, les travaux de chantier modifient l'environnement naturel, sont énergivores, génèrent de nombreux déchets, polluent l'air et entraînent des nuisances sonores, nécessitent le transport d'importantes quantités de matériaux et de matériels. Afin de limiter leur impact sur l'environnement, il est nécessaire d'adopter une organisation rigoureuse en amont du projet (quantification/optimisation du volume de déchets, prévision de leur tri en fonction de leur catégorie, limitation de la consommation de ressources naturelles, organisation des flux des intervenants, utilisation de ressources locales, choix de matériaux durables et écologiques, etc...). Durant la phase d'exécution des travaux, la mise en place d'une gestion des déchets (tri, stockage et collecte), le regroupement des travaux bruyants et/ou l'installation de panneaux acoustiques, l'organisation des transports, un nettoyage quotidien permettront de réaliser un chantier plus écoresponsable.

I.2.2 Phase exploitation/utilisation

Une fois le bâtiment achevé, son exploitation génère des émissions de gaz à effet de serre (GES) principalement liées aux équipements mobiliers (chauffage, climatisation, consommation électrique des appareils électroménagers, audiovisuel, informatique, etc...). Les facteurs d'émissions sont fonction de la nature d'exploitation du bâtiment (habitation individuelle, collective, tertiaire, industriels, agricole, etc...) comme le montre le Tableau 1.1.

	kg équivalent CO ₂ /m ²
Maisons individuelles	425 (m ² Shon)
Immeubles de logements collectifs	525 (m ² Shon)
Bâtiments de bureau	650 (m ² Shon)
Enseignement / Santé	440
Bâtiments industriels	825
Bâtiments agricoles, garages	656
Commerces / Loisirs	550 / 506

Tableau 1.1 : Facteurs d'émission au m² des bâtiments en fonction de leur activité [6].

Pour limiter l'impact environnemental de l'exploitation des bâtiments neufs différents dispositifs législatifs ont été mis en place comme la réglementation thermique (RT). Elle fixe la quantité maximale d'énergie que peut consommer un bâtiment pour être chauffé, éclairé, produire de l'eau chaude sanitaire, être climatisé et ventilé. A ce stade, cinq règlements thermiques (RT) se sont succédés et apportent des exigences croissantes en matière d'économie d'énergie, d'isolation du bâti et d'écologie, avec l'utilisation de matériaux et d'énergies renouvelables. La dernière version (Réglementation environnementale RE2020) s'est étendue aux nouvelles constructions passives voir à énergie positive (Bâtiment à Energie Positive, label BEPOS).

Dans le cas de bâtiments plus anciens, différentes solutions de rénovation existent et/ou sont en cours de développement pour limiter les GES : isolation thermique avec des matériaux plus respectueux de l'environnement, installation de systèmes de chauffage/ventilation plus performants, moins énergivores et des systèmes de production d'énergie régulables.

La phase de service, bien que grande consommatrice d'énergie, est en fait responsable de moins de la moitié des émissions de GES dans le cycle de vie d'un bâtiment. La phase construction (extraction des matières, leur transformation, leur transport et leur mise en œuvre sur chantier), quant à elle, génère 60% des émissions de GES d'un bâtiment. Des solutions doivent donc également être apportées pour diminuer l'impact environnemental lié à la construction d'un bâtiment (émissions de CO₂ mais aussi la préservation des ressources naturelles).

I.2.3 Préservation des ressources naturelles et recyclage

Les matières premières indispensables à la confection des matériaux de construction nécessitent l'extraction de ressources naturelles, que ce soit pour le ciment, le sable ou les gravillons. En 2019, presque 780 millions de tonnes de matières premières ont été extraites du sol français dont 50% attribuées uniquement à la création des matériaux de construction (autres que bois et acier) [7]. L'extraction de matières premières génère des effets irréversibles et laisse une empreinte écologique non négligeable. C'est pourquoi, la préservation des ressources est au cœur des préoccupations et le recyclage de déchets de chantiers mais également la réutilisation des matériaux de déconstruction

sont des voies de plus en plus explorées pour limiter l'impact environnemental du secteur de la construction.

Les déchets issus des chantiers sont principalement constitués de déchets minéraux et inertes comme le montre la Figure 1.4.

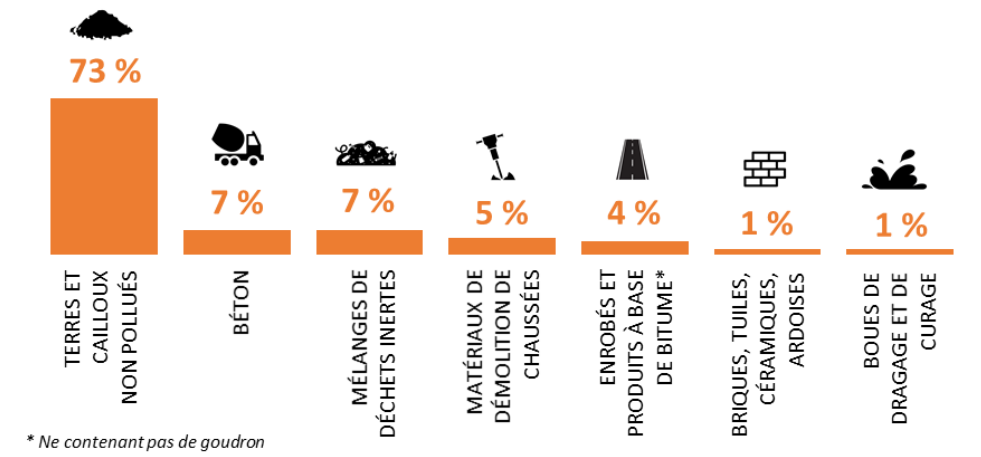


Figure 1.4 : Principaux types de déchets inertes issus des chantiers [8].

Ils ne présentent donc pas de risque de pollution mais peuvent être source de pollution visuelle (dépôts sauvages). Leur utilisation, en tant que matière première, permet d'économiser des ressources épuisables issues de carrières et ainsi de limiter les impacts environnementaux liés.

Un autre levier pour limiter l'impact environnemental est la valorisation du béton de déconstruction. Cette idée a fait son apparition au cours du XX^{ème} siècle et est déjà utilisée, en tant que remblais ou en application routière, dans le domaine des travaux publics. Une autre voie d'utilisation consiste à transformer le béton de déconstruction en granulats, suite à des opérations de concassage/criblage et de tri/nettoyage afin de les incorporer dans la fabrication de nouveaux bétons. Leurs propriétés physico-chimiques sont dépendantes de leur qualité (i.e. taille des granulats, nature du béton parent, capacité d'absorption et performances mécaniques) et influencent les performances du futur béton produit [9–21]. Pour atteindre des performances similaires à celles d'un béton de granulats naturels (obtenues par optimisation expérimentale), le taux de substitution des granulats naturels doit se situer aux alentours de 30 à 40%, en fonction de la qualité des granulats recyclés.

En France, les acteurs du secteur (industriels et scientifiques) se sont regroupés autour d'un projet national visant l'optimisation des procédés existants (notamment le tri) et la réutilisation de l'intégralité des matériaux issus des bétons déconstruits en remplacement des sables et graviers de carrières mais également leur recyclage (partie fine) comme matière première dans la production de ciments et/ou ajout dans de nouveaux ciments. Débuté en 2012, le projet RECYBETON a débouché sur l'édition d'un ouvrage scientifique (« Le béton recyclé » [22]) mais également sur la publication d'un guide de recommandations (« Comment recycler le béton dans le béton » [23]) contenant des

propositions d'évolution des normes afin que l'usage de granulats recyclés se généralise dans les constructions futures.

I.2.4 Phase production/fabrication

La production de ciment, nécessaire à la fabrication du béton, génère l'essentiel des émissions de CO₂. Son constituant principal, le clinker, est responsable en moyenne de 85% des émissions de CO₂ liées à la fabrication du béton. En 2018, ces émissions atteignaient environ 11,6 millions de tonnes (40% pour la calcination du cru et 60% pour la décarbonatation du calcaire) soit 1,5% de l'empreinte carbone totale de la France [24]. Il paraît donc primordial de viser sa réduction et pour cela plusieurs pistes sont explorées.

L'une des solutions les plus simples à mettre en œuvre est de diminuer le volume de béton pour la conception des ouvrages via le remplacement du béton ordinaire par du béton haute performance [25]. Bien que la production du béton haute performance est à l'origine d'un dégagement de CO₂ plus important, la quantité nécessaire étant moins importante, l'impact environnemental global du béton de l'ouvrage devrait être réduite.

Une autre piste est la réduction de la teneur en clinker du liant par substitution partielle du ciment par divers matériaux plus ou moins réactifs tels que des additions minérales, des matériaux à recycler et des produits issus de la biomasse. Les additions minérales (matériaux finement divisés ou pulvérulents) sont déjà largement utilisées dans la formulation des bétons pour améliorer leurs propriétés à l'état frais (ouvrabilité, mise en œuvre...) et à l'état durci (résistances mécaniques, déformations différées, durabilité) voir lui conférer des propriétés particulières [26–28]. Il existe deux grandes catégories : celles issues de carrières (additions siliceuses, pouzzolanes naturelles calcinées ou non, argiles calcinées et calcaire) et celles issues de co-produits industriels (laitiers de haut fourneau, cendres volantes siliceuses et calciques, fumées de silice et schistes calcinés). Certaines peuvent être réactives du fait de leur caractère pouzzolanique ou hydraulique latent et participent donc à la formation de nouveaux hydrates. Ces additions peuvent être introduites directement en cimenterie et permettent de fabriquer les différents ciments de la norme NF EN 196-1 [29]. La Figure 1.5 indique les empreintes Carbone de ces différents ciments issus des déclarations environnementales de produits (DEP).

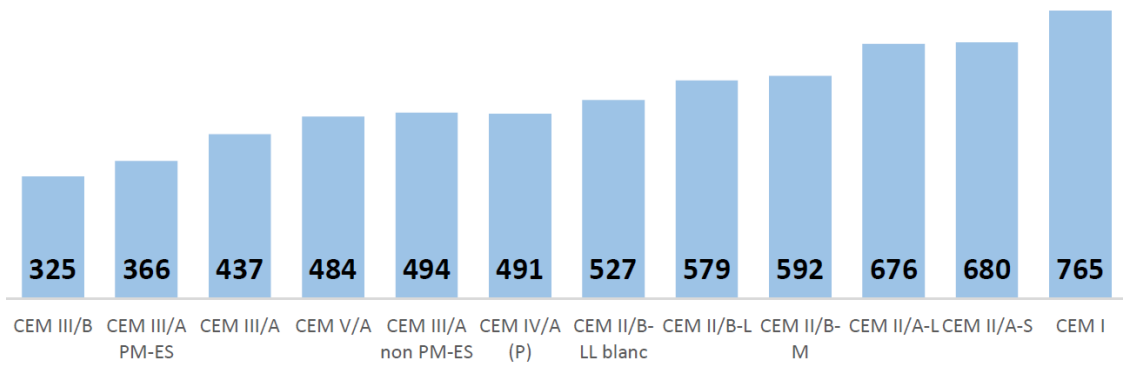


Figure 1.5 : Empreinte carbone (en kg_{eq} CO₂/tonne) des ciments courants définis par la norme NF EN 196-1 [24].

Bien que l'utilisation des ciments de type CEM III, IV et V permette une réduction de 36 à 58% de l'empreinte carbone, leur demande pour la construction et consécutivement leur production n'a que très peu voire pas évolué au cours de ces dix dernières années, comme l'illustre la Figure 1.6. Cette tendance risque potentiellement de s'inverser compte tenu de la possible diminution des ressources en laitier de haut-fourneau et cendres volantes, co-produits respectifs de l'industrie sidérurgique et des déchets des centrales thermiques.

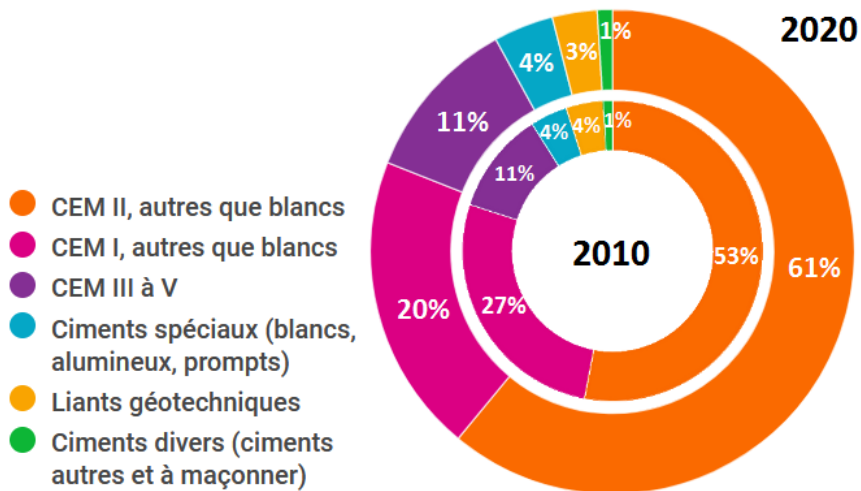


Figure 1.6 : Répartition de la production de ciment en France par catégorie de ciment [30].

Il est également possible d'introduire les additions minérales lors de la formulation des bétons, permettant ainsi de réduire la quantité de ciment CEM I dans ceux-ci. Le Tableau 1.2 propose une analyse, addition minérale par addition minérale en fonction de leur origine, de leur activité chimique, de leur impact sur les propriétés des bétons ainsi que de leur l'empreinte carbone.

	Origine	Activité chimique	Impact sur les propriétés des bétons	Empreinte carbone (kg eq. CO ₂ /tonne)
Additions siliceuses	Quartz lavé, séché ou cristobalite calcinée	Quasi-inertes	Amélioration compacité (compète squelette granulaire) évitant un surdosage en liant Amélioration résistance aux acides	60 à 120
Pouzzolanes naturelles	Roches volcaniques (structure alvéolaire)	Propriétés pouzzolaniques	Augmentation des résistances mécaniques	30 à 60
Argiles calcinées	Métakaolins, méta-illites, méta-palygorskite, mélanges de phases argileuses	Propriétés pouzzolaniques	Augmentation des résistances mécaniques Amélioration durabilité des bétons (densification matrice)	139 à 239 [31,32]
Calcaires	Roches calcaires ou dolomitiques	Quasi-inertes (effet filler)	Amélioration rhéologie (Bétons Autoplaçants) Amélioration compacité Effet très bénéfique dans mélanges ternaires [33] Augmentation retrait plastique [34] Possible contribution à l'hydratation lors de la présence d'aluminates [35,36]	30 à 60
Laitiers de haut fourneau	Co-produit fabrication fonte	Propriétés hydrauliques latentes	Retard prise du matériau (accélération possible avec traitement thermique) et réduction chaleur d'hydratation [37] Réduction de la résistance mécanique (jeune âge) mais augmentation de la résistance à la compression à long terme [38] Diminution de la résistance à la carbonatation [38] Diminution perméabilité au gaz [39] Augmentation retrait endogène [40]	83 à 100
Cendres volantes siliceuses	Déchets chaudières des centrales à béton	Réaction avec chaux	Amélioration compacité Amélioration durabilité	47,5 [32]
Fumées de silice	Co-produit industrie silicium (amorphe)	Pouzzolanique	Diminution porosité Augmentation des résistances mécaniques Augmentation du retrait endogène	354 [31]

Tableau 1.2 : Origine, activité chimique, impact sur les propriétés des bétons, bilan carbone de différentes additions minérales (texte noir : additions issues d'extraction, texte gris : additions co-produits industriels).

Bien que l'ensemble des additions minérales permettent une réduction, plus ou moins importante, du bilan carbone tout en améliorant certaines propriétés des bétons, il faut également prendre en compte leur disponibilité dans les années à venir. En effet, certaines d'entre elles ne sont et/ou ne seront plus produites dans les prochaines années comme le montre la Figure 1.7.

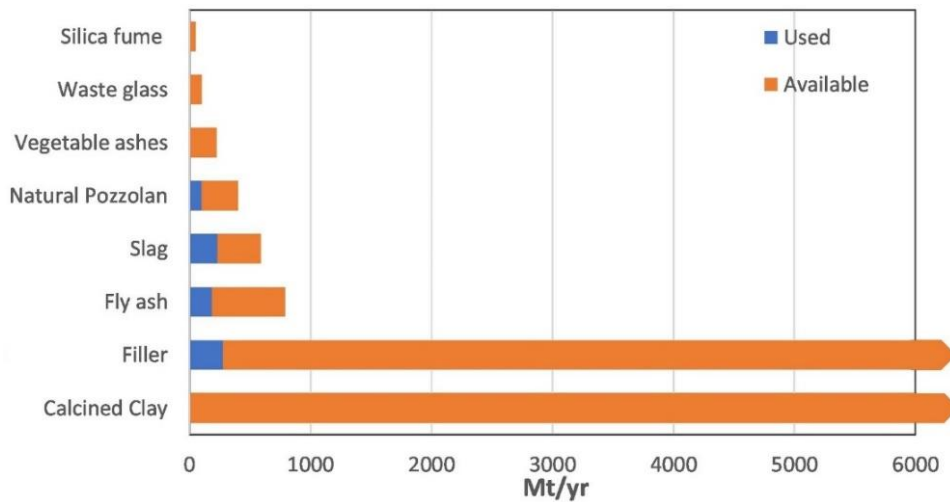


Figure 1.7 : Utilisation et disponibilité estimée des additions minérales [26].

Il est donc nécessaire de trouver d'autres solutions de substitution du ciment dans les formulations des bétons. Une solution peut être l'ajout de matériaux à recycler ou déchets. En effet leur utilisation permettra de diminuer leur volume mis en décharge (nuisible pour l'environnement) mais également de réduire l'extraction de matériaux naturels minimisant ainsi l'impact de l'industrie de la construction sur l'environnement.

Divers déchets soit riches en calcium (comme les coquilles de crustacés [41–43], des déchets de chantiers de démolition [44–49]) soit en silicium (tels que les céramiques [50], les boues d'épuration, les sédiments de dragage, des déchets issus de l'agriculture [51–56] et les déchets de verre [57–66]) ont été étudiés comme fines en substitution au ciment lors de la formulation de matériaux cimentaires. Quel que soit leur nature chimique, leur incorporation peut nécessiter des traitements préalables (nettoyage et/ou calcination) et ne doit pas dépasser certains taux (fonction de la nature du déchet) afin de maintenir des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour les déchets riches en calcium, l'effet filler (inerte et similaire à celui d'une addition de fines de calcaire) est présent mais une participation au processus et/ou à la formation de nouveaux hydrates a également été notée. Dans le cas des déchets riches en silicium (hors verre), un effet pouzzolanique, dû à la teneur élevée en SiO_2 , a pu être observé mais seulement après calcination.

L'étude de l'addition de déchets issus de produits en verre, a quant à elle, fait l'objet de nombreuses études et analyses depuis le début des années 2000. Même s'ils sont susceptibles d'être recyclés « indéfiniment », leur production dépasse les capacités de recyclage classique (refonte). A titre d'exemple, en 2020 en France, 600 000 tonnes de déchets de verre n'ont pas été recyclés. Dans un premier temps, leur incorporation avait été envisagée sous forme de granulats, du fait de l'excellente dureté du verre, permettant également une possibilité de préservation des ressources naturelles ainsi qu'un bel effet esthétique. Malheureusement, une réaction alcali-silice se produit provoquant le

gonflement du béton et impactant les résistances négativement. Cependant, il a été démontré que le remplacement du sable et des graviers naturels par leur équivalent en verre recyclé peut être envisagé à hauteur de, respectivement, 20-30% et 10-20% pour le sable et les graviers pour des bétons autoplaçants par exemple. Les études les plus récentes se sont alors concentrées sur l'utilisation de verre recyclé comme substituant pour le ciment. Il s'agit dans ce cas de verre finement broyé ($\leq 300\mu\text{m}$) qui présente une activité pouzzolanique, augmentant avec la diminution de la taille des particules, et annule le gonflement produit par la réaction alcali-silice, permettant ainsi d'augmenter la résistance en compression des mortiers formulés, comme le montre la Figure suivante.

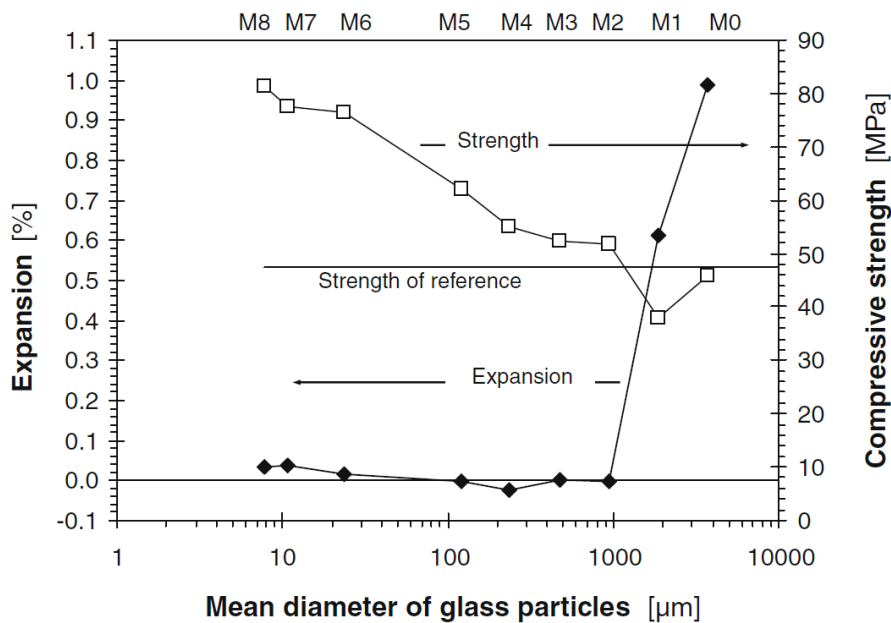


Figure 1.8 : Influence de la taille des particules de verre sur le gonflement et la résistance des mortiers contenant 20% de différentes granulométries de verre (traitement : 78 semaines-60°C-100% H_r) [67].

L'utilisation de fines de verre conduit également à la réduction du gonflement des mortiers, habituellement engendrée par la présence de particules de verre de taille plus importantes (équivalentes à celles d'un sable ou de graviers) tout en améliorant les propriétés mécaniques (Figure 1.9). Elles agissent comme un vaccin contre la réaction alcali-silice des granulats de verre. D'autres propriétés, comme la résistance aux attaques acides, aux attaques sulfatiques, au gel-dégel et les propriétés résiduelles après exposition à haute température peuvent être améliorées alors que la perméabilité, la conductivité thermique et la résistance à la carbonatation peuvent diminuer. Il convient donc de faire une sélection appropriée des déchets de verre, en prenant en compte leur composition chimique (i.e. couleur), leur potentielle contamination, leur granulométrie, leur morphologie et la quantité à utiliser pour ne conserver que les avantages de ce type de substitution.

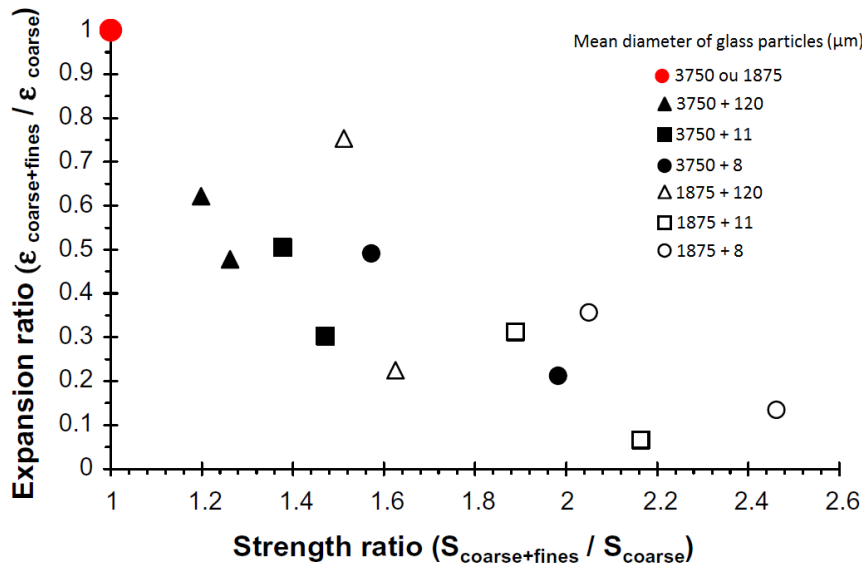


Figure 1.9 : Effet des particules fines de verre sur le gonflement et la résistance des mortiers contenant 20% d'agrégats de verre [67].

Bien que les pistes de réduction de l'impact environnemental des constructions « béton » dans les procédés de production et fabrication soient nombreuses, elles n'offrent pas toutes des solutions satisfaisantes soit sur le plan des propriétés mécaniques soit sur le plan environnemental. C'est pour cela qu'une autre piste a été envisagée : le remplacement total du ciment ou le développement de nouveaux liants.

I.3 Production de nouveaux matériaux par alcali-activation

Le développement de nouveaux liants a débuté dans les années 1930 après la mise en évidence du durcissement des laitiers en présence de potasse sèche [68]. En 1940, A.O. Purdon [69] a réalisé la première étude de laboratoire à grande échelle sur des ciments fabriqués à partir de laitiers et de soude, en absence de clinker Portland. Ce liant alcali-activé, constitué de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et des aluminates hydratés après dissolution de la silice et de l'alumine, possède une résistance à la compression similaire à celle obtenue avec du ciment Portland. En 1957, V. Glukhovskiy [70] a développé les premiers matériaux liants sans calcium à partir du mélange d'argiles et de solutions de métaux alcalins. Suite à ses premières approches, de nombreux types de matériaux ont été testés comme les laitiers de haut fourneau, les argiles, les alumino-silicates, les roches et les cendres. Il a fallu attendre les années 80 pour que J. Davidovits [71] propose des liants, appelés géopolymères en raison de leur structure polymérique, obtenus à partir de mélanges de métakaolin, de calcaire, de dolomite et d'alcalins. A partir des années 90, la recherche sur ces nouveaux types de liants a connu une croissance exponentielle comme le montre la Figure suivante.

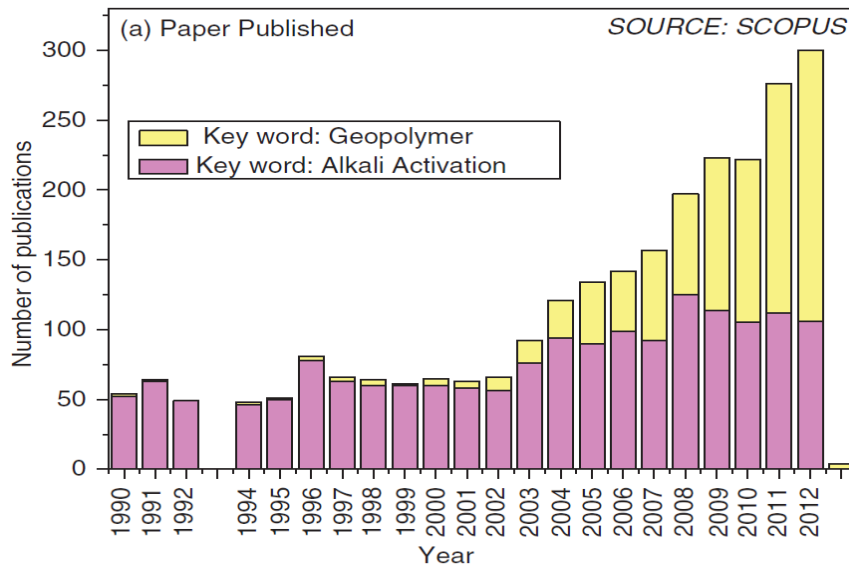


Figure 1.10 : Articles publiés sur les ciments alcalins entre 1990 et 2012. Source Scopus, mots clés : alcali-activation, géopolymères [72].

Depuis plusieurs livres [73–77] et revues [72,78–81] ont été publiés. Le point commun de toutes ces recherches est la réaction de diverses matières premières et/ou de déchets industriels, appelés précurseurs, avec des réactifs alcalins nommés activateurs [82–98]. Les précurseurs sont généralement des phases vitreuses aluminosilicatées contenant ou non du calcium. Les activateurs peuvent être des alcalins simples ou combinés incluant des silicates de sodium (Na_2SiO_3) ou de potassium (K_2SiO_3), des hydroxydes de sodium (NaOH /soude) ou de potassium (KOH /potasse), des carbonates de sodium (Na_2CO_3) ou de potassium (K_2CO_3) et des aluminates de sodium ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$). J. S. J. van Deventer et al. [99] ont proposé un schéma simplifié (Figure 1.11) regroupant les éléments chimiques présents dans les matériaux obtenus par alcali-activation et dans les matériaux cimentaires qui permet de les classer en fonction des quantités de calcium et d'aluminium. Il prend également en compte les concentrations en sodium et/ou potassium (plus le niveau de gris est foncé plus la concentration en élément est élevée). Le terme Matériau Alcali-Activé (MAA) est un terme générique concernant tout liant issu de la réaction entre un précurseur solide et un sel alcalin (solide ou dissout) qui permet d'élever le pH du mélange réactionnel et accélérer la dissolution du précurseur solide. Les polymères inorganiques sont un sous-ensemble des MAA, défini par la présence d'un réseau de silicate désordonné comme phase liante primaire, dont le rapport $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ est plus élevé que ce qui est observé dans le cas de la chimie des ciments Portland classiques. Les géopolymères sont un autre sous-ensemble des polymères inorganiques dans lequel la phase liante est exclusivement aluminosilicatée et fortement coordonnée.

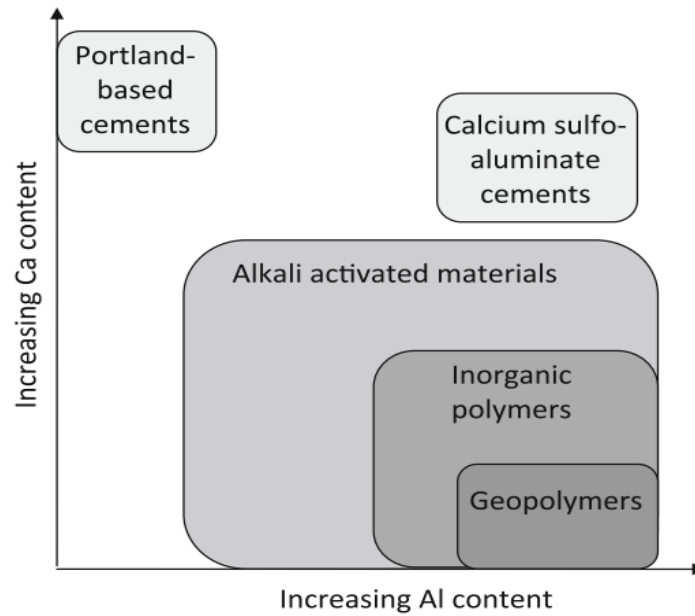


Figure 1.11 : Classification de différents sous-ensembles de matériaux alcali-activés, en comparaison avec la chimie des ciments Portland et les ciments sulfo-alumineux [99].

En fonction de la composition chimique des précurseurs, notamment de leur teneur en calcium, l'assemblage des phases du matériau final (Figure 1.12) et les mécanismes réactionnels mis en jeu sont différents (Figure 1.13).

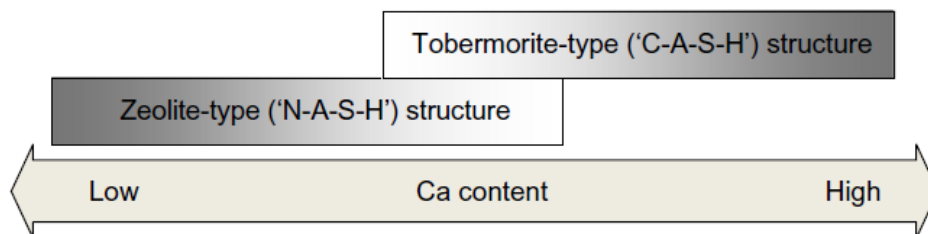


Figure 1.12 : Types de gel présents dans les systèmes de liants activés par les alcalis en fonction de la teneur en calcium [77].

Quel que soit le processus réactionnel et la teneur en calcium, la première étape consiste en une série de dissolution pouvant libérer l'aluminium, le silicium et le calcium (si présent) dans la solution (i.e. l'activateur pouvant également être riche en silicium, cas des silicates). Par la suite, ces espèces réagissent pour former un assemblage de produits liants dépendant de la composition chimique du précurseur et de l'activateur et des conditions de durcissement. Les structures formées peuvent posséder différents degrés de cristallinité : réseau de type zéolitique, hydroxydes à doubles couches (= polymère inorganique ?) ou des gels contenant des chaînes caractéristiques de silicates hydratés contenant du calcium/aluminium (C-A-S-H) et/ou du sodium/aluminium (N-A-S-H). L'évolution des produits de la réaction conduisent ensuite à la formation d'un matériau durci présentant une microstructure et des résistances mécaniques spécifiques.

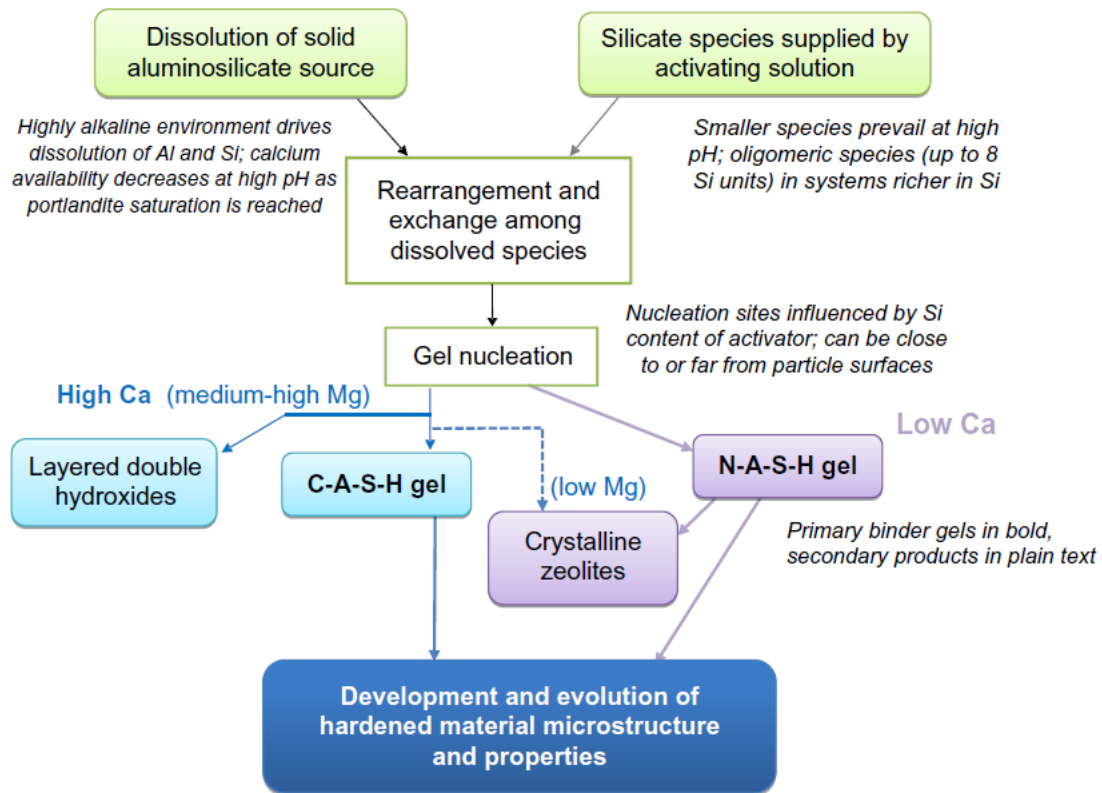


Figure 1.13: Schéma montrant le processus et les produits de réaction de l'activation alcaline dans différentes conditions et à différentes compositions [77].

Le domaine de l'alcali-activation est donc un domaine très vaste compte tenu du grand nombre de précurseurs (généralement tous ceux déjà utilisés lors de la substitution du ciment, § I.2.4), du nombre de combinaisons possibles (mélanges avec un ou plusieurs précurseurs) et du nombre d'activateurs (simples ou mélangés). Nous allons maintenant aborder les caractéristiques principales (nature des précurseurs, processus réactionnel, composition des liants obtenus et propriétés mécaniques) des différentes classes de matériaux alcali-activés en fonction de leur teneur en calcium (selon la Figure 1.11).

I.3.1. Géopolymères et polymères inorganiques

Les géopolymères et polymères inorganiques sont des liants dont les précurseurs contiennent principalement de l'aluminium et du silicium (systèmes $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) et dont la teneur en CaO est faible ($\leq 33\%$) [72,73,77,79], comme les cendres volantes de type F [97,100–103], certaines argiles [104], le métakaolin/kaolin [105–107] pouvant être additionné d'autres précurseurs riches en calcium [108,109] ou riches en silicium tels que des déchets de verre [110,111]. Ces derniers peuvent également être utilisés seuls [88,89,112].

Bien que les variétés de géopolymères soient nombreuses, le processus réactionnel semble être similaire et a été décrit par Glukhovskiy [70]. Il se déroule en trois grandes étapes (Figure 1.14) : destruction (rupture liaisons Si-O-Si), coagulation-condensation (accumulation d'espèces ioniques

favorisant le contact entre les produits désagrégés et amorce de la polycondensation), condensation-cristallisation (précipitation/polymérisation favorisée par la présence de particules dans la phase solide initiale).

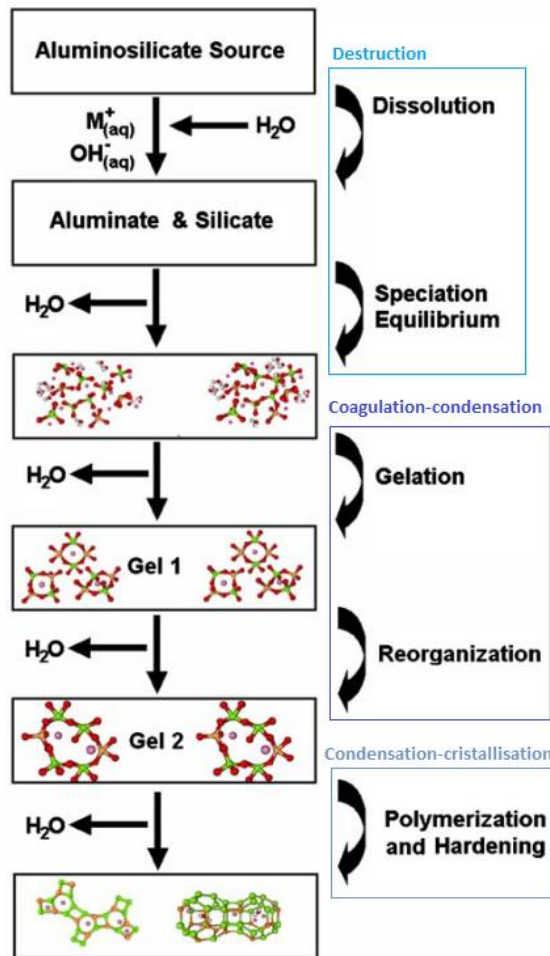


Figure 1.14 : Modèle conceptuel de géopolymérisation [113].

Pour ces types de liants, les conditions d'activation sont généralement agressives (milieu fortement alcalin et températures de durcissement généralement supérieures à 40°C et pouvant aller jusqu'à 100 °C) pour pouvoir démarrer le processus réactionnel. De plus, la structure finale du gel varie avec la présence ou non de silice soluble dans l'activateur, avec le degré d'avancement de la réaction et la température de durcissement.

Malgré ces différences, le principal produit de la réaction est organisé en réseau inorganique tridimensionnel ou gel N-A-S-H (Figure 1.15) [75,76,113–115] pouvant incorporer des phases cristallines provenant des précurseurs qui n'auraient pas réagi [101,103,104,108,109]. Ce gel peut également être défini comme de type zéolite mais sa structure est amorphe [105,106,116].

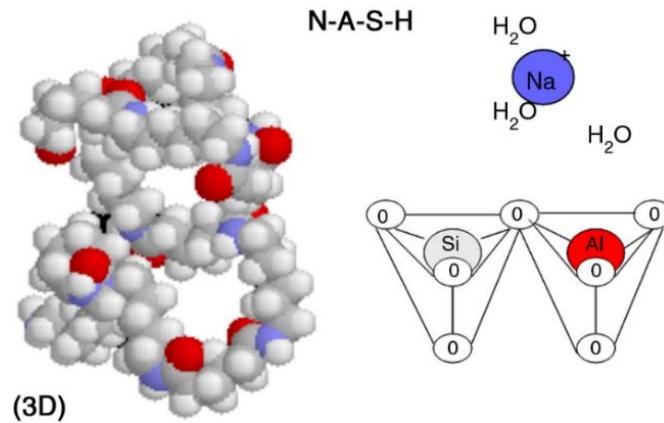


Figure 1.15 : Projection en plan de la vue tridimensionnelle d'une structure de gel N-A-S-H [72].

Dans le cas où un des précurseurs contient suffisamment de calcium réactif [111], le gel peut également contenir du gel de type C-A-S-H et donc former un gel plus complexe de type (N, C)-A-S-H (représenté en Figure 1.16).

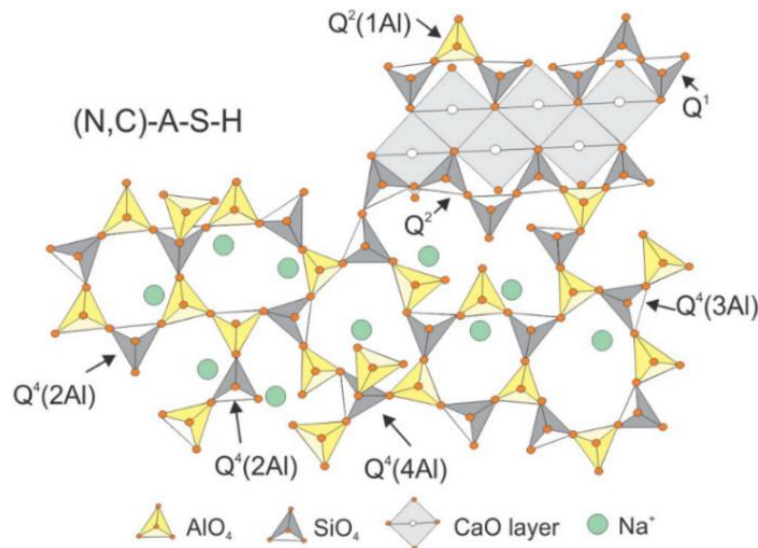


Figure 1.16 : Modèle structurel simple bidimensionnel pour un gel (N, C)-A-S-H proposé par Burciaga-Diaz [111].

Un facteur déterminant dans la composition chimique du gel polymérique obtenu est la teneur en silice et alumine réactives [101] car le silicium et l'aluminium sont les composants principaux du squelette structurel des produits issus de la réaction de géopolymérisation. Cyr and al. [88] ont proposé une représentation des compositions chimiques de différents précurseurs et des géopolymères obtenus en fonction de la teneur en différents oxydes comparativement aux hydrates des matériaux cimentaires (Figure 1.17). Le rapport Ca/Si des géopolymères obtenus à partir du mélange de métakaolin-silicate de sodium est moindre que celui obtenu à partir du mélange verre-NaOH ou KOH mais proche de celui obtenu pour des mélanges obtenus à partir de cendres volantes de classe F car elles peuvent contenir quelques pourcents de calcium et donc conduire à la formation de très faibles quantités de C-S-H pouvant coexister avec le gel de type N-A-S-H [117].

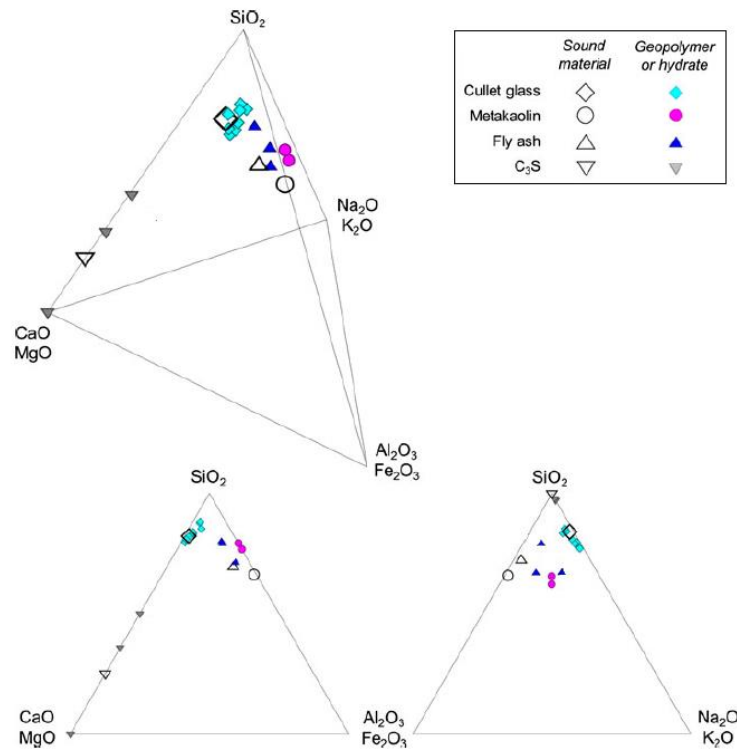


Figure 1.17 : Composition chimique de précurseurs n'ayant pas réagi (verre, métakaolin, cendres volantes et C₃S) par rapport aux compositions des géopolymères et des phases de calcium hydratées [88].

Le gel formé est le constituant qui confère aux matériaux leurs propriétés mécaniques [114]. Lui-même est fonction de nombreux paramètres tels que la nature des précurseurs et des activateurs, de la concentration de la solution d'activation, des paramètres de formulation et de cure. Avec des paramètres optimisés, les géopolymères peuvent présenter des résistances mécaniques équivalentes voire supérieures à celles obtenues avec dans un matériau à base de ciment Portland.

Dans le cas où des cendres volantes sont utilisées comme précurseur, la résistance à la compression à 28 jours de mortiers est généralement comprise entre 45-50MPa quel que soit le type de cendre et le rapport solution/cendre volante (avec comme activateur une solution de NaOH à 8mol.L⁻¹ et une cure à 85°C pendant 20h) mais peut monter jusqu'à 70MPa lorsque la finesse du précurseur est augmentée [100]. Si la solution d'activation est modifiée (ajout de silicate de sodium) des résistances de 75MPa peuvent être atteintes à seulement 7 jours (rapport solution/cendre volante de 0,4, cure à 60°C pendant 24h) [102]. Ce gain de résistance est expliqué par l'apport de silice réactive supplémentaire, via la solution de silicate de sodium, qui entraîne une formation plus importante de gel [118].

Lorsque du kaolin est utilisé comme précurseur, les résistances en compression sur des pâtes sont bien moindres, généralement inférieures à 6MPa, même après 180 jours [105], que celles obtenues avec des cendres volantes. Ceci est dû à la faible et lente réactivité du précurseur en milieu alcalin

qui ne permet pas de fournir suffisamment d'ions dissous pour entamer une réorganisation et une polycondensation conduisant à la production des produits hydratés (i.e. gel polymérique). La transformation du kaolin à métakaolin par calcination à haute température (750°C) améliore significativement la réactivité. Ainsi, lorsque le métakaolin est activé par une solution de silicate de sodium additionnée de soude, les mortiers obtenus peuvent alors atteindre des résistances en compression comprises entre 17,5 et 58,3MPa à 28 jours (en fonction des paramètres de formulation et une cure à 20°C) comme le montre la Figure suivante.

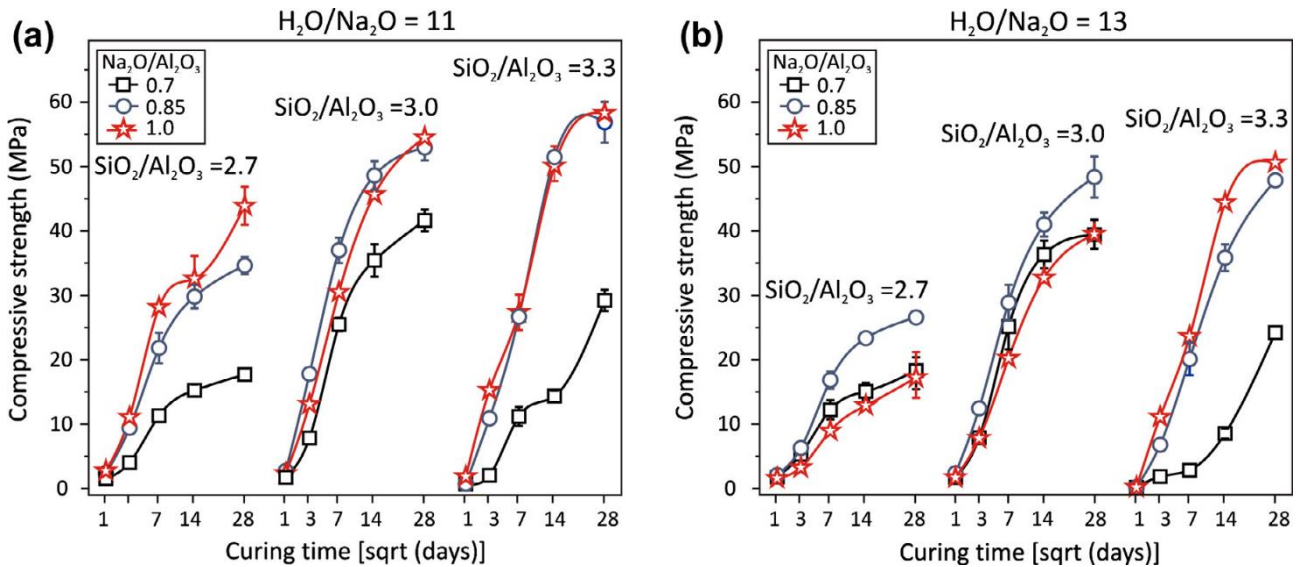


Figure 1.18 : Effet des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur la résistance à la compression des mortiers avec un rapport agrégats/liant de 3/1 pour un rapport (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$ et (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13$ [107].

Quels que soit les paramètres de formulation, des résistances à la compression satisfaisantes commencent à être observées à partir de 7 jours (>10MPa) et continuent d'augmenter avec le temps indiquant la continuité d'une progression dans le processus de géopolymérisation. L'augmentation des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduit à une augmentation des résistances mécaniques alors que l'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ produit l'effet inverse (effet pouvant être considéré comme similaire à celui observé dans les matériaux cimentaires, i.e. l'augmentation du rapport eau/ciment entraîne une diminution des résistances). Il en résulte que la composition chimique de l'activateur joue un rôle prépondérant sur la densification du gel géopolymère (formation de plus de liaisons Si-O-Si qui sont plus fortes que les liaisons Si-O-Al et Al-O-Al) [119–121]. Afin de diminuer l'impact environnemental de la calcination du kaolin (à 750°C), le métakaolin peut être substitué par d'autres composés tels que la calcite et les déchets de verre. Ils permettent d'améliorer les résistances mais seulement pour des taux assez bas (20% calcite et entre 12,5 et 30% de verre en fonction de la provenance du verre). Dans le cas de la calcite, un ajout excessif entraîne une diminution de la

quantité de gel formé [108]. Celle-ci peut également présenter un effet filler [109], comme dans les matériaux cimentaires.

Un dernier précurseur, à faible teneur en CaO et à faible impact environnemental, a montré des propriétés intéressantes en vue de la formulation de géopolymères. Il s'agit du verre provenant du recyclage de différentes sources telles que le verre de bouteille, le verre de vitrages et le verre d'ampoules. Leur activation ne nécessite aucune solution de silicate de sodium, le verre contenant déjà une grande quantité de silice réactive. En fonction des paramètres de formulation (finesse du précurseur, nature solution d'activation et conditions de cure), des résistances en compression comprises entre 1 et 56MPa à 28 jours peuvent être atteintes pour des mortiers à base de verre provenant de bouteilles en verre vert. Il a été montré que plus la finesse des particules augmentait plus les résistances en compression augmentaient quel que soit l'activateur et les conditions de cure. La meilleure résistance en compression ($60,2 \pm 2,14$ MPa) a été obtenue pour un mortier géopolymère formulé à base de poudre de verre (surface spécifique de $4170 \text{ cm}^2/\text{g}$), activé avec du KOH à 5 mol.L^{-1} , avec un rapport solution alcaline/verre de 0,5 et après une cure à 40°C pendant 56 jours. L'effet de la température et de la durée de cure est, quant à lui, moins linéaire que la finesse des particules comme le montre la Figure 1.19. Un optimum de température a pu être mis en évidence, il se situe à 40°C . En dessous de cette température, il est possible que les particules de verre ne soient pas suffisamment attaquées malgré les concentrations élevées des solutions d'activation.

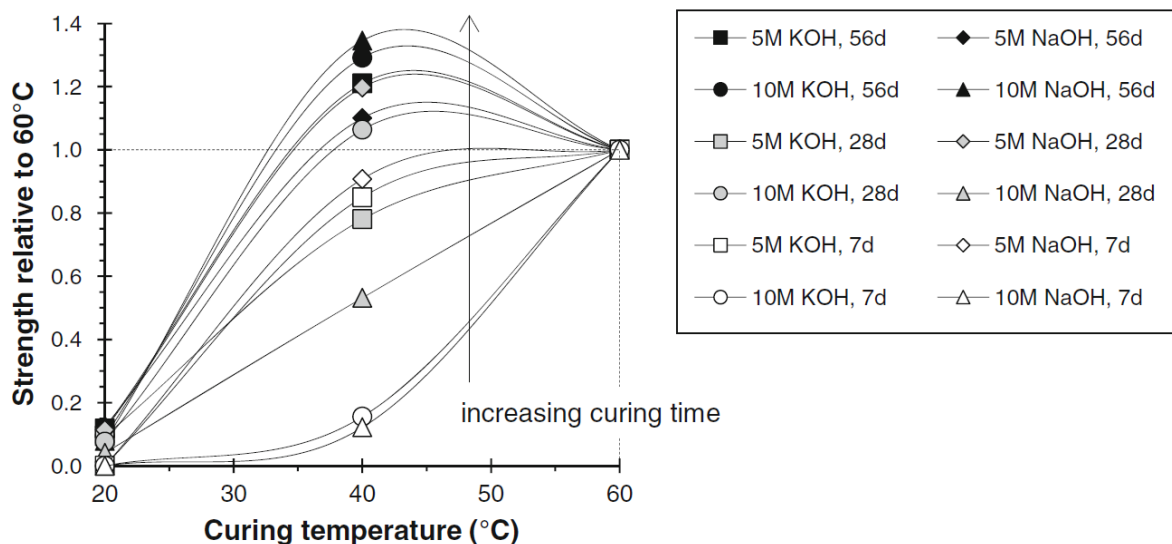


Figure 1.19 : Effet de la température de cure sur la résistance à la compression, par rapport à la résistance à la compression obtenue à 60°C , des mortiers formulés avec une finesse de 4017 g/cm^2 et une solution d'activation de NaOH ou KOH à 5 ou 10 mol.L^{-1} pour des échéances de 7, 28 et 56 jours [88].

Dans ces conditions, les produits formés pourraient être un gel géopolymère ou des hydrates de type C-S-H résultant de la présence de CaO dans le verre [112]. Pour des températures de cure supérieures à 40°C , il est possible que la réaction du verre soit accélérée. Une couche de produit de la réaction

serait alors rapidement générée autour du grain de verre empêchant ainsi la poursuite de la réaction [122]. Si la solution d'activation est modifiée (ajout de carbonate de sodium ou de silicate de sodium dans lesquelles du verre peut ou non être préalablement dissout) et la température de cure augmentée (85°C), la nature du gel obtenue est modifiée et intègre également des gels de type C-A-S-H [123,124]. La provenance du déchet de verre activé joue également un rôle important quant aux résistances mécaniques pouvant être atteintes. Bien que les compositions des verres provenant de bouteilles, de vitrages et d'ampoules soient très similaires, leurs résistances à la compression après activation par une solution de NaOH à 4mol.L⁻¹ sont très différentes et peuvent varier du simple au double (Figure 1.20).

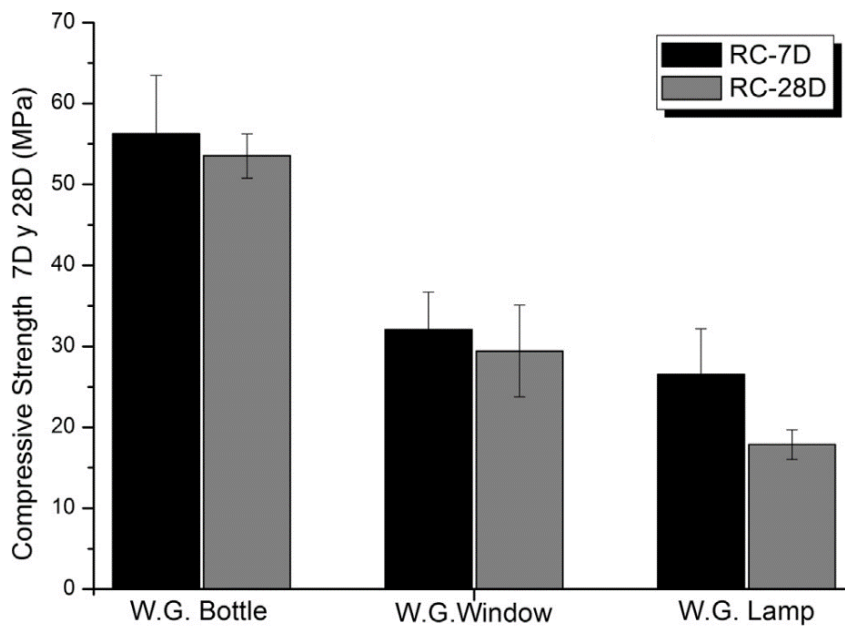


Figure 1.20 : Résistances à la compression de pâtes de géopolymères en fonction de la provenance des déchets de verre (WG) [112].

Les plus fortes résistances sont obtenues avec le précurseur provenant des bouteilles de verre. Celui-ci présente en fait un meilleur taux de dissolution/solubilisation et donc une plus grande réactivité que les autres types de verre. La solubilité du verre est liée à la proportion d'ions Na⁺ et Ca²⁺ (ions modificateurs de réseau qui peuvent provoquer une distorsion plus importante du réseau structural et ainsi augmenter le degré d'amorphisme du verre [125]). Une diminution de la résistance, compte tenu de l'écart-type, est observée entre 7 et 28 jours quel que soit la provenance du verre. Elle pourrait être attribuée à des changements de phase au cours du vieillissement et/ou à du retrait et de la fissuration [88]. La durabilité de mortiers à base de poudre de verre a également été étudiée [88,89], celle-ci est affectée par l'eau (probablement à cause du manque d'aluminium dans le gel polymérique) mais ils présentent de bonnes résistances aux attaques acides et sulfatiques.

I.3.2 Les autres matériaux alcali-activés

Les autres MAA sont, quant à eux, des liants dans lesquels les précurseurs sont modérément ou très riches en CaO (> 35%), comme les Laitiers de Haut Fourneau (LHF) et les granulés de laitiers de haut fourneaux (GLHF). Ils contiennent également du SiO₂ (25–35%), du MgO (5–10%) et de l'Al₂O₃ (5–15%) [72,77,79] et sont constitués à 90-95% de phase vitreuse (silicate de calcium dépolymérisé) et d'un mélange de phases cristallines minoritaires (gehlénite (2CaO.Al₂O₃.SiO₂) et akermanite (2CaO.MgO. 2SiO₂), cristaux de la famille de la méllilite) [74]. Ils peuvent être associés à d'autres matériaux à teneur variable en CaO comme les cendres volantes [86,126–129], le métakaolin [130,131], le verre recyclé [84,132,133], un mélange de cendres volantes et de verre [134] (matières à faibles teneur en CaO), le calcaire (matière à haute teneur en CaO) [135–137] ainsi que des mélanges de cendres volantes et de calcaire [138–140].

Dans ce type de liants, le processus réactionnel comporte seulement deux étapes : la dissolution des particules solides au contact de la solution alcaline et la condensation/polycondensation des phases créées. Un exemple de processus, dans un laitier de haut fourneau alcali-activé, a été proposé par Fernández-Jiménez et al. [116] sur la base du modèle proposé par Glasser en 1990 [141]. Il est présenté dans la Figure suivante.

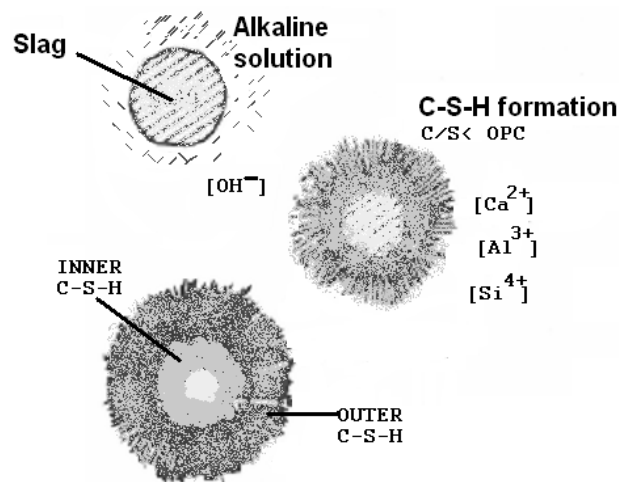


Figure 1.21: Modèle théorique du mécanisme réactionnel dans un laitier alcali-activé sur la base du modèle de Glasser [142].

Les conditions d'activation sont, pour ce type de liant, relativement modérées par rapport à celles utilisées pour la production de géopolymères [74,143,144]. Par contre la structuration des gels, comme pour les géopolymères, varie en fonction du type et de la concentration de l'activateur, de la composition du précurseur et des conditions de cure. Dans les MAA, le principal produit de la réaction est un gel de type C-S-H, similaire à ceux obtenus lors de l'hydratation d'un ciment Portland, dont la composition et la structure varient avec la teneur d'aluminium incorporée dans le réseau (de gel C-S-

H à gel C-A-S-H lorsque le rapport molaire Ca/Si est inférieur à 1–1,2) comme l’illustre la Figure 1.22.

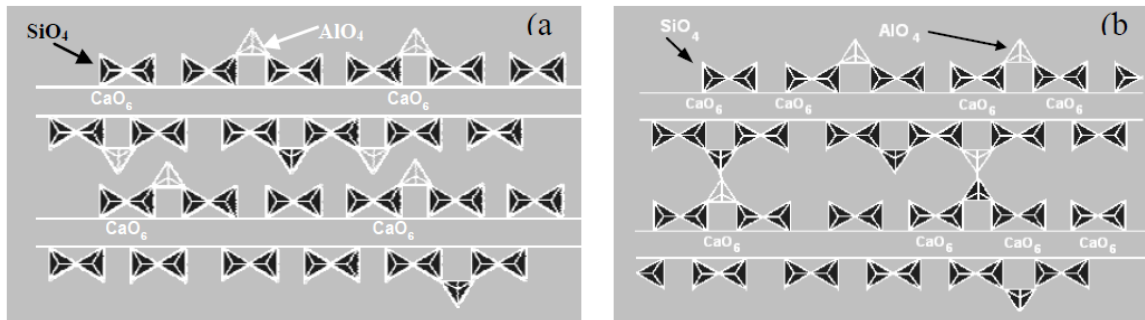


Figure 1.22: Modèle structurel d'un gel C S H contenant de l'Al : (a) chaînes linéaires de gel C-A-S-H [145] ; (b) chaînes linéaires avec réticulation occasionnelle, formant des plans gel C-A-S-H [142].

Grace à une modélisation thermodynamique (logiciel de minimisation d'énergie Gibbs GEM-Selektor [146–148]) Myers and al. [149] ont pu proposer un diagramme de composition chimique de matériaux alcali-activés (laitier activé par du NaOH et du Na₂SiO₃) en fonction de la teneur en différents oxydes (Figure 1.23) et comparativement à certaines phases hydratées obtenues avec du ciment Portland.

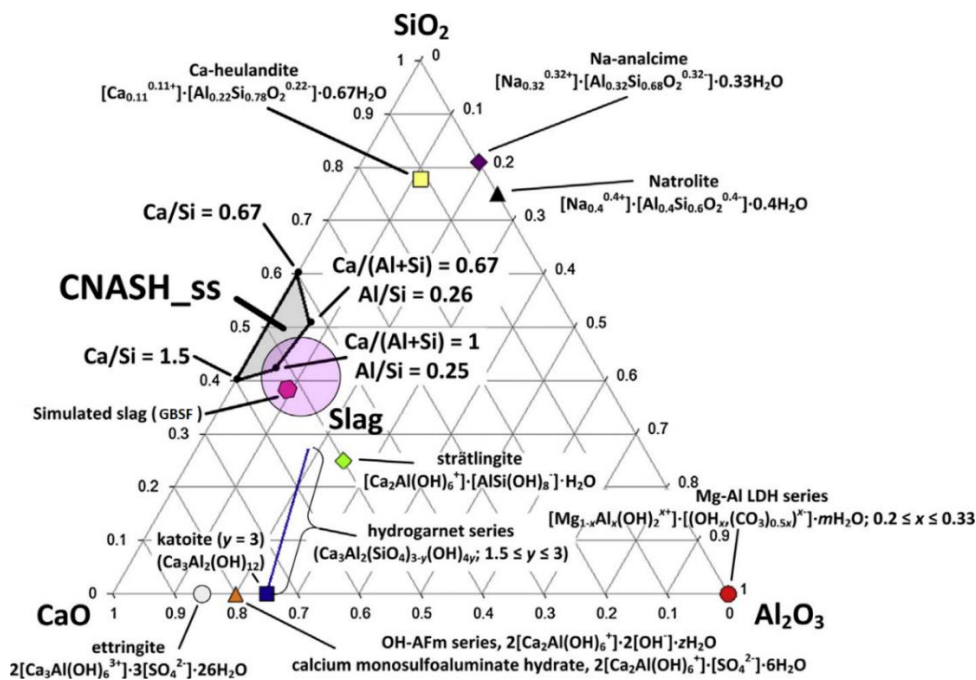


Figure 1.23: Projection de la composition chimique de certains produits de réaction dans des laitiers alcali-activés : hexagone rose = composition du laitier simulée, plage grisée = modèle thermodynamique pour le gel C-(N-)A-S-H, cercle rose = plage composition des laitiers [149].

Le diagramme de phase est conforme aux observations expérimentales trouvées dans la littérature : à savoir que les produits de la réaction d’alcali-activation sont généralement composés d’un gel d’alumino-silicate hydraté (C-(N-)A-S-H) et d’hydroxydes doubles en couches contenant du magnésium et de l’aluminium intercalé avec des ions OH⁻ du fait de la présence de quantités d’oxyde de magnésium et d’oxyde d’aluminium non négligeables dans les laitiers. Il faut également noter

qu'un certain nombre de produits secondaires peuvent également se former. Ils sont fonction de la concentration de l'activateur, de la composition et de la structure du laitier mais également des conditions de cure, par exemple de l'hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [143,144,150], de la calcite [151], de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) [150], de la strätlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et des zéolithes [152].

Comme dans le cas des géopolymères, les propriétés des laitiers activés sont fonction de nombreux paramètres tels que la nature du laitier et des activateurs ainsi que sa concentration, les paramètres de formulation et les conditions de cure. Lorsque du laitier est activé avec du Na_2SiO_3 , ses résistances mécaniques peuvent être excellentes voire même dépasser celle des matériaux obtenus avec un ciment Portland. Dans le cas où des laitiers sont utilisés comme seul précurseur, la résistance à la compression à 28 jours de mortiers est se situe généralement aux alentours d'une soixantaine de MPa (cure à température ambiante et humidité relative élevée). Lorsqu'un chauffage complémentaire est réalisé (48 heures à 80°C), les résistances peuvent aller jusqu'à une centaine de MPa (Figure 1.24) avec une solution d'activation constituée soit de NaOH soit d'un mélange NaOH et solution de silicate de sodium.

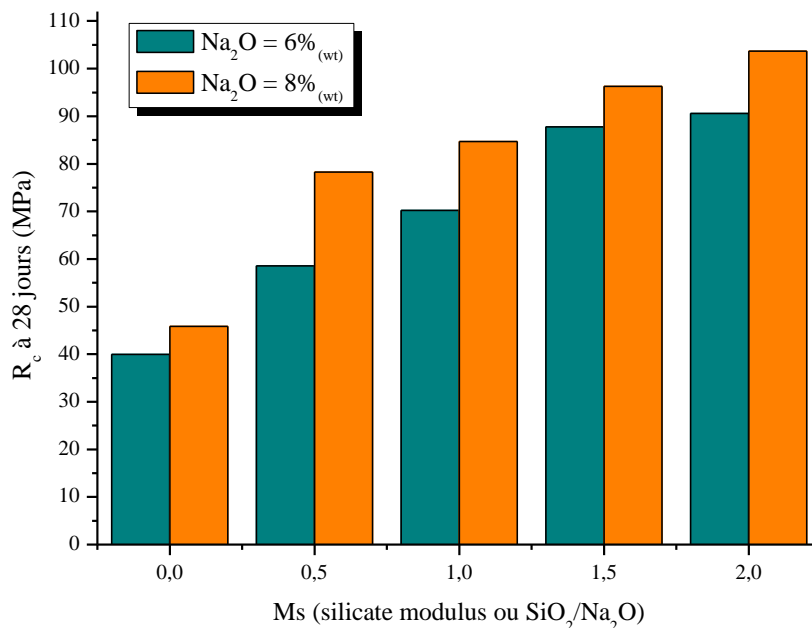


Figure 1.24: Résistance à la compression, à 28 jours, de mortiers de MAA à base de LHF (activateur : NaOH et solution silicate de sodium ; rapport laitier/sable = 2,25 ; rapport eau/laitier = 0,47 ; cure : 20°C et $\text{Hr} > 90\%$ pendant 24h puis 80°C pendant 48h) en fonction du module de silicate (Ms), datas issues des travaux de Shi and al. [153].

De plus, l'augmentation du pourcentage de Na_2O et/ou de la teneur en silicate (i.e. Ms) entraîne une augmentation des résistances mécaniques [153]. Lorsque la composition chimique (absence de silice dans l'activateur) et la forme (solution ou poudre de silicate de sodium) de la solution d'activation est modifiée les résistances en compression chutent en dessous des 40MPa [150,154]. Ces pertes de résistances peuvent s'expliquer par le manque de silice et/ou la réduction du niveau de dissolution de

celle-ci par des activateurs en poudre. Par contre, les silicates solubles, présents dans les solutions de silicate de sodium, facilitent la formation de plus grandes quantités de gel C-S-H à faible rapport Ca/Si [154] qui présentent une plus grande stabilité chimique et mécanique [155].

Des études ont également porté sur l'activation de laitiers additionnés/substitués par un ou plusieurs autres précurseurs (i.e. mélanges binaires ou ternaires) afin de préparer des MAA à teneur en CaO intermédiaires. Etant donné le grand nombre de possibilités, nous allons présenter seulement quelques études réalisées sur des mélanges binaires, notamment celles où du calcaire ou du verre sont utilisés. Dans le cas où du calcaire est utilisé en substitution au laitier [135–137], les propriétés mécaniques sont améliorées avec des taux de substitution de 25-30%, au-delà l'effet s'inverse. Cette tendance est notée quel que soit la composition de l'activateur (silicate de sodium ou carbonate de sodium) comme le montre la Figure 1.25.

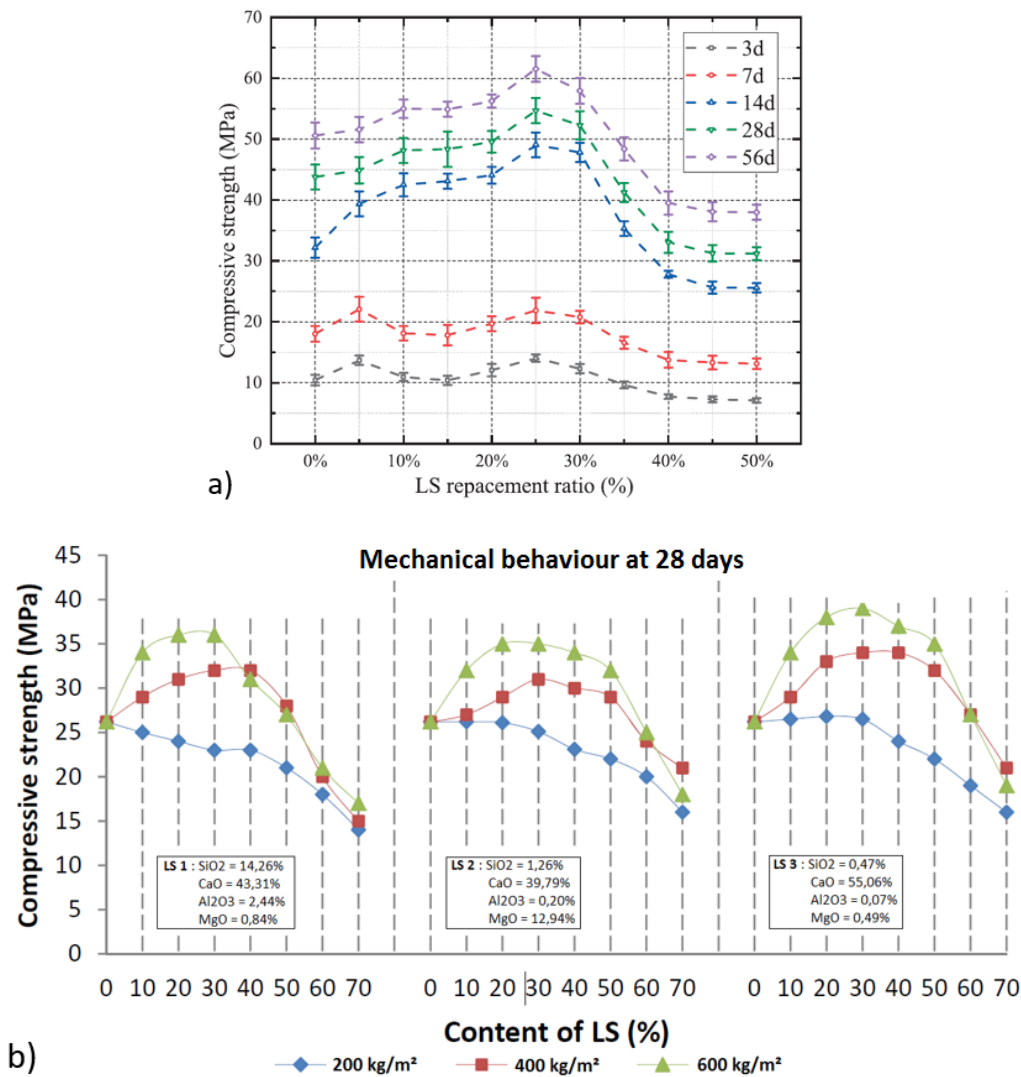


Figure 1.25: Résistance à la compression de MAA à base de laitier et de calcaire en fonction de la teneur en calcaire : a) activateur : NaOH et solution silicate de sodium (mortiers avec Ms activateur = 1,2 et rapport eau/liant=0,40) et b) activateur : carbonate de sodium (pâtes avec 10g Na₂CO₃ pour 100g de précurseur) [135,137].

Ces évolutions peuvent être expliquées, dans le cas de l'amélioration des résistances, par l'accélération/intensification du processus réactionnel et dans le cas de la diminution des résistances par un effet de dilution [136]. En effet, le calcaire agit principalement comme une addition minérale (comme lorsqu'il est utilisé dans les matériaux cimentaires) puisque les phases principalement développées dans ces MAA sont des gels de C-S-H ou C-(A)-S-H incorporant de la calcite, de la gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et des silicates de calcite sodique ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$) lorsque l'activateur est du carbonate de sodium [135] et des gels C-S-H avec éventuellement une petite quantité de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) lorsque l'activateur est du silicate de sodium [137]. Il est également notable que lorsque la teneur en calcite et la finesse du calcaire augmentent, une amélioration des résistances à la compression est également observable (Figure 1.25 b)). En effet l'augmentation de la surface spécifique du calcaire permet d'augmenter le nombre de sites de nucléation disponibles et donc entraîne une accélération du processus réactionnel [135].

L'utilisation de verre, ayant déjà démontré sa grande réactivité en conditions d'alcali-activation [88,89,112] du fait de sa surface spécifique élevée et de sa haute teneur en phases amorphes réactives (teneurs en Si et Ca), a également été étudié dans des MAA contenant des laitiers (soit comme activateur soit comme précurseur). Puertas and al. [132] ont montré l'efficacité du verre dissous dans des solutions de NaOH/Na₂CO₃ (sous agitation à 80°C pendant 6 heures permettant la dissolution partielle du Si dans sa forme monomérique la plus réactive). Il a été montré qu'il donnait à peu près le même effet que le Si des solutions de silicates de sodium. Les comportements de ce type de pâtes, en termes de résistance et de microstructure, sont similaires à celles obtenues avec activateurs plus conventionnels comme les solutions de silicate de sodium : les résistances en compression augmentent dès que du verre est ajouté à la solution de NaOH/Na₂CO₃ (Figure 1.26).

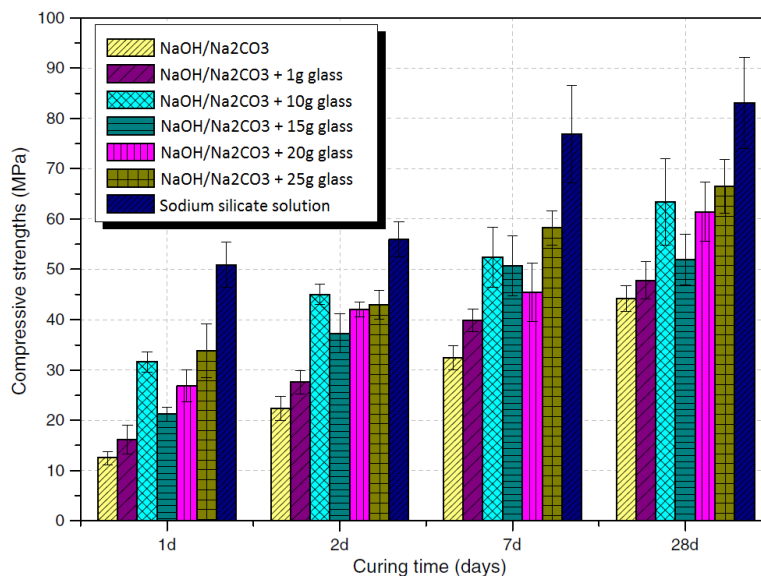


Figure 1.26: Résistance à la compression de pâtes de MAA à base de laitier avec différents activateurs entre 1 et 28 jours [132].

Microstructurellement, les pâtes activées avec une solution NaOH/Na₂CO₃ additionné de 25g de verre, présentent des gels de C-A-S-H ressemblant à ceux obtenus dans des pâtes formulées avec une solution de silicate de sodium en termes de structure et de composition (Figure 1.27).

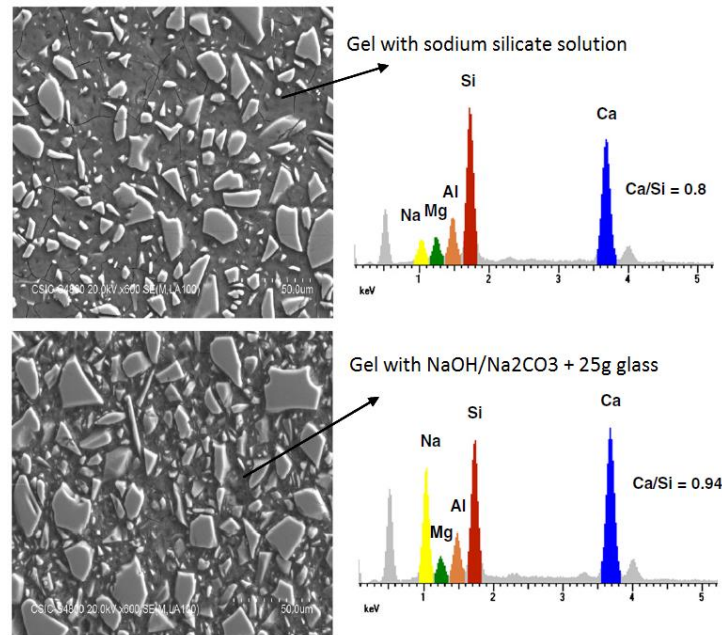


Figure 1.27: Microstructure (en contraste chimique) et analyse chimique (en dispersion d'énergie des rayons X) de pâtes alcali-activées avec une solution de silicate de sodium et une solution de NaOH/Na₂CO₃ additionnée de 25g de verre [132].

Les rapports liquide/solide (respectivement de 0,40 et 0,44) ainsi que SiO₂/Na₂O (respectivement de 0,86 et 1,2) distincts dans ces pâtes expliquent les différences observables dans la structure et la composition des gels et donc dans leurs propriétés mécaniques. Martinez-Lopez and al. [84] se sont, quant à eux, servi du verre comme précurseur (i.e. en substitution au laitier). Ils ont utilisé les plans d'expérience (méthode statistique matricielle i.e. méthode Taguchi [156]) afin de déterminer les paramètres optimaux de formulation de MAA à base de laitiers et de verre. Toutes les pâtes testées ont un rapport massique eau/solide de 0,3. Les paramètres variables sont : la teneur de substitution du laitier par du verre (0, 25, 50, 75 ou 100%), la nature de la solution d'activation (rapport NaOH/NaCO₃ : 1/0, 0/1, 1/1, 2/1, 1/2), le pourcentage en Na₂O (4, 6, 8, 10 ou 12%) et les conditions de cure (20, 40, 60°C ou combinaison 70°C suivi de 12 ou 24h à 20°C). Les résistances en compression obtenues entre 1 et 28 jours sont présentées dans la Figure 1.28.

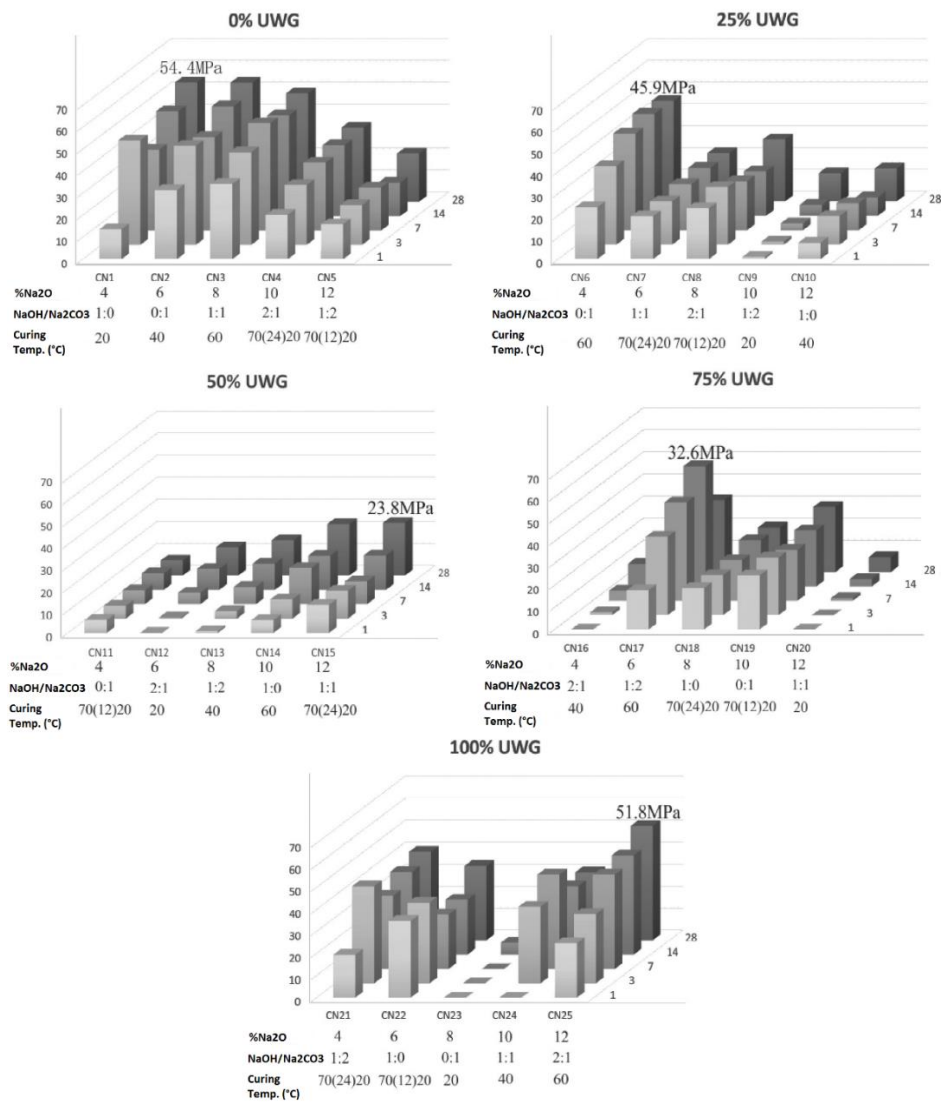


Figure 1.28 : Résistance à la compression de MAA à base de laitier et de verre à entre 1 et 28 jours [84].

Les meilleures résistances en compression sont obtenues pour des pâtes réalisées soit avec 100% de laitier soit avec 100% de verre et elles se situent respectivement à 54,4MPa et 51,8MPa. Différents comportements peuvent être observés en fonction de la teneur en verre :

- Pour de faibles taux de substitution (0 à 25%), l'augmentation du pourcentage de Na₂O entraîne une chute de résistances. En effet, l'excès d'alcalins dans ces pâtes conduit à leur carbonatation qui entraîne une chute de résistance [98],
- Pour des taux de substitution de 50%, les résistances en compression obtenues sont les plus faibles. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre le laitier et le verre en vue de leur dissolution par l'activateur qui se trouve en quantité insuffisante,
- Pour des taux de substitution plus importants (75, 100%), l'augmentation du pourcentage de Na₂O semble plutôt bénéfique sur les résistances. Dans ces cas, le Na₂CO₃ agit comme stabilisateur de pH : si la solution d'activation contient seulement du NaOH, la concentration

en ions OH^- diminue au fur et à mesure que la silice se solubilise, tandis que l'addition de Na_2CO_3 permet de maintenir cette concentration [157].

Suite à ces essais, la méthode statistique qui combine aléatoirement les facteurs et leurs niveaux pour réduire le nombre d'expériences, a permis de prédire une résistance en compression à 28 jours de $69 \pm 4\text{MPa}$, dans les conditions optimisées (laitier seul activé par du Na_2CO_3 seul avec un pourcentage de $\text{Na}_2\text{O}=6\%$ et une température de cure de 60°C). Expérimentalement, les pâtes ont développé une résistance à la compression de 74MPa . Pour les résistances en compression à 180 jours, les conditions optimales changent : verre seul activé par du NaOH seul avec un pourcentage de $\text{Na}_2\text{O}=10\%$ et une température de cure de 60°C). Ceci démontre que la présence de verre est un facteur important dans le développement des résistances mais seulement après 28 jours et donc que la cinétique réactionnelle du laitier et du verre diffère.

I.4 Alkali-activation du calcaire

Malgré l'intérêt croissant pour les matériaux obtenus par activation alcaline, très peu de recherches se sont focalisées sur l'activation alcaline de précurseurs à très haute teneur en calcium présent sous forme de carbonate de calcium (i.e. calcaire) comme précurseur principal alors que celui-ci est un composé souvent utilisé comme addition minérale dans les ciments ou dans les bétons afin de diminuer l'impact environnemental des bétons, d'accroître l'hydratation de la matrice cimentaire, donc d'améliorer la résistance mécanique aux jeunes âges et d'accroître la durabilité du béton [158] grâce à une diminution de la perméabilité. De plus, le calcaire est un minéral encore largement disponible et bien réparti sur le territoire Français (calcaire, dolomie, marne, craie, marbre) comme le montre la Figure 1.29.

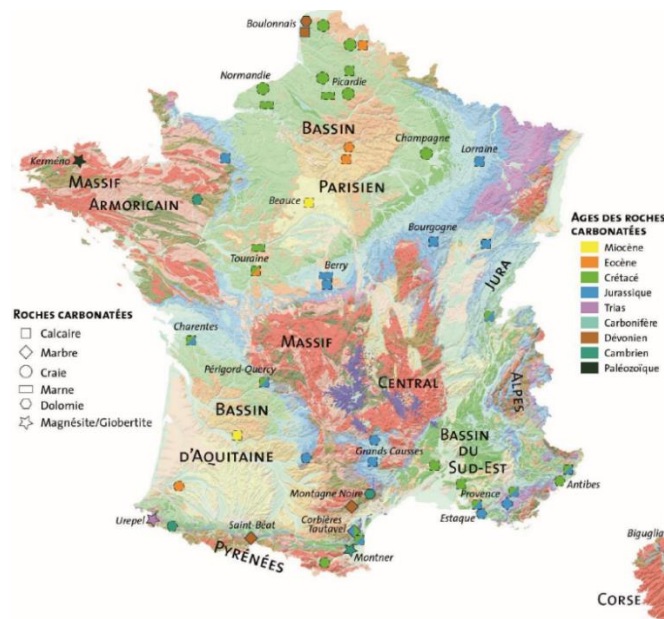


Figure 1.29 : Localisation des gisements potentiels de roches carbonatées [159].

En 2015, la production de calcaires broyés était de 24,3 millions de tonnes (hors granulats et matériaux pour la production de ciment) extraits de 87 carrières et son empreinte carbone est estimée entre 30 et 60kg équivalent CO₂/tonne en fonction de la finesse considérée [160–162]. Tous ces paramètres font que le calcaire peut être considéré comme un précurseur attractif pour la production de liant à faible impact environnemental. Cependant, les études portant sur l’élaboration de liants alcali-activés avec du carbonate de calcium (CaCO₃) comme précurseur principal sont peu nombreuses [163–165]. Il a principalement été étudié comme co-précurseur [163,166–172] ou comme addition [94,108,109,135–140,173]. Les résistances en compression les plus élevées de ces systèmes sont regroupées dans la Figure 1.30 ainsi que la demande en activateurs alcalins [169]. Elles sont comprises entre environ 7 et 83MPa en fonction des précurseurs et activateurs utilisés et ce pour des demandes en alcalins également très variables.

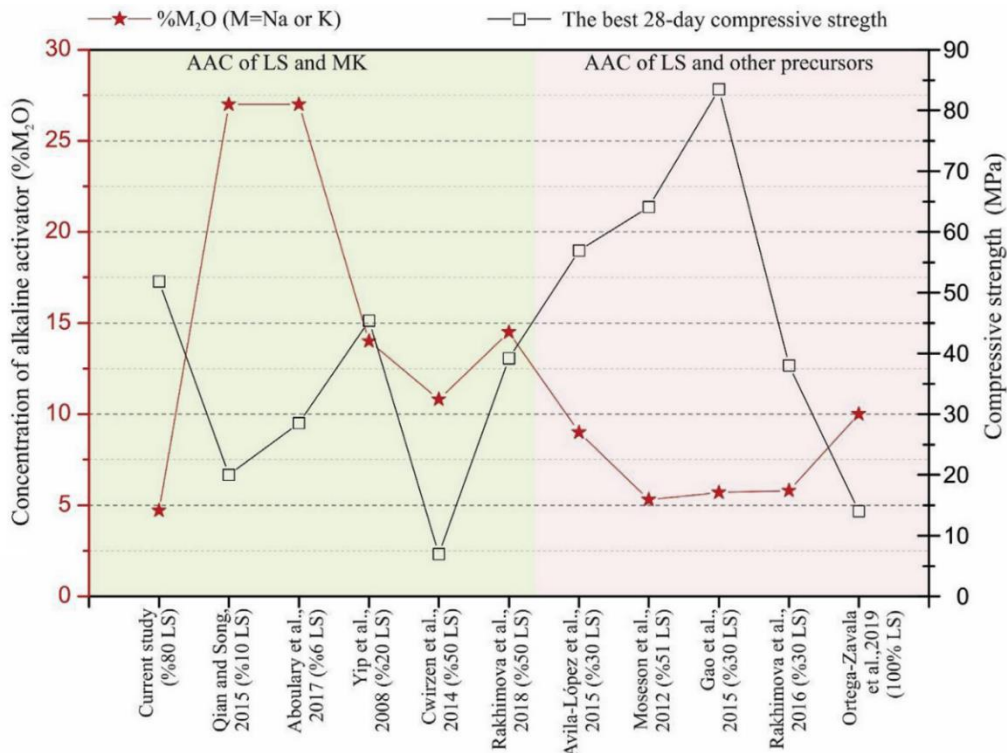


Figure 1.30 : Comparaison de la demande d'activateur alcalin et de la résistance à la compression à 28 jours impliquant des systèmes avec du calcaire [169].

Des résistances équivalentes voire supérieures à celle obtenues avec du ciment Portland, sont possiblement atteignables dans des mélanges contenant :

- soit une quantité élevée de calcaire (80%) additionnée de 20% de métakaolin activés par des solutions de silicate de sodium dont la teneur en Na₂O est relativement faible (5%),
- soit une quantité moindre (< 51%) lorsqu’il est additionné de verre activé par des solutions de silicate de sodium dont la teneur en Na₂O est presque deux fois supérieure (9%) ou lorsqu’il est additionné de laitiers activés par des solutions de silicate de sodium ou des carbonates de sodium dont la teneur en Na₂O est relativement faible (5-6%).

Nous allons donc maintenant nous intéresser plus en détails aux MAA contenant du calcaire soit comme co-précurseur (systèmes binaires, i.e. taux de substitution de calcaire $\geq 30\%$) soit comme précurseur simple (systèmes unaires, i.e. 100% calcaire).

I.4.1 Système binaire (le calcaire en tant que co-précurseur)

Dans les systèmes comportant du métakaolin, nous avons vu la grande variabilité des comportements mécaniques. Les plus faibles résistances en compression ($\leq 7\text{MPa}$) mesurées [167] ont été obtenues avec des solutions d'activation contenant seulement de l'hydroxyde de sodium à faible concentration (3 ou 5mol.L^{-1}). Ceci a été expliqué par le faible taux de dissolution du métakaolin, en présence de calcaire, dans des solutions d'activations présentant une faible alcalinité. Celui-ci nécessite des concentrations généralement plus élevées pour être activé ($\geq 10\text{mol.L}^{-1}$) [174]. Par contre, le degré de réaction du calcaire semble être amélioré lorsque la concentration de la solution de soude augmente et que les pâtes subissent un traitement thermique (80°C pendant 24 heures) comme l'illustre la Figure suivante.

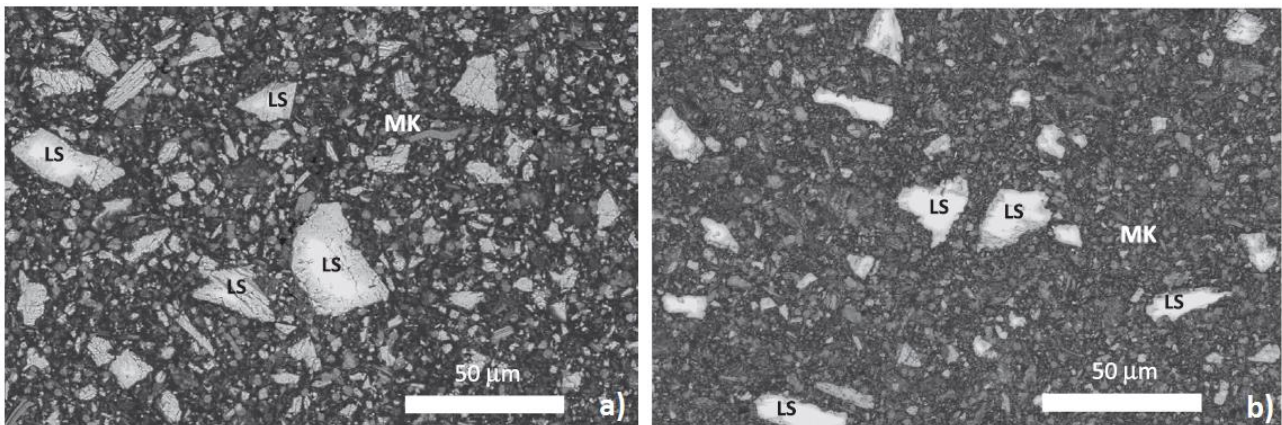


Figure 1.31 : Microstructure en contraste chimique de pâtes contenant 30% de métakaolin (MK) et 70% de calcaire (LS), activés avec a) NaOH à 3mol.L^{-1} et b) 5mol.L^{-1} [167].

Pour améliorer les propriétés mécaniques de mélanges métakaolin et calcaire, plusieurs études menées par Perez-Cortes and al. [169–171] ont été réalisées en utilisant des méthodes statistiques d'optimisation suite à la détermination de facteurs d'intérêt déterminés après quelques essais expérimentaux. Les résistances des formulations optimisées prédites présentent une très bonne correspondance avec les valeurs expérimentales ($\leq 5\%$). L'évolution des résistances de ces formulations sont présentées dans la Figure 1.32.

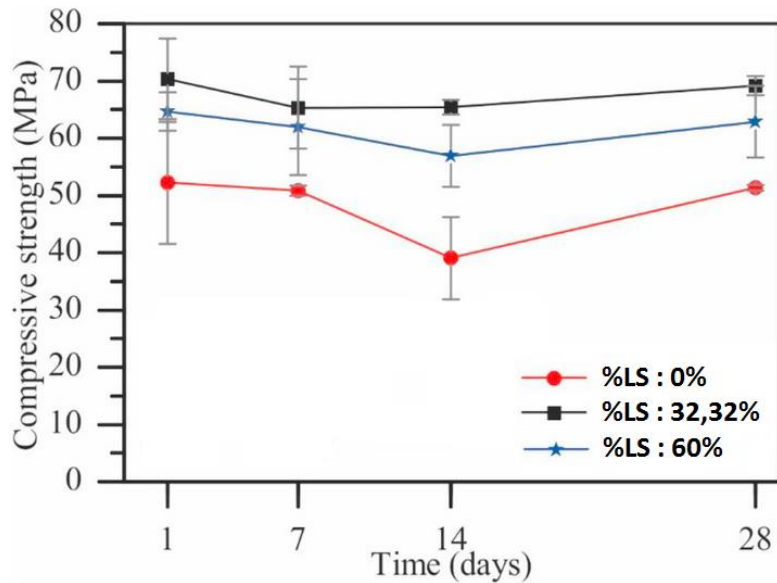


Figure 1.32 : Evolution des résistances en compression, obtenues expérimentalement, des mélanges optimisés contenant du calcaire (LS) comparativement à un mélange sans calcaire ($Na/Al=1,34$ et $Si/Al=2,96$ pour les 3 compositions) [170].

Des résistances pouvant atteindre 70MPa ont été obtenues avec des mélanges contenant 33,32% de calcaire et 67,68% de métakaolin, une solution d'activation de silicate de sodium, des rapports molaires Na/Al de 1,34 et Si/Al de 2,96. La cure suivie se composait de deux étapes : une première, de prise, à 60°C pendant 24h durant laquelle les pâtes étaient recouvertes de tissus saturés et de films plastique pour éviter l'évaporation de l'eau et une seconde, après démoulage, à 20°C.

L'introduction de calcaire a amélioré la densité d'assemblage des produits de la réaction (porosités remplies de fines particules de calcaire) et donc libéré de l'eau améliorant ainsi la lubrification des particules de précurseur et augmentant également la fluidité du liant à l'état frais [135]. Elle a également entraîné une modification de la composition chimique des produits de la réaction, bien que la structuration en réseau 3D soit préservée. Les ions Ca^{2+} ont remplacé les ions Na^+ . Les principaux produits, d'un mélange métakaolin-calcaire, sont donc un mélange de gels N-A-S-H et N-(C)-A-S-H (aluminosilicate de sodium (calcium) hydraté), comme illustré dans la Figure 1.33. Des phases secondaires ont également été détectées, il s'agit de zéolithes et d'hydrates d'aluminosilicate de calcium (C-A-S-H) [171].

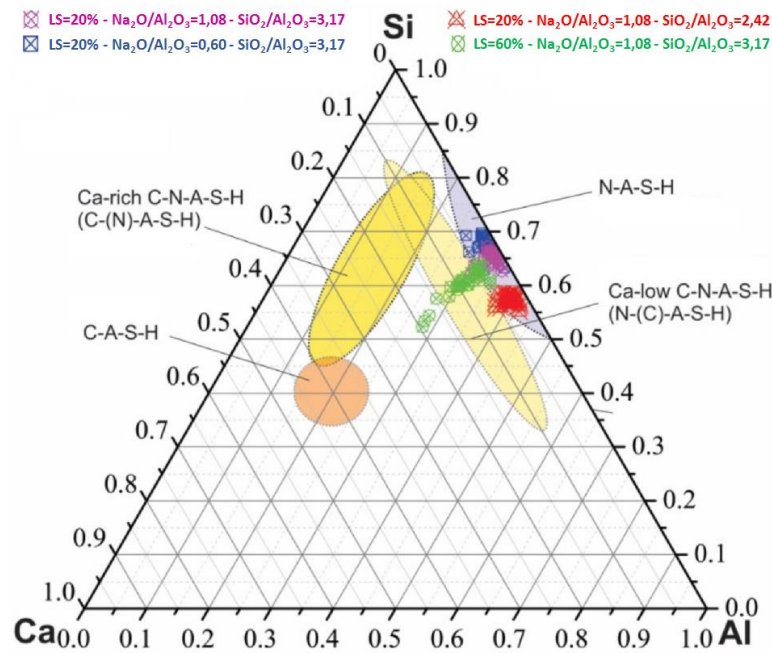


Figure 1.33 : Diagramme ternaire Al-Si-Ca (normalisé à 100%), des produits formés dans des pâtes métakaolin-calcaire à 28 jours, pour différents rapports molaires d'oxydes et teneur en calcaire [171].

Dans les systèmes comportant du verre recyclé, les activateurs sont généralement des composés sans silicium du fait de la haute teneur en silice déjà présente intrinsèquement dans le verre. Quel que soit l'activateur utilisé (NaOH, Na₂CO₃ ou un mélange des deux), le calcium du verre présente une dissolution plus élevée que celle du calcaire (Figure 1.34).

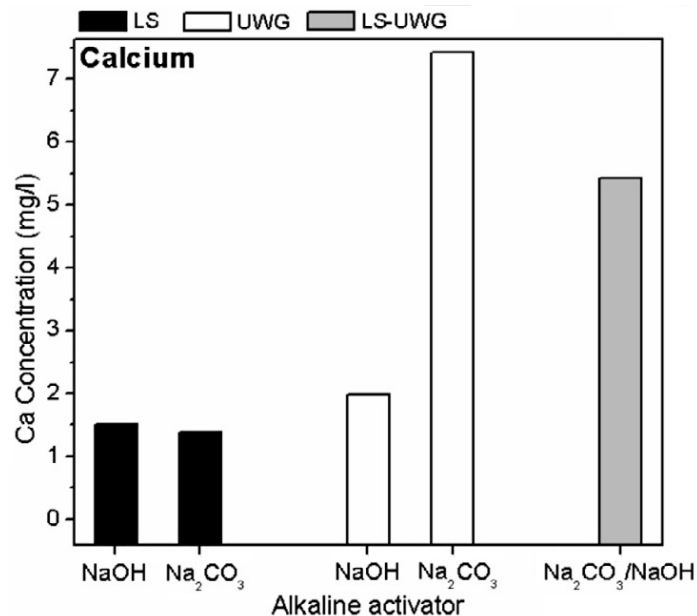


Figure 1.34 : Dissolution du calcaire (LS) et du verre (UWG) dans différentes solutions d'activation [163].

De plus, l'utilisation d'un activateur double avec un mélange de verre et calcaire présente un comportement intermédiaire. Il semblerait qu'il y ait un effet synergique qui favorise la dissolution du calcium (et du silicium), théoriquement favorable à la formation de silicate de calcium hydraté.

C'est pourquoi les meilleures résistances en compression, obtenues à 28 jours, l'ont été avec un activateur alcalin composé d'un mélange de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ contenant 9% de Na_2O , un rapport massique $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,5$ (basé sur la proportion et la composition du verre et du calcaire employés), une pré-activation de 40% massique des précurseurs, un rapport eau/liant de 0,3 et un durcissement en chambre isotherme maintenue à 40°C . Expérimentalement, cette formulation, optimisée en résistance (méthode statistique de Taguchi [156]), permet d'atteindre 32,3MPa, soit 16% de moins que celle prédite [163]. Pour cette formulation, les principaux produits de la réaction sont des silicates de calcium hydratés (C-S-H) amorphes et une phase de type gel de silice, avec des phases cristallines comme la pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2,2\text{H}_2\text{O}$) et la gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2,5\text{H}_2\text{O}$). Il a été montré que la présence d'hydroxyde de sodium dans l'activateur favorisait la formation de pirssonite et réduisait celle des C-S-H. Ballinas and al. [168] ont, quant à eux, également étudié des mortiers avec des agrégats de calcaire dont la phase liante est obtenue à partir de mélange de verre et de calcaire (15 et 45% calcaire) activé par une solution d'hydroxyde de sodium (6 ou 8% de Na_2O), en conditions sèches et humides (conservation dans l'eau). Les échantillons avaient préalablement été séchés à 60°C pendant 24 heures. L'évolution des résistances en compression des mortiers est présentée dans la Figure 1.35 ainsi que l'indice d'évolution dans l'eau (u.e.i), défini pour évaluer le comportement hydraulique.

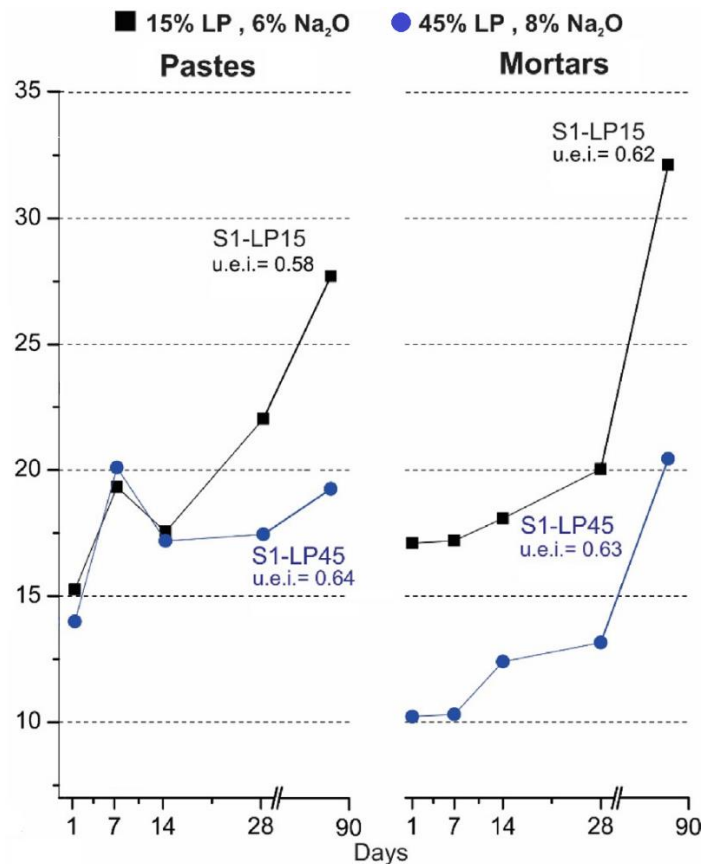


Figure 1.35 : Evolution de la résistance à la compression des pâtes et mortiers contenant 15 et 45% de calcaire (LP) et leur indice d'évolution dans l'eau [168].

Cet indice a été déterminé par le rapport de la résistance à la compression après conservation en conditions humides à 90 jours sur la résistance à la compression après conservation en conditions sèches à 90 jours. Les pâtes présentent des résistances plus élevées que les mortiers jusqu'à 28 jours, par contre la tendance s'inverse à 90 jours. L'augmentation de la teneur en calcaire dans les pâtes seules et/ou les pâtes des mortiers entraîne globalement une diminution des résistances mécaniques. L'augmentation de la teneur en calcaire et l'incorporation de granulats de calcaire semblent donc plus bénéfiques pour ce qui est de la stabilité en conditions humides (u.e.i. 45%LP \geq u.e.i. 15%LP et u.e.i. mortiers \geq u.e.i. pâtes). Ce comportement a été expliqué par la nature des produits de la réaction : principalement des gels de silice dépolymérisé par les ions Ca^{2+} provenant du calcaire dissous. Leur quantité n'était pas suffisante pour former des C-S-H. Cependant la dépolymérisation était, quant à elle, suffisante pour améliorer la stabilité dans l'eau.

I.4.2 Système unaire (le calcaire en tant que seul précurseur)

La principale étude publiée sur la production de liants via l'activation alcaline du calcaire a été réalisée par Ortega-Zavala and al. [164]. Des pâtes et des mortiers ont été formulées avec un calcaire commercial (surface spécifique Blaine = $600\text{m}^2/\text{kg}$ et densité = $2540\text{kg}/\text{m}^3$) activé par une solution de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium avec des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0, 1 et 1,5 (ou Ms). Le sable utilisé pour la réalisation des mortiers était également composé de calcaire et le rapport sable/liant fixé à 3/1. Une pâte de référence a également été formulée en utilisant comme seul précurseur de la silice broyée ($<45\mu\text{m}$) provenant d'un sable de type quartz. Les rapports eau/liant ont été ajustés pour obtenir une maniabilité satisfaisante. Les conditions de cure étaient les suivantes : prise à 60°C pendant 24h (film plastic recouvrant les échantillons) suivie par un durcissement à 20°C avec une humidité relative de 80-90% (échantillons conservés dans des sacs plastiques). L'évolution des résistances à la compression des pâtes et mortiers est présentée dans la Figure 1.36. Les résistances à 28 jours sont respectivement comprises entre 3 et 13MPa pour les pâtes (valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues par Avila-Lopez and al. [163] avec le même précurseur et activateur) et entre 1 et 6MPa pour les mortiers. L'évolution des résistances des mortiers après 28 jours semble être plus linéaire que dans les pâtes (sauf pour la pâte avec 7% Na_2O et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,5$). Pour cette pâte, il est possible que le calcaire se soit recristallisé (i.e. les ions Ca^{2+} du calcaire dissous par les alcalins se sont probablement carbonatés avec le CO_2 atmosphérique) entraînant ainsi une densification de la matrice qui favorise le gain en résistance mécanique. En effet, le NaOH permet une dissolution du calcaire plus importante que le Na_2CO_3 (Figure 1.34). Le fait que la pâte de référence ne présente aucune résistance, quel que soit son âge, indique que la silice broyée (quartz) est chimiquement inerte dans ces conditions d'alcali-activation et que le calcaire est impliqué dans le processus réactionnel.

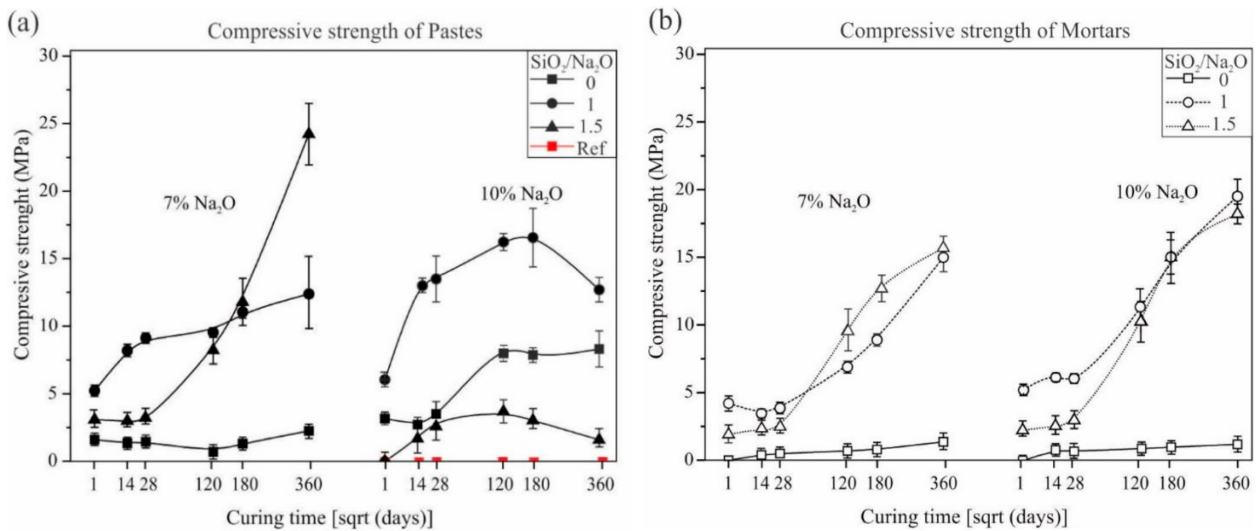


Figure 1.36 : Résistance à la compression en fonction du temps pour des pâtes et mortiers de calcaire alcali-activés [164].

Dans le cas des mortiers, l'augmentation de leur résistance avec la teneur en Na₂O a été expliquée par la présence de sable calcaire pouvant également jouer le rôle de précurseur. La quantité d'alcalins encore présents peut donc diminuer et limiter voire réduire leur possible carbonatation. Une explication supplémentaire a aussi été envisagée : la fourniture de sites de nucléation supplémentaires accélérant le processus réactionnel lorsque le calcaire contient plus de 39% de particules <5µm [135]. Lorsque les mortiers sont formulés avec seulement du NaOH (i.e. SiO₂/Na₂O = 0), les résistances en compressions obtenues sont inférieures à 2MPa quel que soit le rapport Na₂O. Il semblerait que, dans ces conditions, la solution alcaline ne permette pas d'induire la réaction de dissolution du calcaire (précurseur et sable) et que la présence d'espèces siliceuses soit indispensable pour développer des résistances mécaniques.

Lorsque la silice est présente (i.e. SiO₂/Na₂O = 1 ; 1,5), la caractérisation des pâtes par diffraction de rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium ont permis d'identifier la nature des produits de la réaction : mélange finement combiné de C-S-H, N-C-S-H, N-S-H, de gels de silice et de carbonates (i.e. thermonatrite (Na₂(CO₃), H₂O) et pirssonite). La composition des mortiers, présentant les meilleures résistances en compression à 360 jours, obtenue par microscopie électronique à balayage couplé à de la spectrométrie de dispersion en énergie de rayons X (MEB-EDX), est illustrée dans des diagrammes ternaires Ca-Si-Na (Figure 1.37).

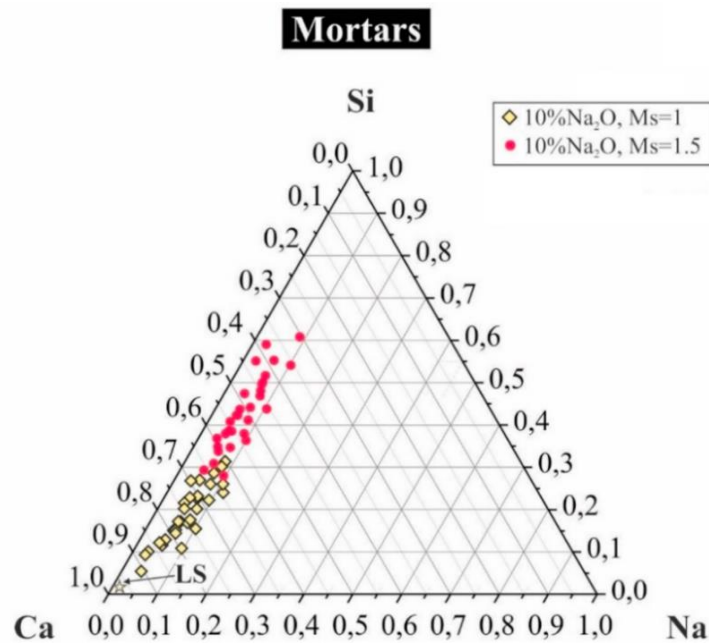


Figure 1.37 : Composition chimique, en % atomique, des produits de la réaction dans les mortiers présentant les meilleures performances mécaniques après 360 jours [164].

La composition des produits formés présente une certaine dispersion le long de la composition Ca-Si avec une faible teneur en Na. Ceci semble indiquer que les produits de la réaction sont composés d'un mélange de gel de silice, de carbonates, de C-S-H et de N-C-S-H. Plus la teneur en Si augmente, plus la quantité de gel de silice précipité augmente. De plus, la présence de carbonates et de calcaire finement mélangés dans la matrice « gel » peut également entraîner un déplacement vers l'apex Ca. Lorsque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ diminue ($\text{Ms}=1$), le rapport Ca/Si double (2,76 au lieu de 1,32 pour $\text{Ms}=1,5$) rendant possible la formation de C-S-H et N-C-S-H. Firdous and al. [165] se sont, quant à eux, penchés plus en détail sur la réactivité de minéraux de carbonates de calcium (Tableau 1.3) en présence de solutions de silicate de sodium et sur leur rôle dans des systèmes alcali-activés. Les pâtes ont été préparées avec une solution de silicate de sodium (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,1$) pour un rapport solution/précurseur de 0,88.

Sample	Origin	Abbreviation	Blaine fineness (cm^2/g)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Minor phases *
Aragonite	Sicily, Italy	A-SIC	6230	3.3	24.0	Calcite
CaCO_3 chemical	AppliChem GmbH	C-CHEM	7050	4.6	12.7	-
Calcite	Chihuahua, Mexico	C-CMX	6690	6.2	42.2	-
Calcite	Naica, Mexico	C-NMX	7520	4.2	31.1	-
Calcite	Balochistan, Pakistan	C-PK	7200	5.2	28.7	-
Calcite	Schönbrunn, Germany	C-GER	7000	5.2	27.1	Dolomite
Limestone	Rüdersdorf, Germany	L-RUD	7990	4.4	13.1	Quartz
Limestone	Karsdorf, Germany	L-KAR	7770	4.8	13.9	Dolomite, quartz

* Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quartz (SiO_2).

Tableau 1.3 : Caractéristiques des carbonates de calcium utilisés pour l'étude de la réactivité dans des solutions de silicate de sodium [165].

La cinétique réactionnelle, mesurée avec un calorimètre à conduction isotherme, est présentée dans la Figure 1.38. Le premier pic exothermique se produit dans les premières minutes de contact entre le précurseur et l'activateur (difficilement observable dans la Figure). Il a été attribué au mouillage initial et à la dissolution de la phase réactive. Pour tous les échantillons un second pic exothermique brutal (i.e. réaction soudaine) a été observé mais à des durées différentes (sauf pour C-CHEM et L-KAR, pic non observé pendant la durée de l'essai).

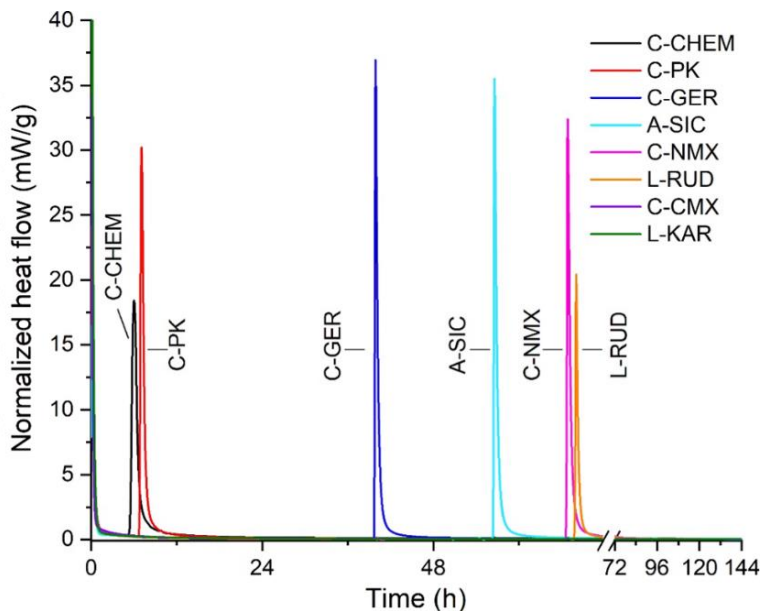


Figure 1.38 : Flux de chaleur normalisé de l'ensemble des carbonates étudiés [165].

Les différences observées dans les cinétiques réactionnelles peuvent être attribuées à différents paramètres tels que la surface spécifique, la distribution granulométrique ou la présence d'impuretés minérales mais aucune corrélation forte n'a pu être mise en évidence. Afin d'identifier la réaction mise en jeu lors du deuxième pic observé, les essais calorimétriques ont été corrélés à des essais de DRX in situ et des mesures de pH (cas des échantillons C-CHEM et C-PK). Celui-ci a été attribué à la précipitation du Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) et/ou la formation de C-S-H peu cristallisés. Une modélisation de cette réaction a également été réalisée afin de prévoir les phases attendues sur le long terme, à l'équilibre thermodynamique, via une méthodologie de modélisation géochimique développée par l'Institut Paul Scherrer (Software GEM-Skeletor [146–148]) basée sur la minimalisation de l'énergie Gibbs (ou enthalpie libre) d'un système. Elle est présentée dans la Figure 1.39. Cette modélisation indique que le C-S-H contenant du Na devrait se former même avec une faible quantité de calcite et de la thermonatrite devrait également précipiter.

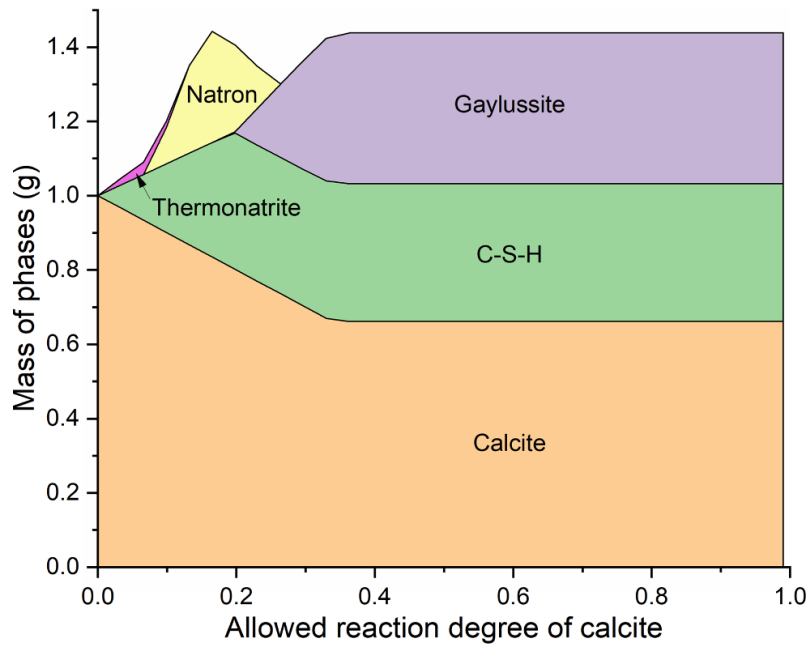


Figure 1.39 : Modèle thermodynamique de la réaction calcite-silicate de sodium. Résultats pour un degré croissant de réaction de calcite par rapport à la masse globale des phases formées [165].

Lorsque le degré de dissolution de la calcite augmente, la quantité de C-S-H augmente et la thermonatrite est remplacée par du natron. Cette modélisation permet de prédire les phases thermodynamiquement stables (produits finis) et ne représente pas les états intermédiaires de la réaction, comme cela peut être le cas dans les résultats expérimentaux (les DRX réalisés in situ ont montré que le natron se formait en premier, suivi par la thermonatrite). Si les deux solides se trouvent sursaturés à un degré similaire dans la solution d'origine alors leur formation dépend principalement de la cinétique de nucléation. En effet, la modélisation thermodynamique a indiqué que les stabilités du natron et de la thermonatrite étaient comparables dans ces solutions à fortes concentrations en Na et en carbonates. Avec la poursuite de l'augmentation du degré de dissolution, la précipitation de la gaylussite est alors prévue. De plus, il est prédit que seulement 34% de calcite pourrait participer à la réaction. Cette prédiction est en accord avec les résultats expérimentaux bien qu'aucun natron et gaylussite n'aient été identifiés dans les DRX réalisés sur des échantillons à 90 jours, seule la thermonatrite a été détectée. Ceci semble indiquer une limitation de la cinétique de formation du natron et de la gaylussite ou une réaction limitée de la calcite. Ces différences entre la prédiction du modèle et les résultats expérimentaux peuvent être expliquées par d'éventuelles erreurs dans les données thermodynamiques utilisées (fortes variations dans la littérature, équivalentes à des variations des produits de solubilité d'environ $\pm 0,5$ unités logarithmiques soit un changement de $\pm 2,85 \text{ kJ/mol}$ dans l'énergie libre).

I.4.3 Calcaire activé par de l'hydroxyde de sodium

Les premiers travaux portant sur l'utilisation du calcaire comme seul précurseur et de l'hydroxyde de sodium comme activateur, sans addition de phases silicatées, remontent à la publication d'un brevet d'innovation déposé en 2006 [175]. Il propose la fabrication d'un matériau solide à partir d'un hydroxyde alcalin en solution aqueuse concentrée (préférentiellement 10N) et d'un précurseur contenant un composé de calcium sous forme pulvérulente (de préférence un carbonate de calcium). A partir de ces informations, des études préliminaires ont été lancées au sein du L2MGC. Elles ont porté sur la vérification de la faisabilité d'un tel liant et sur l'étude de ses propriétés mécaniques en fonction de quelques paramètres de formulation. A cours de la première étude [176], il a été mis en évidence la possibilité de produire un mortier, faisant prise à base de filler calcaire et d'hydroxyde de sodium, en présence de différents sables (siliceux et silico-calcaires). Il a été noté que les sables siliceux testés ne réagissaient pas avec l'hydroxyde de sodium (formulations sans filler calcaire) au cours des quelques mois qu'ont duré les essais alors que le sable silico-calcaire pouvait du fait de la présence de calcaire, comme cela a également été montré par Ortega-Zavala and al. [164]. La réaction d'alcali-activation, en présence de sable siliceux, conduit à la formation de doubles carbonates (ou carbonates calcosodiques hydratés : la gaylussite et la pirssonite) et de portlandite, identifiés par DRX. Cependant, en fonction des paramètres de formulation (quantité de sable, de filler calcaire et du rapport soude/matière solide), la nature des doubles carbonates peut changer comme le montre la Figure 1.40.

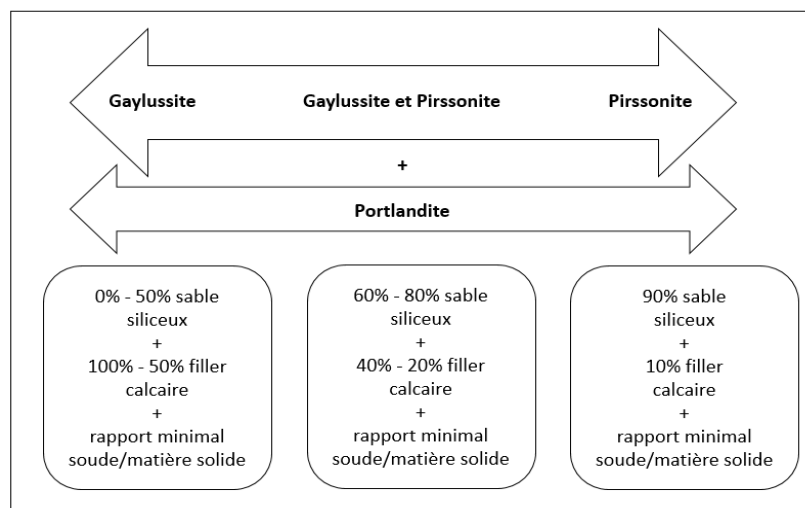


Figure 1.40 : Produits formés en fonction des paramètres de formulation [176].

De plus, il a été montré que le mode de conservation (cure humide dans cette étude) engendrait la formation d'efflorescences à la surface des éprouvettes (Figure 1.41). Une analyse DRX de celles-ci a indiqué qu'il s'agissait de thermonatrite, composé également identifié dans la composition de liants de calcaire alcali-activés dont le durcissement a été effectué en atmosphère humide (20°C et humidité relative de 80-90%) [164].



Figure 1.41 : Efflorescences à la surface des éprouvettes conservées dans l'eau [176].

Les doubles carbonates identifiées dans la phase liante (i.e. gaylussite et pirssonite) sont des minéraux qui existent à l'état naturel et qui ont fait l'objet de nombreuses recherches [177–183]. Ils ont également été étudiés sur des matériaux synthétisés [184–190]. Le Tableau 1.4 regroupe une partie de leurs caractéristiques.

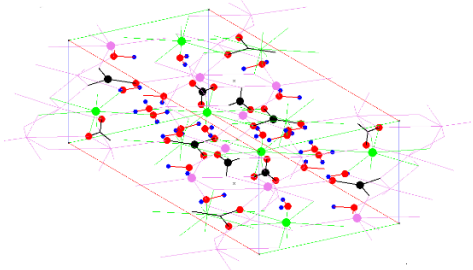
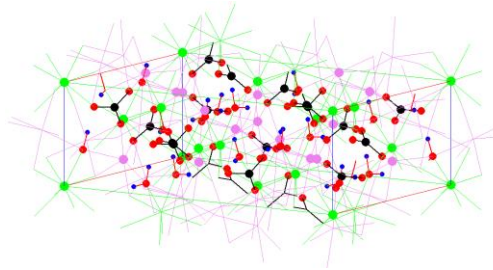
		Gaylussite	Pirssonite
Nom (en l'honneur de)		Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850), chimiste et physicien français	Professeur Louis Valentine Pirsson (1860-1919), pétrographe et minéralogiste américain
Année découverte		1826	1896
Formule chimique		$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Système de cristallisation		Monoclinique	Orthorhombique
Maille cristalline (modélisée à partir des données de Dickens and al. [188])			
Densité		1,93-1,99 g/cm ³	2,35-2,37 g/cm ³
Propriétés physiques	Dureté Mohs	2,5-3	3-3,5
	Au contact de l'eau	Décomposition lente laissant le CaCO_3 sous forme de calcite ou d'aragonite	Soluble laissant le CaCO_3
	Au contact de l'air	Déshydratation avec efflorescence	
Géotypes (Circonstances de formation)		Généralement dans les évaporites ou les schistes des lacs alcalins ; rarement dans les veinules de roches ignées.	Composant rare des sédiments salins du lit des lacs ; dans un massif alcalin différencié.
Gisements		Venezuela, États-Unis, Chine, Kenya, Tanzanie, Afrique du Sud, Mongolie, Russie, Antarctique.	Etats Unis, Argentine, Namibie, Turquie, Russie.

Tableau 1.4 : Caractéristiques de la gaylussite et de la pirssonite [191], maille cristalline : Ca en vert, Na en rose, C en noir, O en rouge et H en bleu.

Ces minéraux sont également présents dans divers procédés industriels tels que l'industrie du papier [192] et la fabrication de la soude par caustification [193,194]. La gaylussite et la pirssonite font partie du système carbonate de sodium-carbonate de calcium-eau (Figure 1.42) étudié par Bury and Redd [184] qui ont, expérimentalement, reproduit les conditions de formation des différentes phases issues du mélange de carbonate de sodium, de carbonate de calcium et d'eau en fonction de la température et de la concentration en carbonate de sodium. La gaylussite est à l'équilibre avec la pirssonite à 37-40°C, la température exacte dépend de la concentration de la solution de carbonate de sodium avec laquelle elles sont en contact.

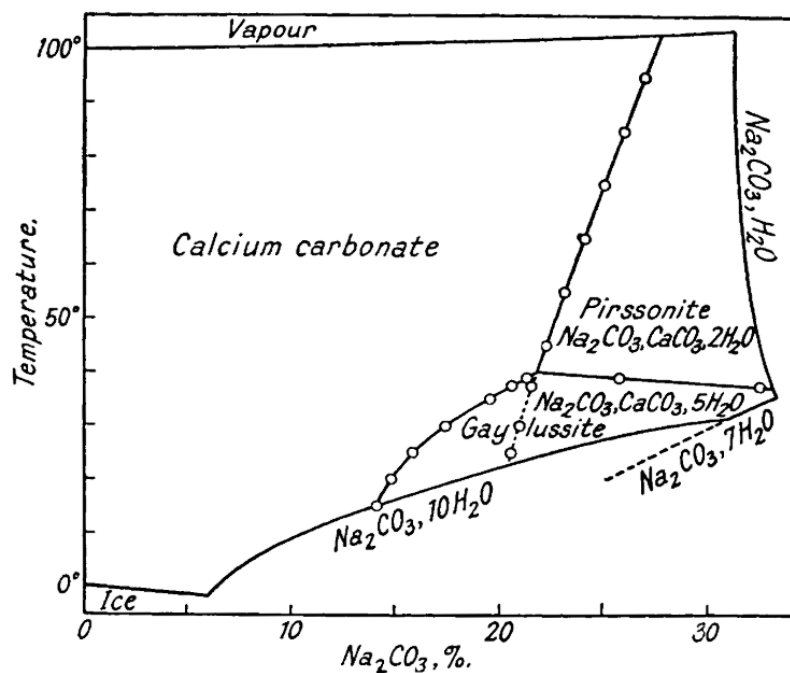


Figure 1.42 : Diagramme d'équilibre du système carbonate de sodium-carbonate de calcium-eau [184].

Par la suite, les travaux de recherche, toujours menés au L2MGC, se sont portés sur la détermination des paramètres clés de formulation [195,196], à savoir la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, le rapport liquide sur solide (L/S exprimé en mL/g), où L représente la partie liquide du mélange (soit le volume de solution de soude) et S la masse de solide (sable + calcaire) et les conditions de conservation des éprouvettes formulées (i.e. cure). La cure en sacs étanches, pour limiter l'évaporation de l'eau pouvant servir au processus réactionnel, n'a pas permis d'obtenir des résistances mesurables à 28 jours (le cœur des éprouvettes était toujours humide) bien que les efflorescences de thermonatrite aient disparu. Un nouveau protocole de conservation a donc été déterminé. Il intègre une étape de séchage en étuve (40°C pendant 14 jours après 14 jours en sacs étanches à 20°C) afin d'éliminer l'eau libre préjudiciable au gain en résistance des mortiers, comme déjà montré dans le cas de pâtes [163]. En effet, la présence d'humidité serait responsable de contraintes internes dues au volume plus important des carbonates alcalins formés que les hydroxydes d'origine [164].

Le comportement général de ces mortiers est similaire à celui des mortiers cimentaires : plus la quantité de liquide (ou d'eau) diminue plus la maniabilité est faible et plus les résistances en compression augmentent tant que le mélange reste ouvrable. Le même comportement est observé lorsque la concentration en soude est augmentée. Les résistances en compression obtenues se situent entre 8 et 20MPa (Figure 1.43) et sont supérieures à celles mesurées sur des mortiers (systèmes similaires) mais avec du sable calcaire [164].

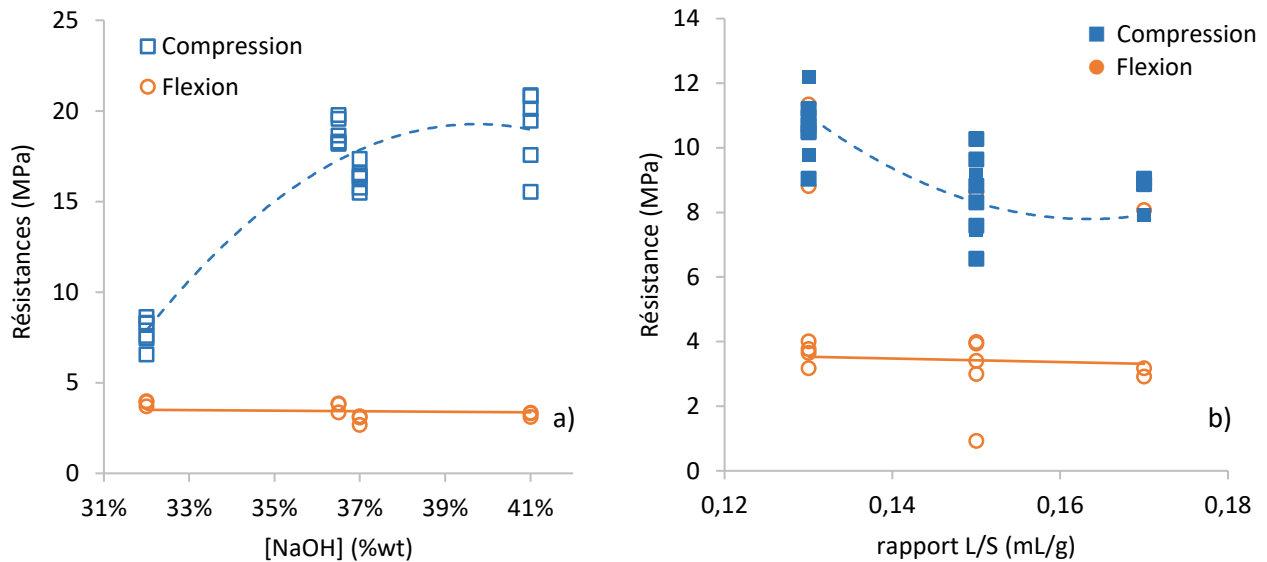


Figure 1.43 : a) Résistances en fonction de la concentration en soude ($L/S=0.15$) et b) du rapport liquide sur solide ($[NaOH]=32\%_{wt}$) [195].

La résistance en compression la plus élevée est atteinte lorsque le mortier est formulé avec un rapport calcaire sur sable est égal à 1/3, une solution de soude homogène dont la concentration est la plus élevée possible (Figure 1.43 a)), que le rapport liquide/solide est le plus bas possible (Figure 1.43 b)) et que les échantillons sont conservés selon la cure précédemment définie. Malheureusement la maniabilité du mélange est impactée négativement (Figure 1.44).

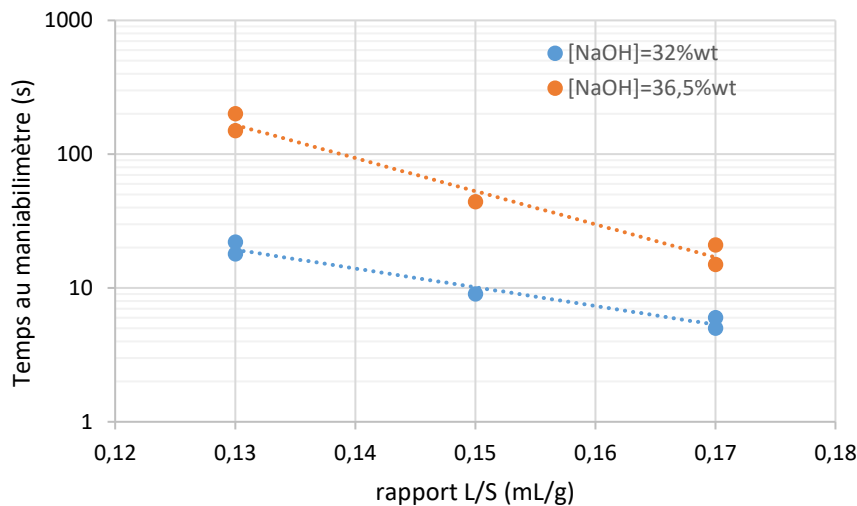
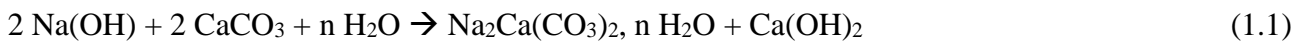


Figure 1.44 : Maniabilité des mortiers en fonction du rapport liquide sur solide et de la concentration en soude [195].

Le comportement général des mortiers de calcaire alcali-activés est donc globalement similaire à celui des mortiers hydrauliques à savoir : lorsque proportion de liquide augmente (respectivement solution de soude ou eau) les résistances diminuent mais la maniabilité augmente.

Des analyses thermiques complémentaires ont permis de confirmer la nature des phases présentes dans les mortiers : gaylussite, pirssonite, portlandite, calcaire et quartz et de proposer la réaction chimique suivante :



où n prend la valeur de 5 pour la formation de gaylussite et de 2 pour la pirssonite.

Les composés produits lors de l'activation alcaline du filler calcaire par la soude confèrent la capacité liante aux mortiers formulés. Microscopiquement (Figure 1.45), la pâte est répartie de manière homogène autour du squelette granulaire du sable. Elle est composée de cristaux denses et de grains plus fins.

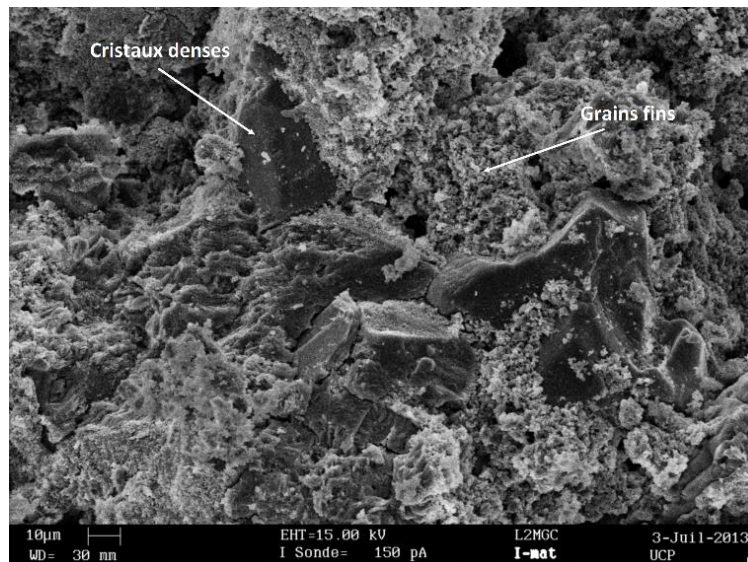


Figure 1.45 : Microstructure de la pâte de mortiers de calcaire activés par du NaOH : a) cristaux denses et b) grains fins [195].

CONCLUSION CHAPITRE I :

Cette étude bibliographique essaie de faire un tour d'horizon des solutions existantes et encore en cours de développement pour limiter l'impact environnemental du secteur de la construction. Elle prend en compte chaque étape du cycle de vie d'un bâtiment de l'extraction des matières premières à la démolition et au recyclage en passant par la construction (matériaux et mise en œuvre), l'exploitation, etc.... Elle se concentre essentiellement à l'étape de production/fabrication de matériaux de construction et met en évidence le grand nombre de solutions permettant de réduire la teneur en clinker du liant (substitution partielle du ciment). Cependant la revue critique de ces solutions montre que toutes ne sont pas toutes satisfaisantes soit sur le plan des propriétés mécaniques soit sur le plan environnemental. A ce début du XXI^{ème} siècle, les solutions les plus prometteuses se concentrent au développement de nouveaux liants (sans clinker). Ces nouveaux liants sont produits par activation alcaline de précurseurs chimiquement réactifs. Le nombre de combinaisons précurseur-activateur possibles est très élevé (possibilité de mélanges binaires, ternaires voire quaternaires) et de nombreuses recherches sont encore en cours donnant ainsi un grand éventail de résultats. Cependant deux grandes familles de matériaux peuvent être identifiées sur la base de leur processus réactionnel :

- les différents matériaux alcali-activés pour lesquels les processus réactionnels globaux ont trois étapes distinctes : destruction, coagulation-condensation, condensation-cristallisation dont font partie les géopolymères et les polymères inorganiques,
- et les différents matériaux alcali-activés pour lesquels les processus réactionnels globaux ont deux étapes distinctes : dissolution, condensation/polycondensation.

Les propriétés de ces matériaux ainsi que la composition de la phase liante (gels N-A-S-H, C-A-S-H, (N,C)-A-S-H, C-S-H pouvant incorporer des hydroxydes doubles avec du Mg et Al, de la calcite, de la gaylussite, de la dolomite, ...) varient en fonction de nombreux paramètres de formulation (nature précurseur, nature et concentration activateur, rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$...), conditions de cure. Beaucoup de systèmes étudiés présentent des propriétés mécaniques similaires voire supérieures à celles obtenues avec des ciments de type Portland (entre 40 et 100MPa) mais ils nécessitent des études plus poussées (comportement rhéologique, durabilité, etc...) afin de déterminer si leur emploi sera adapté pour la réalisation de futures constructions. De plus, compte tenu du contexte actuel, l'approvisionnement en certains des précurseurs (laitiers, cendres volantes, etc...) va fortement diminuer voir totalement disparaître dans les années à venir. L'utilisation de matériaux de déchets et/ou de matériaux à recycler (comme le verre) ou encore largement disponibles sous différentes formes (comme le calcaire), sont donc à privilégier.

L'étude bibliographique montre que le calcaire est généralement utilisé comme addition minérale bien qu'il puisse être chimiquement réactif en conditions alcalines. Lorsqu'il est utilisé comme co-précurseur ou précurseur seul, il participe au processus réactionnel et entraîne des modifications dans la nature des produits formés, notamment via la formation de carbonates (i.e. thermonatrite, pirssonite, gaylussite) en plus de phases silicatées (i.e. N-A-S-H, N-(C)-A-S-H, C-S-H amorphes, gels de silice, N-C-S-H, N-S-H) en fonction des paramètres de formulation. De plus, si tout le carbonate de calcium n'est pas dissous et/ou si les ions Ca^{2+} se re-carbonatent, il peut également apporter son effet filler (charge minérale) permettant une densification de la matrice. Son association à un autre précurseur (comme le métakaolin) permet d'obtenir des résistances en compression identiques voir supérieures à celles obtenues avec un ciment Portland (50-70MPa). Dans le cas où il est associé à du verre ou lorsqu'il est utilisé seul, les résistances obtenues sont moindres (20-25MPa) mais sont tout à fait satisfaisantes. L'activation alcaline du calcaire a principalement été étudiée avec des solutions de silicates de sodium, dont le procédé d'obtention présente un indicateur de changement climatique supérieur à celui du ciment Portland et dont la disponibilité en France est relativement faible [24]. Seuls quelques rares essais ont été réalisés avec de l'hydroxyde de sodium seul et ce principalement en vue de la comparaison avec les résistances obtenues avec des solutions de silicate de sodium. Aucune optimisation de ce type de liant n'avait alors été envisagée jusqu'à une étude réalisée au L2MGC qui a montré que l'activation du calcaire par de l'hydroxyde de sodium engendre la formation d'un liant, composé de gaylussite et/ou pirssonite et portlandite, dont le comportement est similaire à celui des matériaux à base de liants hydrauliques, à savoir que lorsque la quantité de liquide dans le mélange augmente l'ouvrabilité est améliorée mais les résistances sont impactées négativement.

Dans cette étude nous avons choisi, dans un premier temps, de continuer les investigations menées au L2MGC dans un système d'alcali-activation simple :

- un précurseur pur et à faible impact environnemental, le filler calcaire (CaCO_3),
- un activateur courant dont l'impact environnemental ne dépasse pas celui d'un ciment Portland, l'hydroxyde de sodium (NaOH) sous forme liquide à 50%_{wt} car il s'agit de la forme la plus pratique et la plus économique [74].

Ceci permettra de comprendre et appréhender l'ensemble des processus réactionnels mis en jeu, d'identifier les produits formés ainsi que les différents paramètres pouvant influencer les propriétés de ce nouveau liant. Dans un second temps, le système sera complexifié par l'ajout d'un deuxième précurseur, le verre broyé, provenant du recyclage de bouteilles.

Deuxième partie
Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre porte sur la présentation et la détermination des propriétés physico-chimiques des précurseurs (composés calcaire et siliceux) et des solutions d'activation nécessaires à la réalisation des matériaux alcali-activés. Ces caractérisations viennent compléter les informations techniques données par les fournisseurs. Elles permettront, par la suite, de distinguer la contribution de chacun d'entre eux dans la composition des matériaux développés au cours de cette étude. Ensuite, les conditions de préparation des pâtes et mortiers confectionnés seront détaillées ainsi que les différentes techniques de caractérisation permettant de suivre le processus réactionnel mis en jeu, d'évaluer les propriétés des matériaux obtenus et de déterminer les paramètres influençant leurs propriétés.

II.1 Matières premières

II.1.1 Précurseur calcaire

Le précurseur calcaire est le filler BETOCARB HP-MX de la société Omya, couramment utilisé comme addition minérale dans les bétons. Il est conforme à la norme NF P 18-508 [197]. Ses principales caractéristiques physiques et chimiques sont regroupées dans le Tableau 2.1 et la fiche technique correspondante est présentée en annexe A.

Propriétés physiques		Analyse chimique	
Densité (kg/m ³)	2700	CaCO ₃ (%)	98,3
Densité apparente tassée (g/mL)	1,1	Carbonates totaux (%)	99
Surface de Blaine (m ² /kg)	786	Chlorures (ppm)	7
Surface spécifique (BET) (m ² /kg)	2914	Sulfates (%)	0,0125
Particules < 2mm (%)	100	Soufre total (%)	0,060
Particules < 125µm (%)	99	Matières organiques (%)	0,010
Fines < 63 µm (%)	97	Silice totale (% SiO ₂)	0,1
Indice d'activité i28	0,79	Alcalins équivalents (%)	0,010

Tableau 2.1 : Principales propriétés physiques et chimiques du filler calcaire.

Notons que ce composé calcaire est très pur (98,3% de carbonate de calcium) et très fin (97% des particules ont une taille inférieure à 63µm). Les particules ont une forme rhomboédrique, caractéristique de la cristallisation de la calcite (Figure 2.1).

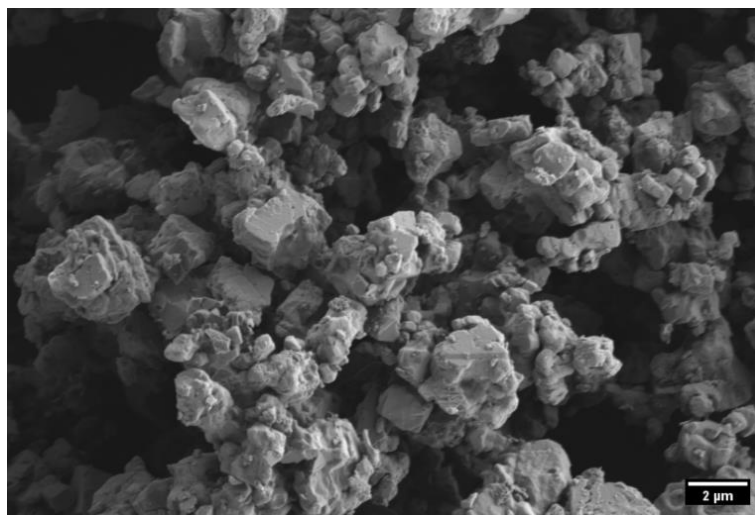


Figure 2.1 : Morphologie des particules de filler calcaire.

D'ailleurs, ce minéral est le seul minéral cristallisé identifié sur le diffractogramme du filler (Figure 2.2, JCPDS 05-0586).

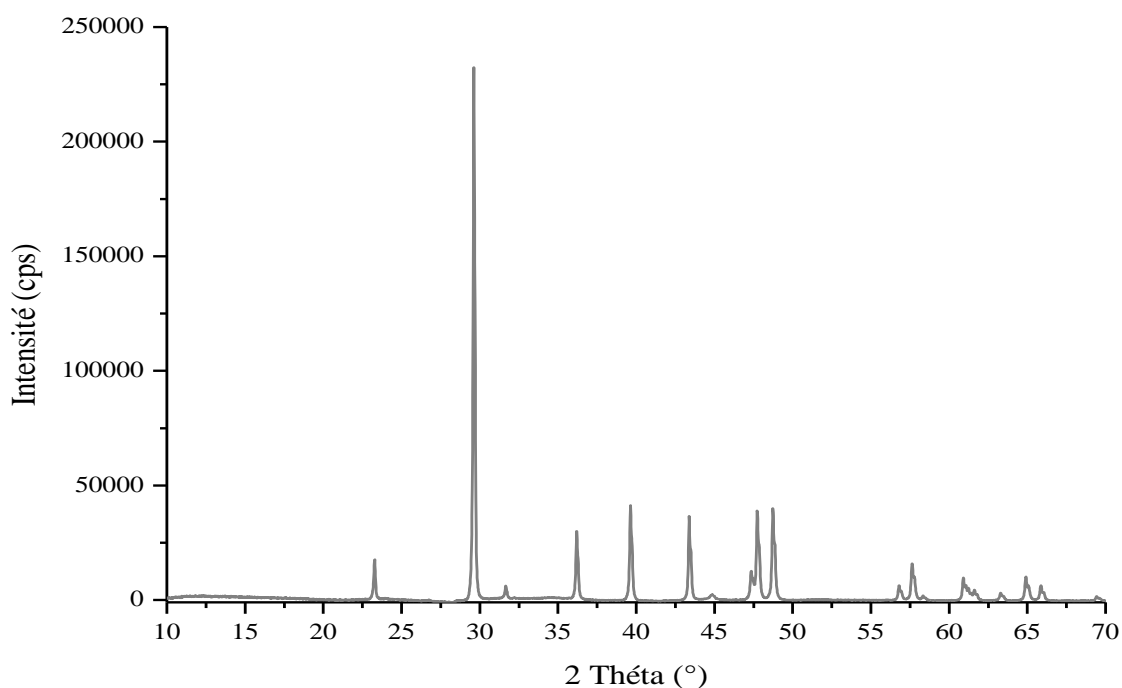


Figure 2.2 : Diffractogramme du filler calcaire.

II.1.2 Précurseur siliceux : verre broyé

Le verre broyé provient du recyclage de bouteilles de verre coloré (vert) de la famille des verres sodocalciques. Ils sont de manière générale constitués par un réseau hautement réticulé (liaisons oxygène pontantes) dont la structure est modifiée par l'intégration de cations (liaisons covalentes), comme l'illustre la Figure 2.3.

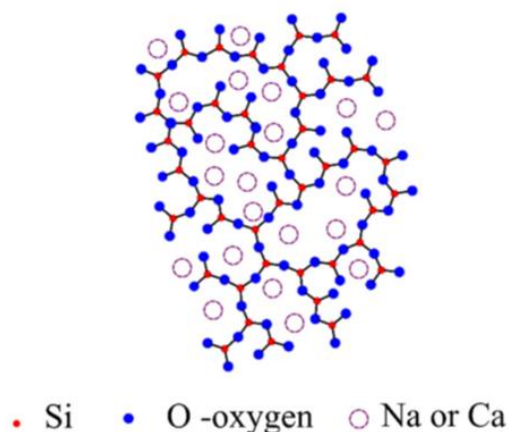


Figure 2.3 : Structure de verre sodocalcique [198].

Après avoir dégusté agréablement leur contenu, les bouteilles de verre ont été préalablement nettoyées afin d'enlever tout résidu de papier, de colle et/ou de dépôts (Figure 2.4 (a)). Leur broyage a ensuite été effectué en deux temps : un premier concassage manuel a permis d'obtenir des morceaux de verre (Figure 2.4 (b)). Ceux-ci ont ensuite été broyés à l'aide d'un vibrobroyeur automatique (RS 200, Retsch) pendant 1min à 1000tr/min (Figure 2.4 (c)). Les prises d'essais étaient de 50g par passe de broyage.

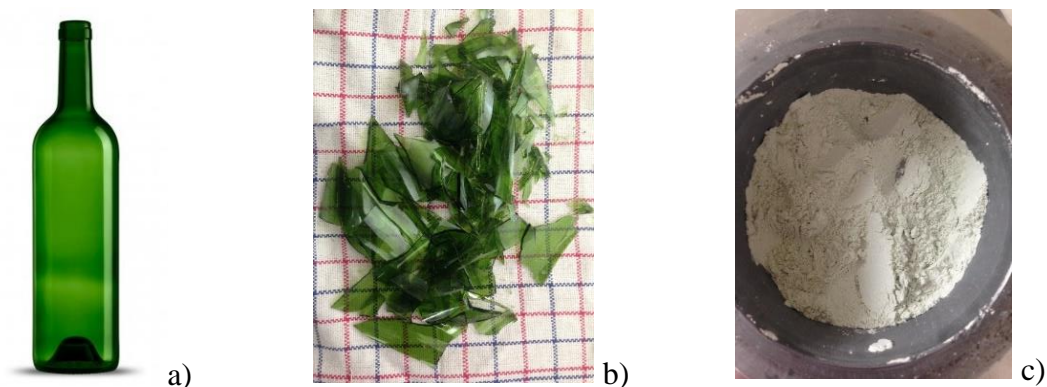


Figure 2.4 : Aspect du verre lors des étapes de préparation : bouteille nettoyée (a), après concassage manuel (b) et après broyage.

La poudre obtenue après broyage est ensuite tamisée afin de conserver la fraction granulaire inférieure à 100 μ m. En effet, il a déjà été montré que l'augmentation de la finesse d'un verre (i.e. augmentation de sa surface spécifique) permettait d'améliorer les performances mécaniques des liants activés [88]. Le rendement de ces opérations est de 42,5%. La poudre de verre obtenue possède une surface spécifique (BET) de $0,65 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribution de la taille des particules (Figure 2.5), obtenue par granulométrie laser par voie liquide, indique que l'ensemble des particules ont une taille comprise entre 1 et 200 μ m avec un diamètre moyen de $11,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

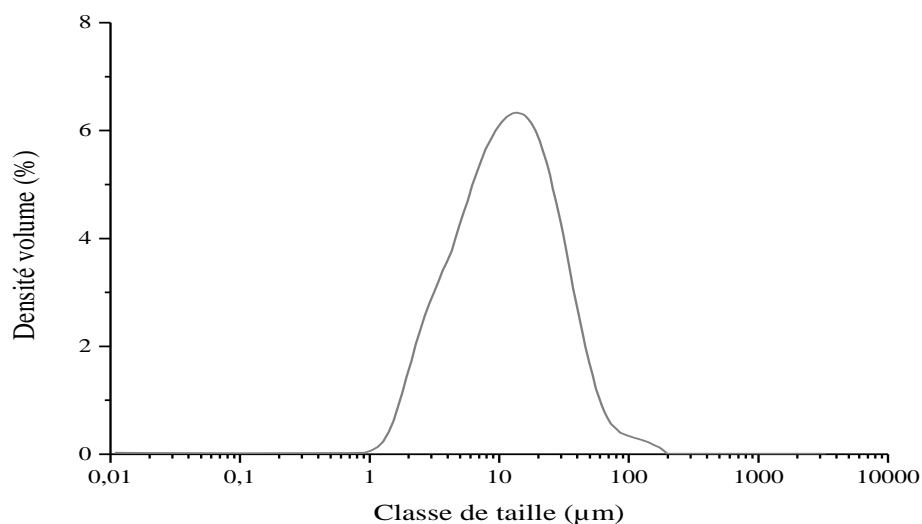


Figure 2.5 : Distribution granulométrique de la poudre de verre tamisée avec un tamis de 100µm. Les particules sont de forme anguleuse, avec des arrêtes saillantes et des surfaces relativement lisses comme le montre la Figure 2.6.

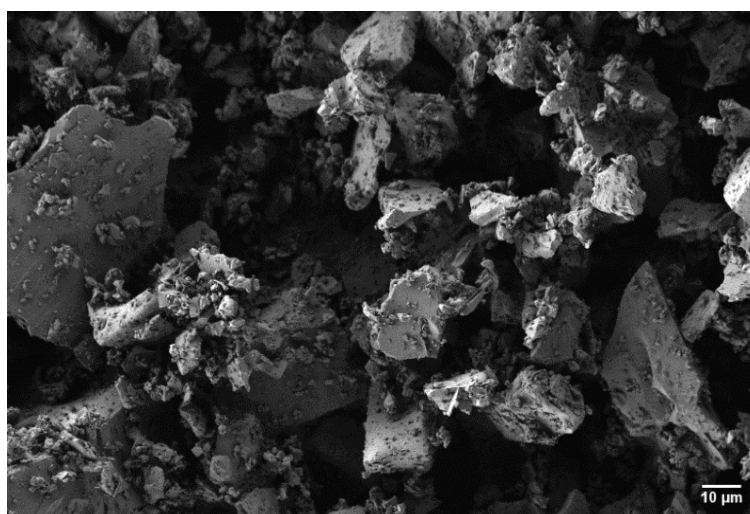


Figure 2.6 : Morphologie des particules de verre broyé et tamisés (<100µm).

Leur composition chimique, obtenue par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) est donnée dans le Tableau suivant.

<i>Phases majoritaires</i>	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
%wt	70,7	13,8	11,6	1,4	1,2	0,6	0,3	0,2
<i>Phases minoritaires</i>	TiO ₂	BaO	SO ₃	B ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	PbO	
%wt	0,05	0,05	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	

Tableau 2.2 : Composition chimique de la poudre de verre obtenue par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) après minéralisation par voie acide.

Cette poudre de silice, peut être considéré comme étant réactive en présence d'hydroxyde de sodium puisqu'elle perd 43,2% de sa masse initiale après contact pendant 1 mois avec une solution de NaOH, à 13mol.L⁻¹, maintenue à température ambiante.

II.1.3 Sable normalisé

Le sable normalisé fourni par la société SNL (Leucate) est conforme aux normes NF EN 196-1 [29] et ISO 679 [199]. Il s'agit d'un sable principalement siliceux (96,2%_{wt} de SiO₂) utilisé pour la fabrication de mortiers. L'ensemble des caractéristiques du sable normalisé sont regroupées dans l'Annexe B. La masse volumique réelle est de 2640kg/m³ et le coefficient d'absorption de 0,2%. L'identification par DRX fait apparaître une composition minéralogique à base de quartz cristallisé (Figure 2.7, JCPDS 46-1045).

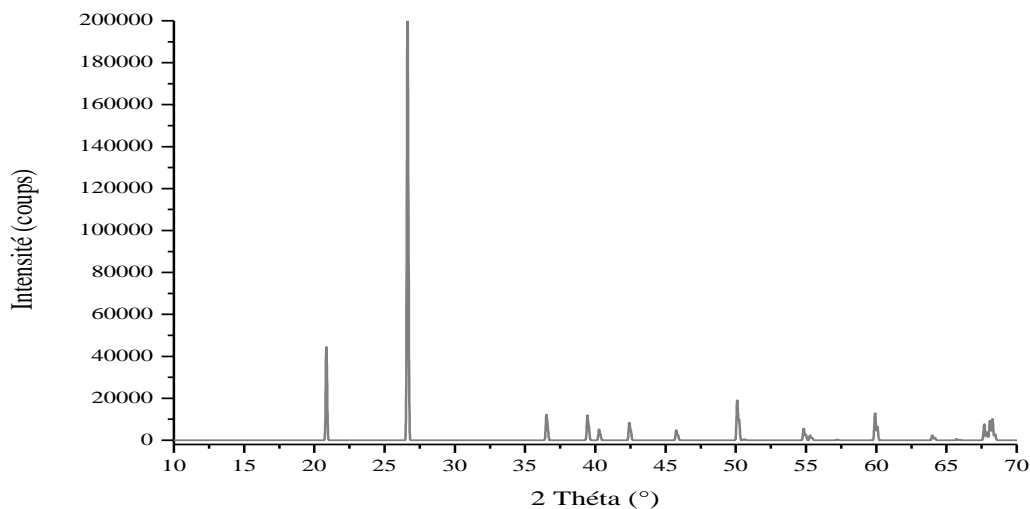


Figure 2.7 : Diffractogramme du sable normalisé.

La granulométrie est régulière entre 0 et 2 mm et les particules sont arrondies (Figure 2.8 (a)). Ce sable est également considéré comme très faiblement réactif aux alcalins (2,6% de perte de masse après contact pendant 1 mois avec une solution d'hydroxyde de sodium, NaOH, à 13mol.L⁻¹, maintenue à température ambiante) comme le montre la Figure 2.8 (b)).

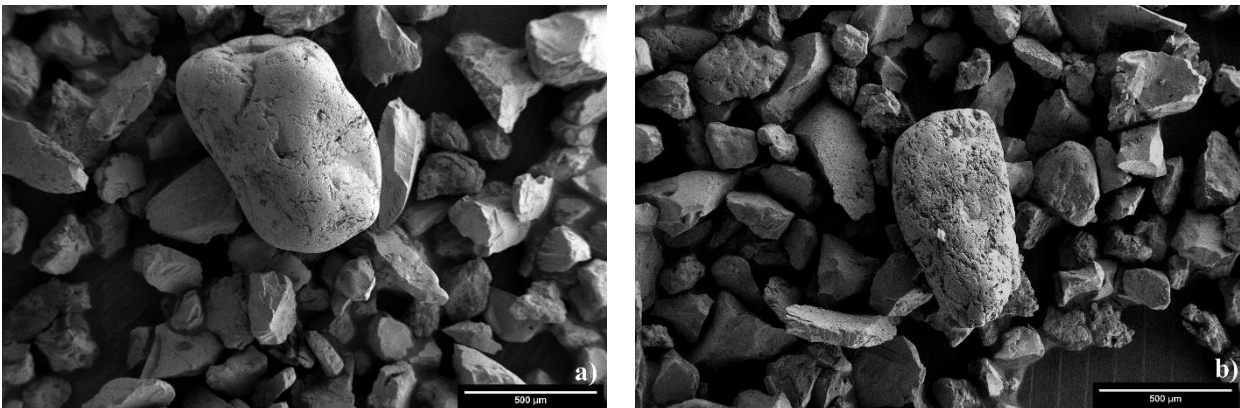


Figure 2.8 : Morphologie des particules de sable avant (a) et après (b) contact avec une solution de NaOH.

Ceci avait également été démontré avec des solutions d'activation composées de silicates de sodium additionnées d'hydroxyde de sodium [164].

II.1.4 Activateur : Hydroxyde de sodium (NaOH)

Deux solutions d'hydroxyde de sodium, de concentration massique initiale de 50%_{wt} et 48,9%_{wt} (soit 19 et 18,5mol/L), fournies respectivement par la société Honeywell et Sigma Aldrich ont été utilisées pour préparer les solutions d'activation. Ces solutions ont une densité de 1,515 g/mL et une masse molaire de 40g/mol. Les certificats d'analyse sont présentés en Annexe C.

Les solutions d'activation sont préparées, 24h avant leur utilisation, par dilution de la solution mère afin d'obtenir la concentration souhaitée : 13mol.L⁻¹ (ou 13M). Son pH se situe aux alentours de 15. Cette concentration a été choisie suite aux essais préliminaires réalisés au L2MGC [195,196] afin de garder un compromis satisfaisant entre le comportement à l'état frais et à l'état durci des mortiers confectionnés. En effet, la viscosité des solutions de soude augmente significativement avec leur concentration. Le compromis d'une solution de 13mol.L⁻¹ (ou 13M) permet d'avoir une viscosité permettant le malaxage et la mise en place des mortiers tout en ayant suffisamment de soude pour que les réactions forment des produits liants capables d'atteindre une résistance en compression en fin de cure supérieure à 10 MPa. Une solution plus concentrée empêche une mise en œuvre correcte des mélanges alors qu'une solution plus diluée impacte défavorablement des résistances. De plus, du point de vue pratique, ce choix minimise les opérations avec la soude et les risques conséquents.

II.2 Préparation des mortiers et pâtes

Avant toute formulation, quelles que soient les conditions, les matières premières (précurseur, activateur et sable) sont stockées, pendant 24 heures, dans une chambre climatique maintenue à 20 ± 2°C.

II.2.1 Compositions étudiées

Pour les différentes formulations de mortier testées, avec rapport massique de filler calcaire (F) sur sable normalisé (SN) égal à 1/3, un rapport massique eau/réactifs (noté W/R) a été défini, afin de se rapprocher du rapport W/B (eau/liant) utilisé, en général, dans la littérature, pour la formulation de matériaux alcali-activés. Le rapport W/R correspond à la masse d'eau totale sur la masse totale de réactifs introduits lors de la préparation des mortiers, le sable normalisé étant considéré inerte.

La masse d'eau totale (W) prend en compte l'eau provenant de la dilution de la solution d'activation mais également l'eau de dissociation (selon équation 2.1) de l'hydroxyde de sodium participant à la formation de nouveaux produits.



La masse totale de réactifs (R , équation 2.2) représente la masse de calcite (CaCO_3) provenant du filler, la masse d'oxyde de sodium (Na_2O) provenant de la solution d'hydroxyde de sodium et du verre broyé (le cas échéant), la masse de dioxyde de silicium ou silice (SiO_2) provenant du verre broyé (le cas échéant) et de l'oxyde de calcium (CaO) provenant du verre broyé (le cas échéant) sur la base de la composition de chaque composant (Tableaux 2.1 et 2.2).

$$R = m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{Na}_2\text{O}(\text{NaOH})} + (m_{\text{Na}_2\text{O}(\text{verre})} + m_{\text{SiO}_2(\text{verre})} + m_{\text{CaO}(\text{verre})}) \quad (2.2)$$

Lorsque du verre broyé est ajouté, un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est alors défini (équation 2.3).

$$\frac{\text{Si}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{SiO}_2(\text{verre})}}{m_{\text{Na}_2\text{O}(\text{NaOH})} + m_{\text{Na}_2\text{O}(\text{verre})}} \quad (2.3)$$

SiO_2 représente la masse de silice contenue dans le verre broyé et Na_2O la masse d'oxyde de sodium contenue dans le verre broyé additionnée de celle contenue dans la solution d'activation.

Le sable normalisé a été considéré inerte et sa quantité de silice n'a pas été prise en compte dans la détermination du rapport précédent.

Pour la réalisation de certaines caractérisations, des pâtes ont également été formulées avec les mêmes compositions que celles des mortiers en enlevant seulement le sable normalisé. L'ensemble des formulations testées sont regroupées dans le Tableau suivant.

Nomenclature	[NaOH] (mol/L)	W/R	Ajout verre broyé ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)
0,45	13	0,45	0
0,50		0,50	0
0,45_0,35		0,45	0,35
0,45_0,62		0,45	0,62
0,45_0,82		0,45	0,82
0,50_0,35		0,50	0,35
0,50_0,62		0,50	0,62
0,50_0,82		0,50	0,82

Tableau 2.3 : Compositions des mortiers testés avec $F/SN = 1/3$.

II.2.2 Mise en œuvre

La mise en œuvre des mortiers, obtenus par activation alcaline de composés calcaires et siliceux, est similaire à celles des mortiers hydrauliques et suit la norme NF EN 196-1 [29]. Les solides (sable normalisé et précurseurs) ont été introduits dans le bol du malaxeur et malaxés à vitesse lente pendant 30 secondes afin d'obtenir une répartition homogène des constituants. La solution d'activation a alors été introduite et l'ensemble a à nouveau été malaxé pendant 30 secondes en vitesse lente puis 30 secondes en vitesse rapide. Un raclage du fond du bol ainsi que des parois a alors été effectué, dans un laps de temps de 90 secondes, pour s'assurer de l'homogénéité du matériau. Le reste éventuel de

solution d'activation a ensuite été ajouté et l'ensemble a été à nouveau malaxé 30 secondes en vitesse rapide pour terminer la procédure de gâchage.

La consistance du matériau à l'état frais est alors déterminée. Elle a été effectuée par la mesure de l'affaissement au mini-cône avec une procédure semblable à celle du cône d'Abram décrite dans la norme NF EN 12350-2 [200]. Le mini-cône est un cône tronconique qui mesure 10 cm de diamètre à sa base et 5 cm à son sommet pour une hauteur de 15 cm. Celui-ci est rempli avec du mortier en 3 couches avec 25 piquages par couche. Il est ensuite soulevé délicatement afin de mesurer l'affaissement du matériau (Figure 2.9).



Figure 2.9 : Essai d'affaissement au mini-cône.

Pour finir, trois éprouvettes prismatiques (4x4x16 cm) ont été confectionnées et ce pour chaque formulation décrite dans le Tableau 2.3. Elles ont été mises en place dans les moules, en 2 couches, chaque couche ayant été vibrée pendant 30 secondes sur une table vibrante afin d'évacuer des bulles d'air résiduelles (Figure 2.10).

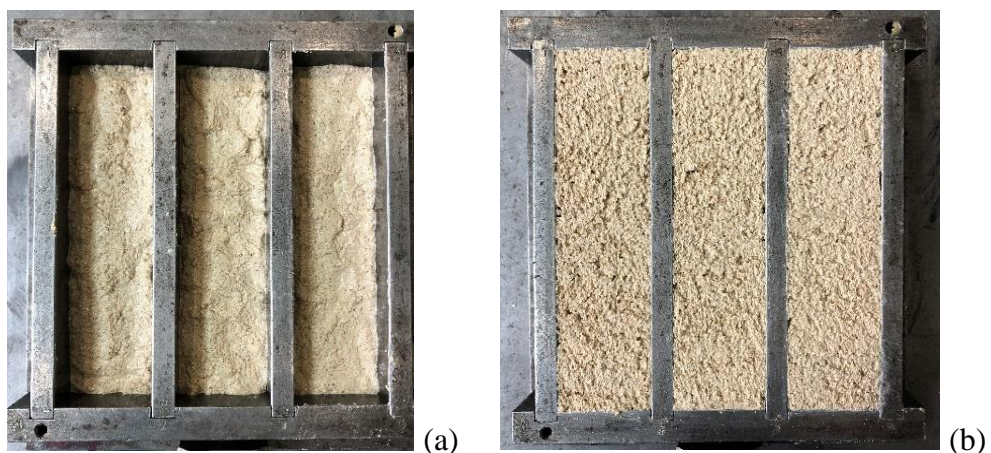


Figure 2.10 : Mise en place des éprouvettes prismatiques : (a) 1^{ère} couche après vibration, (b) 2^{ième} couche après vibration et arase.

Les moules ont ensuite été conservés dans des sacs étanches jusqu'au démoulage des éprouvettes (à 3 jours) pour minimiser la perte d'eau.

La confection des pâtes suit le même protocole que celui de la confection des mortiers sans introduction de sable. Pour la détermination des chaleurs d'hydratation, la confection des pâtes sera explicitée dans le paragraphe correspondant à la description de l'essai (§ II.3.1).

II.2.3 Cure des mortiers

Après démoulage, les éprouvettes ont subi une cure composée de deux étapes :

- conservation en sacs plastiques étanches,
- séchage dans une étuve.

La conservation en sacs étanches permet de maintenir une teneur en eau constante, nécessaire à la formation de produits hydratés puis la phase de séchage en étuve permet d'évaporer l'eau qui n'a pas réagi et qui, par la suite, peut s'avérer néfaste pour les résistances mécaniques [195]. Plusieurs cures, avec des durées et des températures de séchage différentes ont été testées. Les paramètres de ces cures sont regroupés dans le Tableau suivant.

Cure	Durée (jours)		Température étuve (°C)
	Sacs étanches	Etuve	
1	14	14	45°C
2	3	25	45°C
3	1	27	45°C
4	0	28	45°C
1b	14	14	38°C
2b	3	25	38°C

Tableau 2.4 : Paramètres des cures des mortiers.

II.3. Cinétique réactionnelle

La cinétique réactionnelle de l'activation alcaline a été suivie par la mesure de la chaleur dégagée par les pâtes en conditions semi-adiabatiques. Durant les différentes cures (Tableau 2.4), un suivi des pertes de masses des éprouvettes de mortier a également été effectué. Celui-ci a pour but d'estimer, indirectement, la quantité d'eau libre restante en fin de cure qui n'aura donc pas servi au cours du processus réactionnel.

II.3.1 Calorimétrie semi-adiabatique

La cinétique d'activation a été quantifiée sur pâte, ayant un rapport W/R similaire à celui des mortiers, au moyen de la mesure de la chaleur dégagée selon la méthode dite de "Langavant". Des calorimètres semi-adiabatiques ont été utilisés, en se référant à la norme NF EN 196-9 [201], dans une pièce à température contrôlée maintenue à $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (Figure 2.11).



Figure 2.11 : Dispositif de mesure de la chaleur d'hydratation : Calorimètres de Langavant.

Le principe de l'essai consiste à introduire une pâte encore fraîche dans un calorimètre afin de déterminer, d'après l'évolution de la température, la quantité de chaleur dégagée. C'est pour cela que les pâtes ont été préparées directement dans la boîte en acier, par malaxage manuel pendant 1 min et 35 s après introduction de la solution d'activation. Celle-ci a ensuite été immédiatement placée dans le calorimètre et la température a été enregistrée durant l'hydratation via un dispositif d'acquisition de données.

A une échéance donnée, la chaleur d'hydratation notée Q (exprimée en $J.g^{-1}$), dégagée par l'échantillon est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre (A) et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant pendant toute la durée de l'essai (B). Elle est définie au moyen de l'équation suivante :

$$Q = A + B = \frac{C}{m} \theta_t + \frac{1}{m} \int_0^t \alpha \cdot \theta_t \cdot dt \quad (2.4)$$

dans laquelle C est la capacité thermique totale du calorimètre exprimée en joules par kelvin ($J.K^{-1}$), m la masse de réactifs dans l'échantillon exprimée en grammes (g), t la durée d'hydratation exprimée en heures (h), α le coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre exprimé en joules par heure et par kelvin ($J.h^{-1} \cdot K^{-1}$) et θ_t la différence de température entre le calorimètre d'essai et le calorimètre de référence à l'instant t exprimée en kelvin (K).

Dans le cas de nos pâtes, le calcul de la capacité thermique totale du calorimètre (C en $J.K^{-1}$), y compris la boîte à mortier, se fait grâce à l'équation suivante :

$$C = 0,815m_{CaCO_3} + 1,114m_{Na_2O} + (0,7937m_{verre}) + 3,8m_{eau} + 0,50m_b + \mu \quad (2.5)$$

où m_{CaCO_3} , m_{Na_2O} , m_{verre} , m_{eau} , m_b , exprimées en grammes (g), sont respectivement les masses de la calcite, de l'oxyde de sodium, du verre (le cas échéant), de l'eau et de la boîte contenant l'échantillon et μ la capacité thermique du calorimètre à vide exprimée en joules par kelvin ($J.K^{-1}$). Les coefficients 0,815 ; 1,114 et 0,7937 (en $J.g^{-1}.K^{-1}$) correspondent respectivement aux capacités calorifiques massiques de la calcite, de l'oxyde de sodium et du verre broyé [202–204]. Les autres coefficients (3,8 et 0,5 $J.g^{-1}.K^{-1}$) correspondent respectivement aux chaleurs massiques de l'eau et de

la boîte à mortier. Les impuretés n'ont, quant à elles, pas été prises en compte dans le calcul de la capacité thermique totale du calorimètre. Elles représentent moins de 1% de la masse de la pâte.

II.3.2 Perte de masse durant la cure

Les éprouvettes ont été pesées, après démoulage, une fois par jour, tout au long de leur cure (sacs étanches puis étuve) afin de déterminer leur cinétique de perte de masse. Ce suivi permet également de s'assurer que la masse des échantillons est stabilisée avant de réaliser les différents essais de caractérisation. La perte de masse, exprimée en pourcentage, est déterminée selon la formule suivante :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.6)$$

où m_t représente la masse d'une série d'éprouvettes à l'instant t exprimée en grammes et m_0 la masse à t zéro (correspondant à la fin de la mise en place du mortier dans les moules) de la même série exprimée en grammes.

II.4 Propriétés des mortiers à l'état durci

II.4.1 Caractérisations physiques

II.4.1.1 Résistances mécaniques

La résistance à la flexion et à la compression des mortiers a été mesurée selon la norme NF EN 196-1 [29]. La presse utilisée est une presse de cimentier Quantech de chez 3R dont la capacité est de 8kN pour la flexion et 250kN pour la compression (Figure 2.12).



Figure 2.12 : Bâti de compression 250kN (gauche) et flexion 8kN (droite).

Les éprouvettes sont testées dans un premier temps en flexion trois points puis les deux morceaux obtenus servent dans un deuxième temps à la réalisation de deux essais de compression. Les essais

ont été effectués principalement à 28 jours mais pour certaines formulations ils ont été réalisés aussi à 70 jours (étude de la durabilité, § II.5).

II.4.1.2 Porosité et masse volumique

La porosité globale a été évaluée en suivant les recommandations des normes NF EN 1936 et NF P18-459 [205,206] sur des échantillons représentatifs prélevés à la suite des essais mécaniques. L'éthanol a été utilisé à la place de l'eau afin d'éviter l'éventuelle dissolution des produits de la réaction d'activation alcaline. Les mesures ont été réalisées 1 à 2 jours après les essais mécaniques comme suit :

- pesée des échantillons avant le début de l'essai pour déterminer la masse sèche (m_{sec}),
- mise sous vide des échantillons ($-0,88 \pm 0,01$ mbar) pendant 17 heures \pm 30min (Figure 2.13 (a)),
- introduction progressive de l'éthanol avec maintien de la pression à $-0,88 \pm 0,01$ mbar (Figure 2.13 (b)),
- rétablissement de la pression atmosphérique,
- pesée de l'échantillon immergé dans l'éthanol afin simuler une pesée de type hydrostatique (m_{EtOH}) (Figure 2.13 (c)),
- pesée de l'échantillon après essuyage rapide des surfaces afin d'éliminer l'éthanol superficiel (m_{sat}).

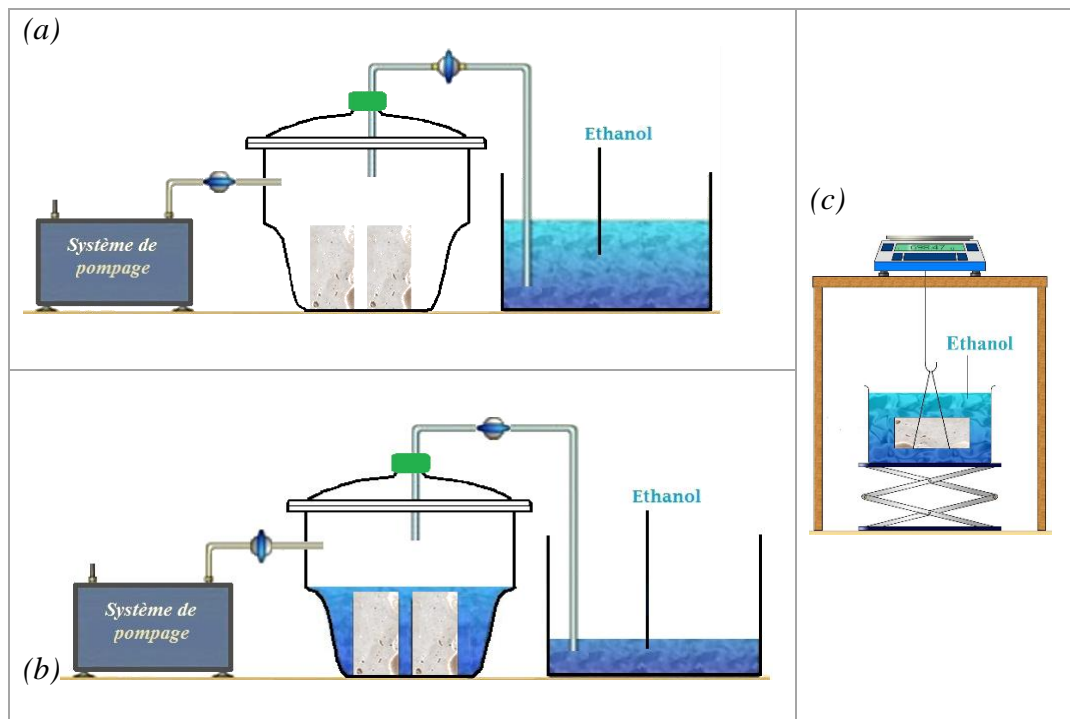


Figure 2.13 : Etapes de mesure de la porosité à l'éthanol : (a) mise sous vide des échantillons, (b) introduction éthanol, (c) pesée dans l'éthanol.

La porosité à l'éthanol (P) et la masse volumique (ρ) sont définies par les équations suivantes :

$$P = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{EtOH}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$\rho = \rho_{EtOH} \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_{EtOH}} \quad (2.8)$$

avec ρ_{EtOH} la masse volumique de l'éthanol ($0,7895\text{g.cm}^{-3}$) et m_{sec} , m_{sat} , m_{EtOH} les masses précédemment définies et exprimées en grammes (g). La méthode de détermination de la porosité accessible à l'éthanol étant une méthode qui intègre la totalité des pores accessibles sans les différencier en fonction de leur taille.

Des essais de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) ont également été réalisés car ils permettent de déterminer de manière quantitative la structure poreuse d'un solide (porosité totale, distribution en taille d'accès des pores et morphologie du réseau poreux). Le principe de cette méthode s'appuie sur le comportement non-mouillant du mercure. Afin de faire pénétrer le mercure dans le solide, une pression est appliquée. Celle-ci peut être assimilée à la pression capillaire (différence de pression entre celle du fluide non-mouillant et du fluide mouillant). Pour un pore cylindrique de rayon R, la pression capillaire est donnée par l'équation de Laplace (équation 2.9) :

$$P = \frac{2\sigma\cos\theta}{R} \quad (2.9)$$

avec P la pression capillaire (MPa), σ la tension de surface du mercure ($\sigma = 0,485\text{ N.m}^{-1}$), θ l'angle de contact mercure-solide ($\theta = 130^\circ$) et R le rayon d'accès au pore (m).

La mesure de porosité au mercure est réalisée en deux étapes : l'intrusion et l'extrusion de mercure. Lors de l'intrusion de mercure, une montée en pression progressive est appliquée provoquant le remplacement du fluide mouillant, la vapeur de mercure, par le fluide non-mouillant. Le mercure liquide remplit en premier les pores de rayons d'accès les plus larges puis ceux de rayons d'accès de plus en plus petits. A chaque augmentation de pression, il est possible de déterminer le volume de mercure injecté et ainsi de trouver la distribution de ce volume en fonction de la pression et donc du rayon d'accès des pores. Au cours de l'extrusion du mercure, la pression se relâche et le mercure liquide libère le réseau poreux et le milieu est imbibé par la vapeur de mercure en commençant par les capillaires les plus fins. Cet espace poreux représente la porosité dite libre. A la fin de cette étape, il reste une partie du mercure qui n'a pas pu être évacuée qui représente la porosité piégée. Une limite de la porosimétrie au mercure est la pression maximale appliquée qui définit une taille d'accès de pore minimale pouvant être déterminée. Les essais ont été réalisés avec un porosimètre Micromeritics Autopore IV 9500 (Figure 2.14) sur des échantillons prélevés dans les mortiers (volume inférieur ou égal à 3cm^3).



Figure 2.14 : Porosimètre Autopore IV 9500.

La pression maximale d'intrusion appliquée a été de 34,5MPa avec une durée d'équilibre de 10 secondes (pour la basse et la haute pression). Les diamètres de pores accessibles sont donc compris entre 36 nm et 865 μ m.

II.4.2 Caractérisations chimiques

Afin de réaliser la majeure partie des essais de caractérisation chimique des morceaux d'éprouvettes de mortier ont été prélevés aléatoirement après les essais de compression. Une partie a été réduite en poudre pour la réalisation des essais de diffraction des rayons X, d'analyses thermiques et de spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier. Elles ont été obtenues par broyage, à l'aide d'un vibrobroyeur RETZSCH, pendant 30 secondes à 1200 tours/minute (Figure 2.15) puis conservées en sachets étanches (zippés) jusqu'à la réalisation des différentes caractérisations. Une autre partie des morceaux d'éprouvettes de mortiers a été conservée, dans des boîtes fermées, pour la réalisation des observations microstructurales (topographie et cartographie chimique élémentaire).

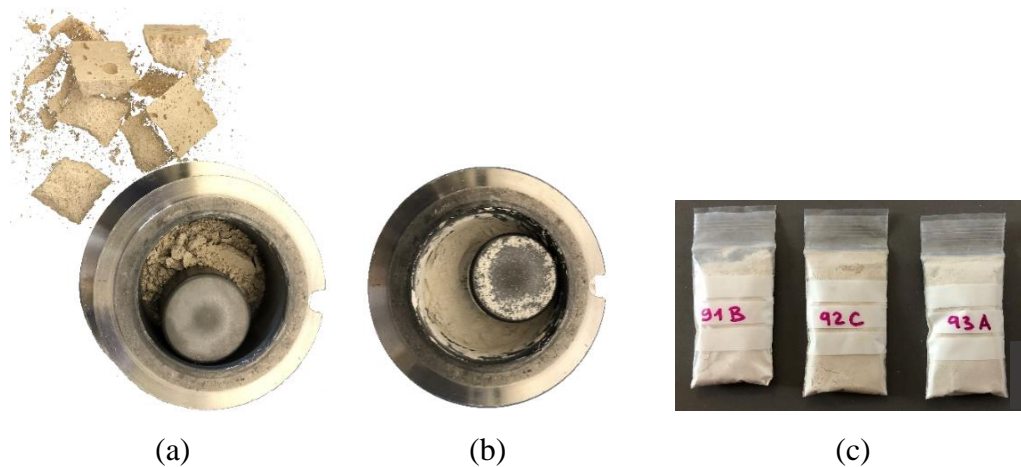


Figure 2.15 : Broyage de morceaux d'éprouvettes : (a) Morceaux prélevés et introduits dans le bol de broyage, (b) Poudre obtenue après broyage, (c) Poudre conservée en sacs étanches.

II.4.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse utilisée pour identifier les phases cristallines dans les matériaux. Elle se base sur les interférences produites (perte d'énergie des photons) lors des interactions rayonnement-matière. En effet, chaque cristal possède une unité chimique qui se répète, la maille cristalline. Celle-ci possède des longueurs d'arrêtes et des angles qui leur sont propres et peut être définie comme un assemblage organisé de plans atomiques plus ou moins denses et plus ou moins ordonnés, les plans réticulaires (Figure 2.16).

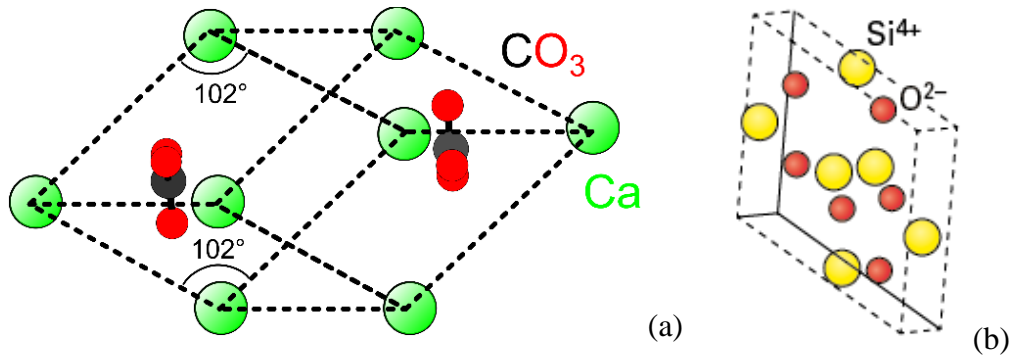


Figure 2.16 : Mailles cristallines élémentaires : (a) Calcite [207], (b) Quartz [208].

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques (produit par un tube anodique) rencontre un cristal, il est dévié et renvoyé dans des directions spécifiques liées aux dimensions et à l'orientation du réseau cristallin selon la loi de de Bragg (équation 2.10) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.10}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d la distance inter-réticulaire entre des plans cristallographiques, θ l'angle de Bragg ou demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) et n l'ordre de diffraction (Figure 2.17).

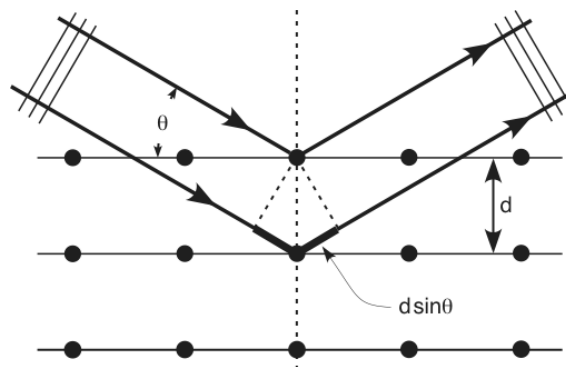


Figure 2.17 : Illustration loi de Bragg [209].

Le signal obtenu est retranscrit sous forme de courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles spécifiques de diffraction caractéristiques des phases cristallines composant l'échantillon analysé. Les essais ont été réalisés, sur des échantillons de mortier préalablement broyés, avec un diffractomètre X-Pert 3 Powder, Malvern Panalytical, équipé d'une anode en cuivre ($\lambda(K\alpha) =$

1,540598 Å), de la Division Physique et Chimie de l'IRCGN (Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale) basée à Pontoise. Les balayages ont été effectués avec un pas de $0,0167^\circ$ et un temps de comptage de 57,15 secondes par pas pour des angles, en 2θ , allant de 5 à 70° .

II.4.2.2 Analyses thermiques

Les essais réalisés se basent sur le couplage de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse thermodifférentielle (ATD). L'ATG permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'ATD, quant à elle, consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte. Leur couplage permet de différencier les réactions de dissociation (pics associés à une perte de masse) des transformations cristallographiques (pics sans perte de masse associée) mais également de déterminer leur caractère endothermique ou exothermique (Figure 2.18).

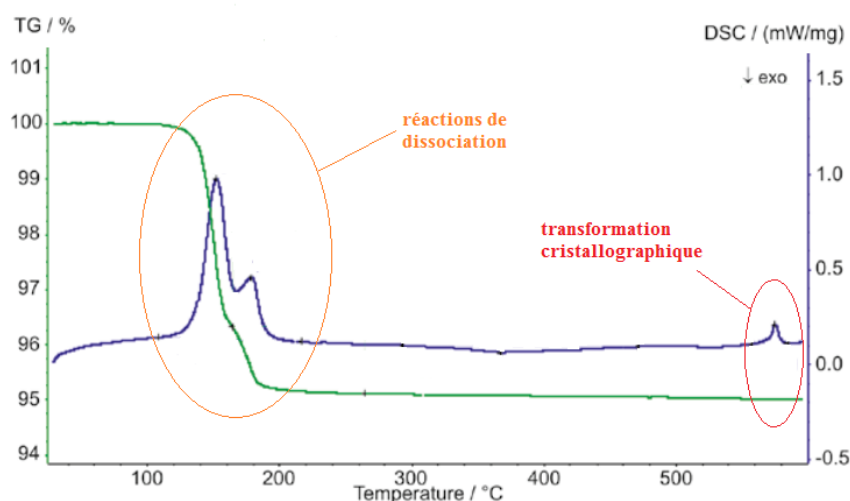


Figure 2.18 : Exemple de courbes d'analyses thermiques réalisées sur un échantillon de mortier de plâtre [210].

L'appareil utilisé pour la réalisation de ces essais est le STA 449 F1 Jupiter de NETZSCH (Figure 2.19).



Figure 2.19 : STA 449 F1 Jupiter de NETZSCH [210].

Les essais se déroulent sous atmosphère inerte (azote) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à atteindre une température de 1100°C. Pour cette gamme de mesure, des creusets en alumine ont été utilisés et remplis avec une masse de 100 mg environ d'échantillon broyé, provenant du prélèvement effectué sur les échantillons de mortier ou de pâte. A partir des résultats obtenus, il a été possible d'identifier puis de quantifier les produits formés dans nos mortiers. Les hypothèses de travail ainsi que la méthode de calcul seront présentées et discutées dans la partie résultats expérimentaux (§ III.1.1.3).

II.4.2.3 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est une technique qui permet de déterminer la composition chimique d'une substance. Elle se base sur la décomposition d'un phénomène physique sur une échelle de grandeur relative à une énergie. Cette technique permet d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule. Elle exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie distincts sur la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de l'échantillon (Figure 2.20).

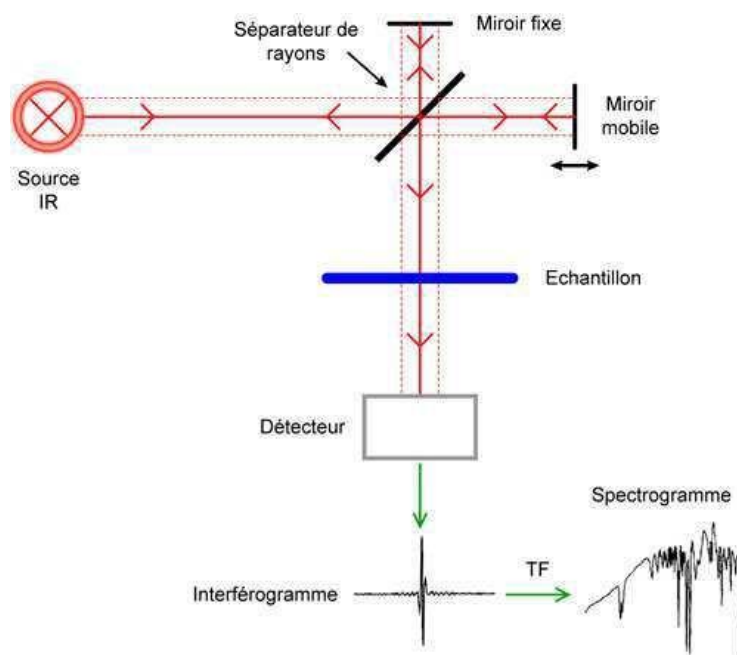


Figure 2.20 : Schéma de principe d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [211].

L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. Un spectromètre Alpha de chez BRUKER (Figure 2.21), équipé d'une cellule ATR (analyse de surface), disponible au laboratoire ERRMECe (Equipe de Recherche sur les Relations Matrice Extracellulaire-Cellule), membre de l'Institut des Matériaux (I-Mat) de CY Cergy Paris Université, a été utilisé pour mesurer, simultanément, la transmittance des échantillons pour tous les nombres d'ondes compris entre 600 et 4000cm⁻¹.

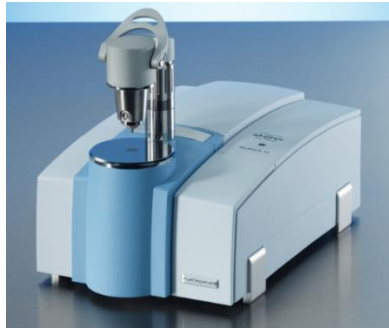


Figure 2.21 : Spectromètre FTIR Alpha BRUKER [212].

Une correction de la ligne de base, fournie dans le logiciel OPUS du spectromètre, a été effectuée sur l'ensemble des spectres collectés. Les matériaux analysés sont soit des échantillons solides (prélevés dans les mortiers et réduits en poudre) soit des échantillons pâteux (prélevés dans la pâte à différents âges). Les échantillons de matière première ont été analysés sous forme brute (filler calcaire = poudre, sable normalisé = grains et verre = morceaux).

II.4.2.4 Microscopie électronique à balayage et microanalyse X

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la surface basée sur le principe des interactions électrons-matières. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui interagissent avec la matière :

- soit par rétrodiffusion des électrons incidents, sans perte d'énergie,
- soit avec une émission d'électrons secondaires, avec perte d'une partie de leur énergie (par succession de chocs),
- soit avec l'émission de photons X et d'électrons Auger.

En fonction du signal étudié (Figure 2.22), il est possible d'accéder à différentes informations tels que le contraste topographique (électrons secondaires) et/ou le contraste chimique (électrons rétrodiffusés), ainsi que des microanalyses élémentaires (cas d'un couplage avec détecteur à dispersion en énergie des rayons X ou EDX).

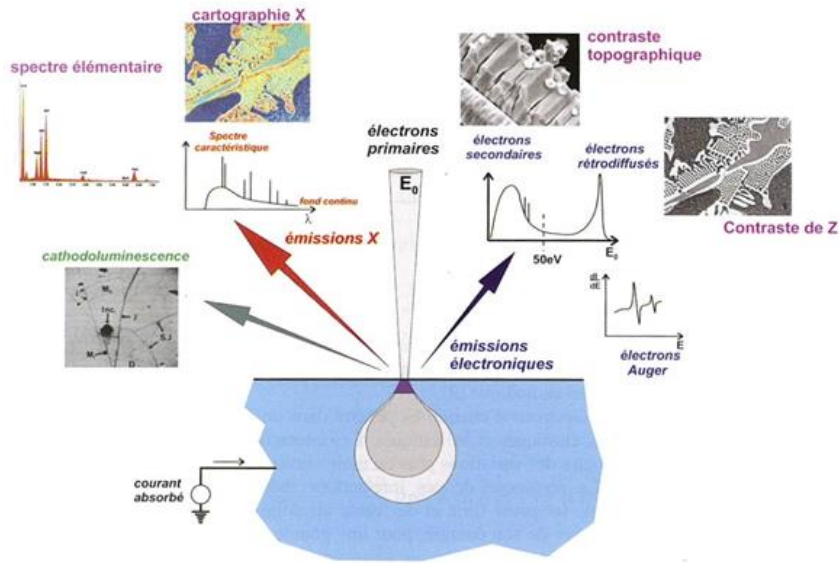


Figure 2.22 : Différentes interactions électrons-matière et informations correspondantes accessibles via la microscopie électronique à balayage [213].

Les observations microstructurales ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), Gemini 300 de la société ZEISS, installé à la Plateforme Microscopies et Analyses (M&A), I-Mat, CY Cergy Paris Université (Figure 2.23).



Figure 2.23 : MEB Gemini 300, ZEISS.

Le faisceau d'électrons incidents est généré par effet de champ (Field Emission Gun ou FEG) et permet de travailler avec des tensions d'accélération (EHT) de 1 à 20kV. La pression dans la chambre peut être ajustée en fonction de la conductivité électronique et des taux d'humidité des échantillons : de vides poussés (HV), pression inférieure à 1.10^{-7} Pa, à des vides dégradés (VP) avec des pressions pouvant atteindre 500Pa via l'introduction d'azote. Le MEB est également couplé à un spectromètre Quantax de chez Bruker AXS pour la réalisation de microanalyses X. Celui-ci permet de réaliser des identifications chimiques élémentaires ponctuelles mais aussi des cartographies. La

préparation des échantillons de mortier et les conditions opératoires ont été adaptées en fonction de la nature des informations souhaitées :

- pour les observations topographiques et les analyses EDX ponctuelles, une fracture fraîche, provenant des échantillons de mortier, est réalisée puis métallisée au platine (dépôt entre 5 et 7nm) afin de rendre les échantillons conducteurs d'électrons. Les observations sont effectuées en mode HV avec une EHT de 10kV (observations) ou 15kV (analyses) et une distance de travail de 8,7mm,
- pour les observations en contraste chimique et les cartographies EDX, un morceau d'éprouvette de mortier a été prélevé puis imprégné de résine époxy, sous vide. Une fois la résine durcie, l'échantillon imprégné été poli, grâce à une polisseuse semi-automatique (Metaserv 250 de chez Buehler, Figure 2.24) avec des disques de polissage (équivalents à des papiers SiC allant de #80 à 4000) et un lubrifiant pour matériaux sensibles à l'eau.



Figure 2.24 : Polisseuse semi-automatique Metaserv 250 BUEHLER.

Un quadrillage a ensuite été tracé au marqueur afin de délimiter des zones de travail (Figure 2.25).

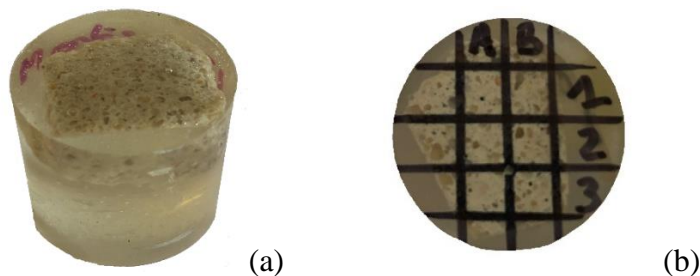


Figure 2.25 : Préparation d'échantillons de mortiers pour analyses EDX : (a) après imprégnation de résine, (b) après polissage et délimitation des zones de travail.

Les échantillons n'ont pas été métallisés afin de pouvoir réaliser, à postériori, d'autres types d'analyses. Les observations ont donc été effectuées à pression variable (mode VP, avec une pression de 30Pa), avec une tension d'accélération de 15kV et une distance de travail de 8,9mm.

Troisième partie
Etude de l'activation alcaline du calcaire

Dans ce chapitre nous nous intéresserons dans un premier temps à la réactivité du calcaire avec un activateur alcalin simple, l'hydroxyde de sodium. Le processus réactionnel sera suivi expérimentalement, à travers de la mesure de la chaleur mise en jeu lors de l'activation de pâtes et sera accompagné de l'identification des produits formés au cours du temps et jusqu'à la fin de la cure par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction de rayons X (DRX). De plus, une méthodologie de quantification des produits formés dans les mortiers à la fin de la cure, basée sur l'analyse thermique gravimétrique (ATG), sera développée pour évaluer l'avancement de réaction à ce stade. Par la suite, nous nous intéresserons à l'influence de différents paramètres de formulation (W/R, température de formulation, nature de la solution d'activation) et de cure (durée, hygrométrie et température) sur les propriétés des mortiers alcali-activés. Cette étude est nécessaire afin d'obtenir une formulation optimisée, avec des propriétés satisfaisantes, à l'état frais comme durci, qui pourrait être utilisée comme nouveau matériau de construction en substitution des matériaux cimentaires classiques analogues. Une modélisation thermochimique du matériau obtenu sera également proposée. Pour terminer, nous présenterons l'impact environnemental et étudierons la durabilité de la formulation optimisée.

III.1. Etude de la réactivité du calcaire

En premier lieu, l'étude porte sur des pâtes dont la proportion des constituants (filler calcaire, hydroxyde de sodium et eau) est identique à celle des mortiers, étudiés par la suite. Ces proportions ont été définies suite aux études préliminaires (§I.4.3) cherchant un compromis ouvrabilité-résistances mécaniques satisfaisant, assurant la mise en œuvre et les performances mécaniques. Les détails concernant les matériaux et les conditions de confection sont détaillés dans le paragraphe II.2. Les principaux paramètres de formulation, pour les pâtes et les mortiers, sont l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est maintenue constante à 13M et des rapports W/R fixés à 0,45 et 0,50. De ce fait, l'augmentation du rapport W/R entraîne non seulement l'augmentation de la quantité d'eau mais également celle du Na_2O (provenant de la solution d'hydroxyde de sodium) par rapport à celle du calcaire. Dans le cas des mortiers, le rapport filler calcaire/sable est égal à 1/3.

III.1.1 Cinétique du processus réactionnel

Les processus réactionnels mis en jeu lors de la synthèse matériaux alcali-activés (MAA au sens large), que ce soient des géopolymères et polymères inorganiques ou d'autres types de matériaux alcali-activés ont été largement étudiés. Ils présentent respectivement trois et deux étapes décrites lors

de l'étude bibliographique (§I.3.1 et I.3.2). L'activation alcaline du calcaire ayant été très peu étudiée, sa cinétique réactionnelle n'est pas encore clairement identifiée. Seule l'étude de Firdous and al. [165] a montré, via la corrélation d'essais de calorimétrie isotherme, d'essais de DRX in situ et de mesures de pH, que l'activation de différents calcaires par une solution de silicate de sodium, présentait deux pics exothermiques. Le premier a été attribué au mouillage et à la dissolution des phases réactives et le second à la précipitation du Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$) et/ou la formation de C-S-H peu cristallisés. Pour les liants obtenus par activation alcaline de calcaire, avec une solution d'hydroxyde de sodium, aucune étude cinétique détaillée du processus n'a été entreprise jusqu'à présent. Cette étude cinétique a donc été réalisée par calorimétrie semi-adiabatique associée à des mesures par spectroscopie infrarouge afin de pouvoir identifier des phases formées tout au long du processus réactionnel.

III.1.1.1 Suivi de la chaleur dégagée au cours de l'activation des pâtes

Le suivi de la chaleur d'activation a été réalisé sur des pâtes pendant 14 jours. Cette durée a été choisie car elle correspond à la durée de conservation, en sacs étanches des mortiers, sélectionnée lors de l'étude préliminaire [195]. Elle a été supposée suffisante pour permettre au processus réactionnel de se produire. La Figure 3.1 présente les courbes de chaleur cumulée pour les deux rapports W/R testés.

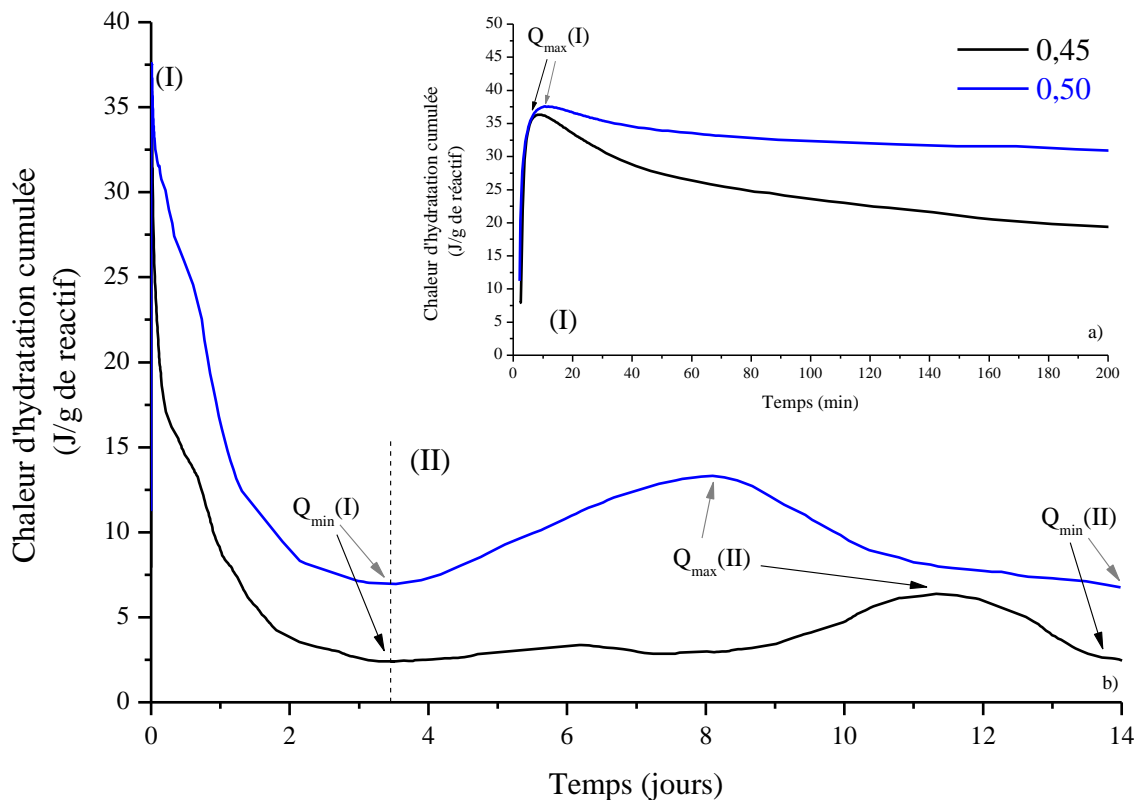


Figure 3.1 : Chaleur d'activation cumulée obtenue pour des pâtes avec $W/R=0,45$ et $0,50$ durant les premières heures (a) et pour l'ensemble de la durée de l'essai (b).

Quel que soit le rapport W/R, les courbes de chaleur cumulée présentent deux montées et deux descentes qui ont été attribuées à deux phases, notées (I) et (II). Pour chacune d'entre elles des valeurs

caractéristiques de la chaleur cumulée dégagée ($Q_{\max}(I)$, $Q_{\min}(I)$, $Q_{\max}(II)$, $Q_{\min}(II)$) ont été définies. Elles sont indiquées sur la Figure 3.1 et regroupées dans le Tableau suivant.

		W/R	
		0,45	0,50
(J/g)	$Q_{\max}(I)$	36,33 (8min 30s)	37,56 (10min 27s)
	$Q_{\min}(I)$	2,40 (3-4 jours)	6,95 (3-4 jours)
	$Q_{\max}(II)$	6,40 (11 jours)	13,32 (8 jours)
	$Q_{\min}(II)$	2,51 (14 jours)	6,76 (14 jours)

Tableau 3.1 : Valeurs caractéristiques (J/g) relatives aux phases (I) et (II) observées lors du suivi de la chaleur d'activation cumulée des pâtes avec $W/R=0,45$ et $0,50$.

La première phase débute juste après la mise au contact de la soude avec le fillier calcaire (i.e. au début de l'enregistrement, soit 1 minute et 35 secondes après introduction de la soude, Figure 3.1 a)). Durant celle-ci, la chaleur mesurée augmente très rapidement (réaction exothermique) pour atteindre $Q_{\max}(I)$ puis la chaleur diminue continuellement et tend à se stabiliser à $Q_{\min}(I)$ entre le 3^{ème} et le 4^{ème} jour de l'essai quel que soit le rapport W/R. A partir du 4^{ème} jour, la chaleur ré-augmente légèrement pour atteindre $Q_{\max}(II)$ mais avec des durées significativement différentes. La chaleur mesurée redescend à un nouveau niveau minimal $Q_{\min}(II)$ à la fin de l'essai quel que soit le rapport W/R.

Les variations observées dans les courbes de chaleurs cumulées sont étonnantes. Elles suivent les variations de température mesurées au cours des essais (Figure 3.2). A titre indicatif, les flux de chaleur (calculés à partir de la chaleur cumulée) sont donnés en Annexe D.

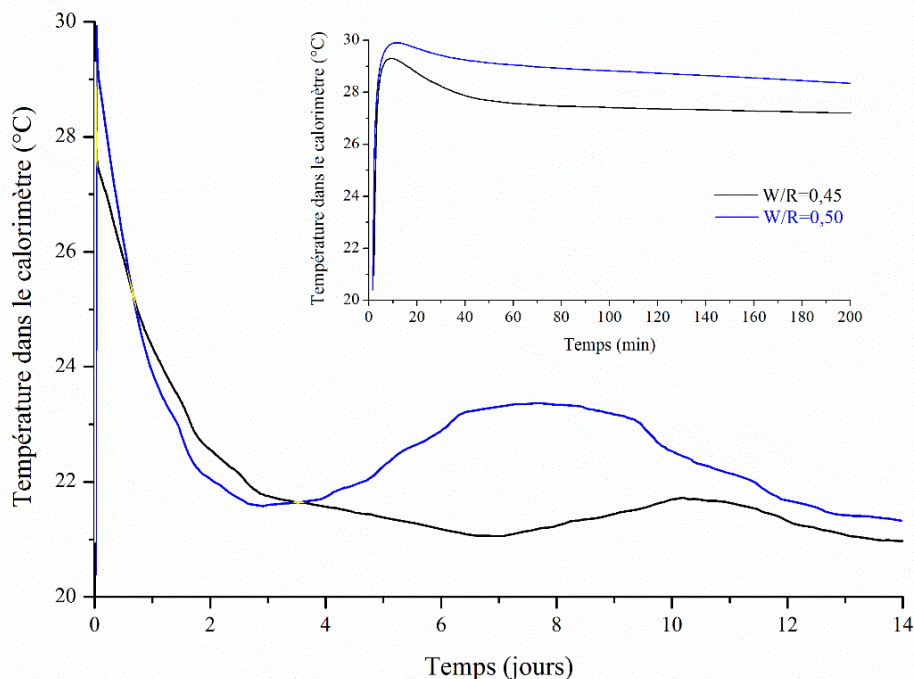


Figure 3.2 : Températures mesurées sur des pâtes avec $W/R=0,45$ et $0,50$ durant les premières heures (a) et pour l'ensemble de la durée de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique (b).

Dans la littérature, la phase (I) est généralement attribuée au mouillage initial des particules et à la dissolution de la phase réactive ainsi qu'à la formation des premiers motifs ou unités silicatés (i.e. premières réactions chimiques) dans les systèmes alcali-activés contenant de la silice additionnée ou non de calcaire [130,134,135,140,154,165,214–216]. Firdous and al. [165] ont, via des essais de DRX in-situ, confirmé la dissolution de la calcite durant cette première phase. La phase (II) a été déjà observée dans les systèmes de calcaire alcali-activés par une solution de silicate de sodium [165] (Figure 1.38, §I.4.2) mais celle-ci était beaucoup plus brutale. Elle était attribuée à la formation de natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$) et/ou de C-S-H peu cristallins. Dans notre système, du fait de l'absence de silice réactive en milieu alcalin, cette phase ne peut pas être attribuée à la formation de C-S-H. De plus, cette deuxième phase étant plus longue et beaucoup moins intense que la première, il est également peu probable qu'elle puisse être attribuée à la formation de natron. Il nous est donc, à ce stade, impossible d'attribuer la phase (II) à un quelconque processus réactionnel. Le suivi FTIR réalisé au cours du temps, présenté et discuté dans le prochain paragraphe (§III.1.1.2.1), aidera à mieux identifier les réactions pendant cette phase du processus réactionnel.

Nous pouvons cependant noter des différences entre les quantités de chaleur mises en jeu (Q_{\min} et Q_{\max} des différentes phases) et leur cinétique (durée/temps d'apparition des phases) en fonction du rapport W/R des pâtes : durant phase (I), l'augmentation de la quantité d'oxyde de sodium solide (~ 3% et consécutive à l'augmentation du rapport W/R, compte tenu que la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée est de 13N pour les deux mélanges) entraîne une augmentation de la chaleur mise en jeu mais en même temps, l'augmentation de la quantité d'eau (~ 14%) semble ralentir la cinétique (dilution des espèces en solution). Ce phénomène a également été observé lors de l'activation alcaline, avec des solutions de NaOH, de laitiers substitués ou non par du métakaolin [214,216]. Durant la phase (II), la cinétique réactionnelle semble s'inverser. Ceci pourrait s'expliquer par la consommation de l'eau pour la création des produits de la réaction qui « figent » le système, limitant le mouillage des particules de calcite n'ayant pas encore réagi et/ou la possible migration des espèces en solution.

Synthèse des résultats : Le processus réactionnel de l'alcali-activation du calcaire peut se décomposer en deux grandes phases : la phase (I) composée d'une réaction exothermique rapide suivie d'une réaction endothermique lente dépendante du rapport W/R, correspond au mouillage et à la dissolution des particules de calcite ainsi qu'à la formation des premiers produits. La phase (II), plus longue et composée aussi d'une première réaction exothermique (beaucoup plus lente et moins intense que celle de la première phase) suivie d'une réaction probablement endothermique lente n'a pas pu être à ce stade clairement identifiée. Compte-tenu que ce type de processus réactionnel est caractéristique des matériaux alcali-activés, il est possible qu'elle corresponde à une phase de

condensation/polycondensation des futurs produits créés. Afin de confirmer la nature exacte des processus réactionnels mis en jeu au cours de ces deux phases, un suivi de l'identification des produits de la réaction au cours du temps a été réalisé par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier. Il est présenté dans le paragraphe suivant.

III.1.1.2 Identification des produits de la réaction au cours du temps

III.1.1.2.1 Durant la cure humide

Les mesures par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées sur des échantillons de pâtes confectionnées avec des rapports W/R de 0,45 et 0,50 et conservés à 20°C dans des flacons hermétiquement fermés pour des durées caractéristiques précédemment identifiées lors du suivi de la chaleur d'activation. La Figure 3.3 présente ces spectres ainsi que celui du calcaire avant contact avec la solution d'activation. Les bandes caractéristiques du filler calcaire se situent à 2517, 1795, 1396, 873 et 713 cm^{-1} . Elles correspondent aux différents modes de vibration de l'ion carbonate dans la calcite.

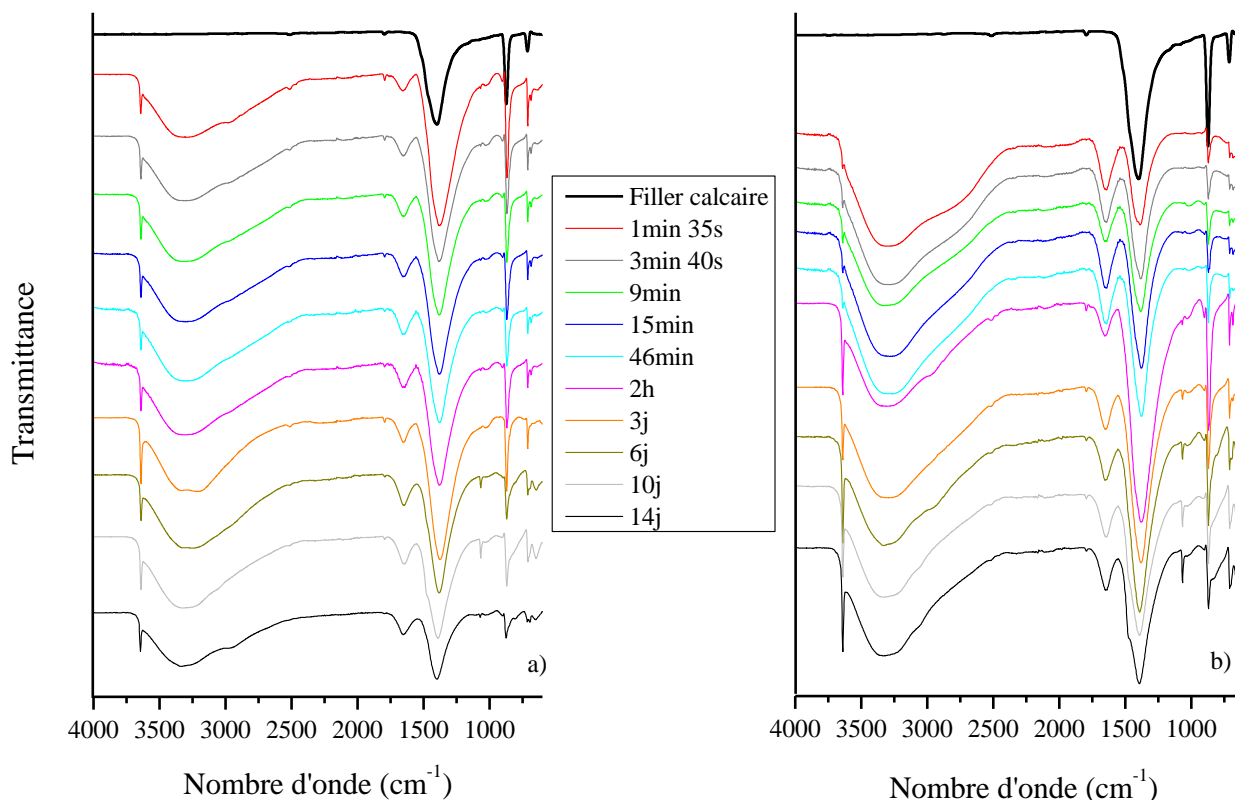


Figure 3.3 : Spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec $W/R=0,45$ (a) et $0,50$ (b) durant l'essai de chaleur d'activation.

Elles sont respectivement assignées aux modes $2\nu_2+\nu_4$, $\nu_1+\nu_4$, ν_3 (étirement asymétrique), ν_2 (rotation hors du plan) and ν_4 (rotation dans le plan) [217]. Les spectres des pâtes sont différents de celui du calcaire et ce quel que soit la région du nombre d'onde. Les changements débutent à partir de l'enregistrement de la calorimétrie semi-adiabatique soit après 1 minute et 35 secondes de mise en

contact du filler et de la solution d'hydroxyde de sodium, dont les bandes caractéristiques sont données en Annexe E ainsi que celles du Na_2O .

Dans la région $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ des spectres (Figure 3.4 a) et b)), quel que soit le rapport W/R, deux nouveaux pics apparaissent et restent visibles jusqu'à 14 jours : le premier à 3645cm^{-1} correspondant au pic principal de la portlandite [218] et le second, plus large, dans la région $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'étirement de la liaison O-H dans les molécules d'eau ou les groupes hydroxyles [219]. Un pic très faible, à 2512cm^{-1} , relatif au mode $2\nu_2+\nu_4$ de vibration de l'ion carbonate dans la calcite est également visible. Par contre, les bandes caractéristiques du NaOH (ou Na_2O) ne sont pas visibles. Le pic caractéristique de la portlandite augmente au cours du temps indiquant une progression dans la réaction. La large bande caractéristique des molécules d'eau change de forme dans le temps (affinement) et ce changement est fonction du rapport W/R : pour $W/R=0,45$, elle semble se dédoubler à 3 jours puis tend à former un plateau après 4 jours pour finir sous la forme d'un seul pic (vers $3320\text{-}3315\text{cm}^{-1}$) au-delà de 7 jours. Pour le rapport $W/R=0,50$, elle semble former un plateau dès 9 minutes d'enregistrement qui tend à s'affiner au fur et à mesure du suivi.

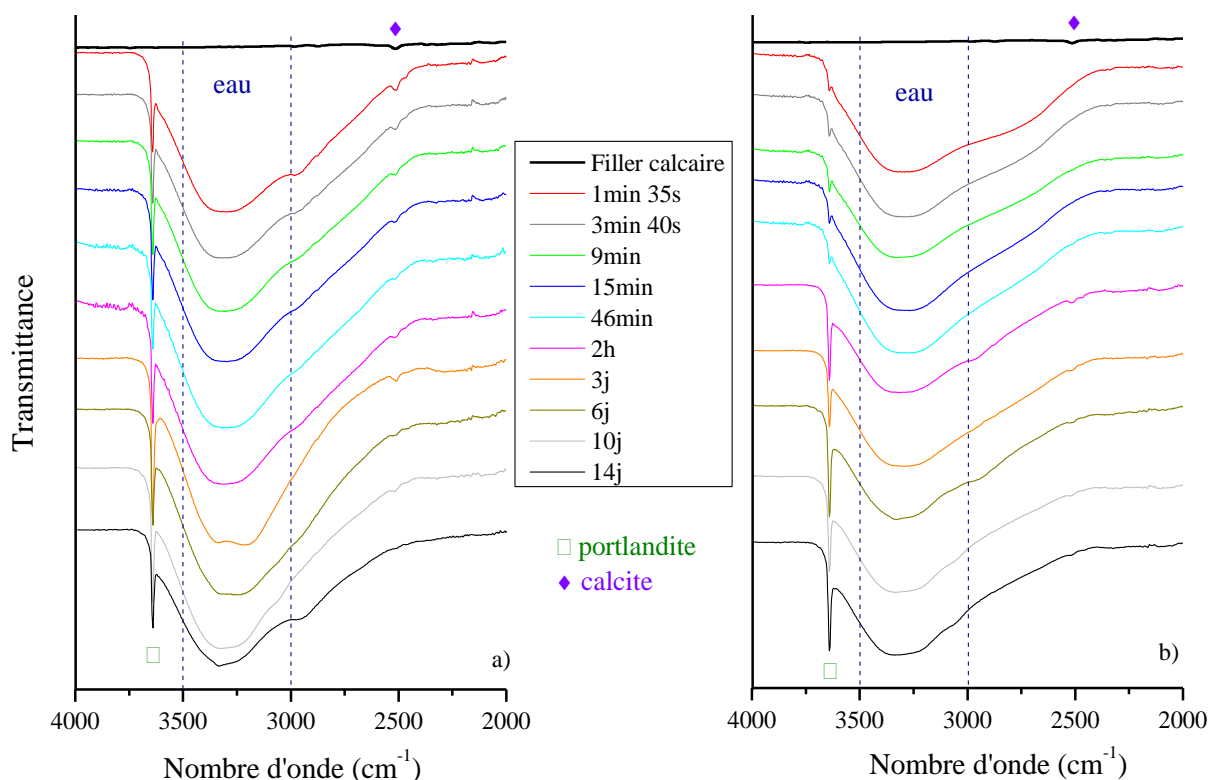


Figure 3.4 : Région $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ des spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec $W/R=0,45$ (a) et $0,50$ (b) durant l'essai de chaleur d'activation.

Ceci semble indiquer une transformation/modification des molécules d'eau qui doivent participer à la formation d'autres produits de la réaction. Le pic relatif à la calcite, à 2512cm^{-1} , disparaît au bout de 14 jours dans le cas de la pâte avec $W/R=0,45$, par contre dans la pâte avec $W/R=0,50$ il est toujours présent et tend à diminuer après 3 jours et ce jusqu'à la fin de l'enregistrement (14 jours). Ceci indique

clairement une consommation, plus ou moins rapide (en fonction du W/R), de la calcite au cours du temps.

Dans la région $2000-1000\text{cm}^{-1}$ des spectres (Figure 3.5 a) et b)), quel que soit le rapport W/R, deux nouveaux pics apparaissent également et restent présents jusqu'à la fin du suivi : un premier autour de 1656cm^{-1} relatif au mode de vibration ν_2 de l'eau dans la gaylussite [178,220] et un second à 1068cm^{-1} relatif au mode de vibration ν_1 de l'ion carbonate dans la pirssonite [178,220,221] et/ou la gaylussite [178,220]. Il devient de plus en plus visible entre 1min 35s et 3 jours (phases (I) du suivi de la chaleur d'activation) puis augmente au cours du temps quel que soit le rapport W/R. L'ensemble des modes de vibration dans les doubles carbonates hydratés issus de la littérature [178,179,220,221] sont regroupés en Annexe E. De plus, des changements sont également visibles dans les deux pics caractéristiques du calcaire de cette région : le plus important, à 1396cm^{-1} , se décale dans un premier temps (entre 1min 35s et 3 jours soit durant la phase (I) observées lors du suivi de la chaleur d'activation) vers des nombres d'onde plus faibles (1376 et 1378cm^{-1} pour respectivement les pâtes avec un W/R de 0,45 et 0,50). Quel que soit le rapport W/R aucune bande caractéristique du NaOH (ou Na_2O) n'a été identifiée.

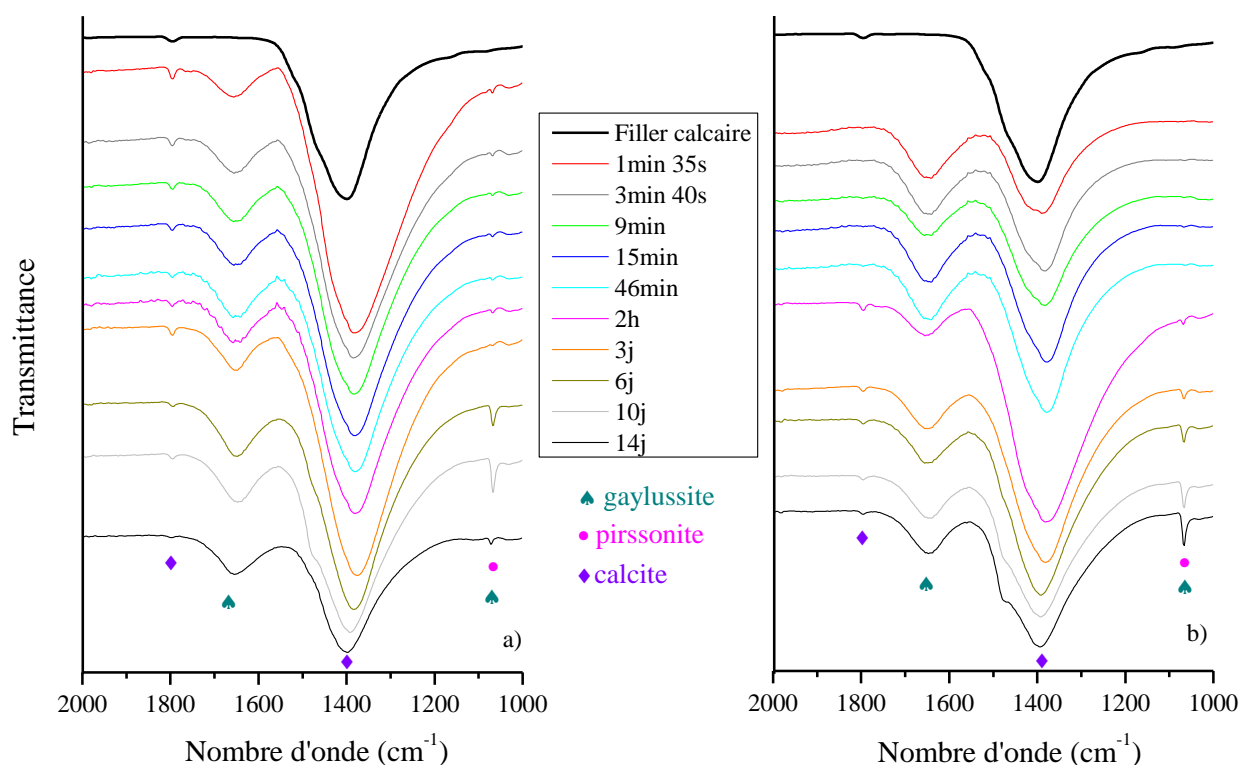


Figure 3.5 : Région $2000-1000\text{cm}^{-1}$ des spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec $W/R=0,45$ (a) et $0,50$ (b) durant l'essai de chaleur d'activation.

La cinétique de décalage de ce pic est cohérente avec le suivi de la chaleur d'activation. Au-delà de 3 jours (soit durant la phase (II) du suivi de la chaleur d'activation), le décalage se fait vers des nombres d'ondes plus élevés (1393cm^{-1} pour les deux pâtes testées). Le second, plus faible, à 1795cm^{-1} , est toujours présent mais diminue avec le temps confirmant la consommation du réactif.

Tous ces changements indiquent un réarrangement des ions carbonates ainsi qu'une modification dans la molécule de calcite et donc une progression dans la réaction de formation des produits.

Dans la région $1000-600\text{cm}^{-1}$ des spectres (Figure 3.6 a) et b)), quel que soit le rapport W/R, deux nouveaux pics apparaissent. Ils se situent autour de 903 et 685cm^{-1} . Le premier est attribué à la vibration de l'eau ou de l'ion carbonate (ν_2 $^{12}\text{CO}_3^{2-}$) de la gaylussite [178,179,220] et/ou de la pirssonite [178,179] et le second à la vibration de l'ion carbonate (ν_4 CO_3^{2-}) de la gaylussite [178,179,220,221]. Par contre, aucune des bandes caractéristiques du NaOH (ou Na_2O) ne sont visibles. De plus, dans cette région, deux des pics caractéristiques du filler calcaire (873 et 713cm^{-1}) présentent des changements dans leur position et dans leur forme. Les modifications sur le pic caractéristique de la calcite à 873cm^{-1} se produisent principalement entre 1min 35s et 3 jours (phase (I) observées lors du suivi de la chaleur d'activation) et diffèrent légèrement en fonction du rapport W/R : lorsque le rapport W/R est de 0,45, le pic s'affine et un épaulement apparaît à 848cm^{-1} alors que lorsque le rapport W/R est de 0,50, le pic s'affine également mais l'épaulement apparaît à 862cm^{-1} puis se décale à 847cm^{-1} après 2 heures. Ces changements se produisent dans la région de vibration de l'ion carbonate (ν_2 $^{12}\text{CO}_3^{2-}$) présent dans la gaylussite [179] et/ou la pirssonite [178].

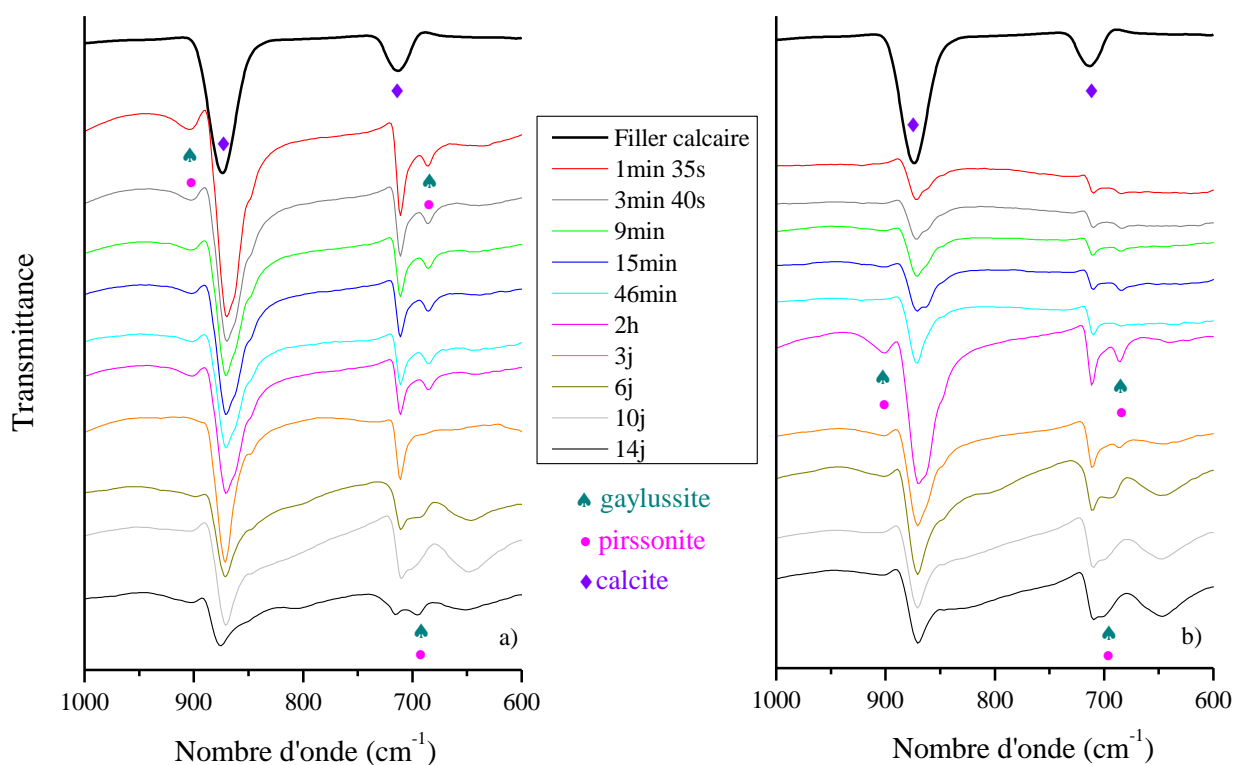


Figure 3.6 : Région $1000-600\text{cm}^{-1}$ des spectres FTIR du calcaire et des pâtes avec $W/R=0,45$ (a) et $0,50$ (b) durant l'essai de chaleur d'activation.

A partir de 3 jours, le pic décalé diminue au cours du temps et l'épaulement reste toujours visible. Le pic caractéristique de la calcite situé à 713cm^{-1} se décale vers les nombres d'ondes plus faibles, respectivement à 710 et 711cm^{-1} pour les rapports $W/R=0,45$ et $0,50$, dès 1 minute et 35 secondes.

Pour le rapport $W/R=0,45$, un nouveau pic apparaît à 685 cm^{-1} entre 1 minute et 35 secondes et 2 heures, il disparaît à 3 jours et redevient plus ou moins visible à partir de 6 jours tout en étant décalé à 695 cm^{-1} . Pour le rapport $W/R=0,50$, un nouveau pic apparaît à $695\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ après 3 jours et reste présent jusqu'à la fin de l'essai, soit 14 jours. Ces changements se situent dans la région de vibration de l'ion carbonate ($\nu_4\text{ CO}_3^{2-}$) présent dans la gaylussite et/ou la pirssonite [178,179,220,221]. Tous ces changements indiquent également un réarrangement des ions carbonates ainsi qu'une modification dans la molécule de calcite et donc une progression dans la réaction de formation des produits.

Au cours des 14 premiers jours de contact entre le calcaire et la solution d'hydroxyde de sodium, quel que soit le rapport W/R , différents changements se produisent : presque instantanément, la portlandite se forme. Au cours du temps la calcite se modifie et des carbonates de calcium et sodium hydratés commencent à se structurer. La calcite ne disparaît pas totalement pour autant. De plus, étant donné la forte présence d'eau, diminuant lentement avec le temps, les carbonates de calcium et sodium hydratés ne semblent pas pouvoir atteindre leur structure cristallisée (i.e. gaylussite et/ou pirssonite). L'absence de bandes caractéristiques du NaOH (ou Na_2O) tout au long du suivi indiquent que celui-ci est totalement consommé au cours du processus réactionnel.

Afin affiner l'identification de la composition des produits après 14 jours de réaction, des analyses thermiques ont été effectuées sur des échantillons de pâte prélevés à la fin de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.7.

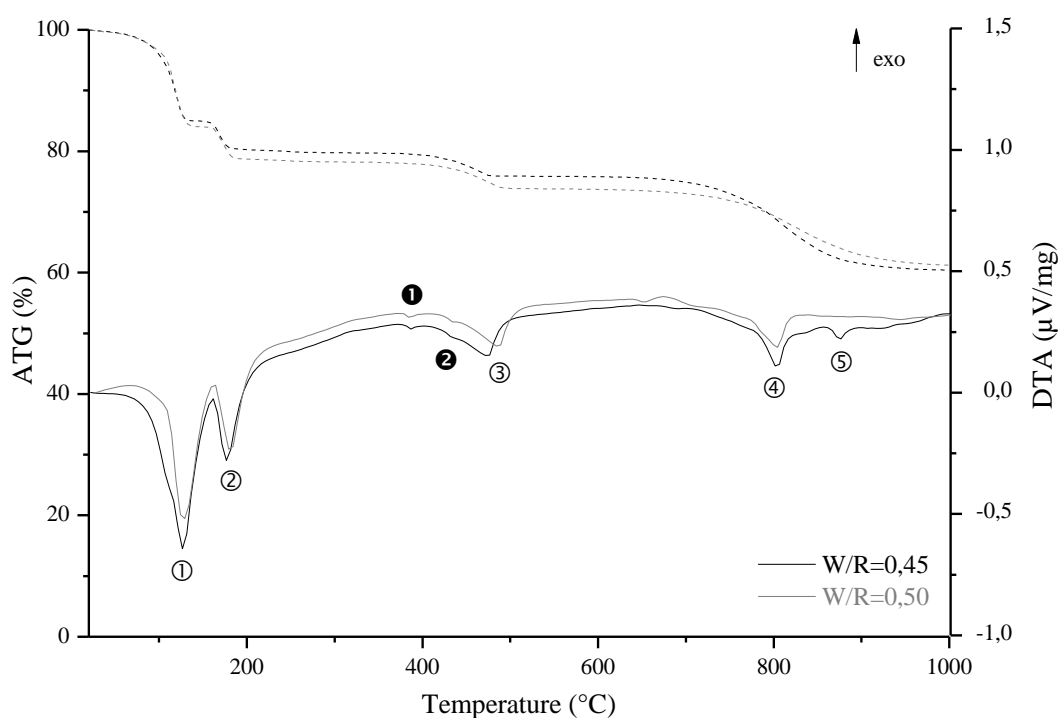
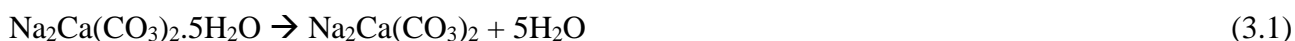


Figure 3.7 : Analyse thermique des pâtes ($W/R=0,45$ et $0,50$) à la fin de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique (courbe en pointillés : ATG et courbe en trait plein : ATD).

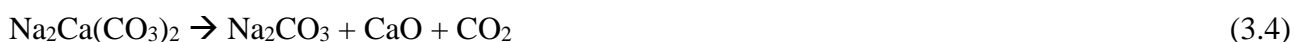
Quel que soit le rapport W/R, cinq pics endothermiques avec perte de masse associée (① à ⑤, réaction de dissociation) sont visibles ainsi que deux pics endothermiques sans perte de masse (❶ et ❷, transformation cristallographique). Les pics ① et ② en dessous de 200°C (126-127°C et 177-179°C) sont relatifs à des départs d'eau, respectivement dans la gaylussite et la pirssonite [178,189,190], indiquant la présence de ces deux phases dans les pâtes après 14 jours de mise en contact entre le calcaire et la solution d'hydroxyde de sodium. Ces réactions de dissociation entraînent la formation de nyerereite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (équations 3.1 et 3.2).



Le pic ③, à 475-483°C, est relatif à la déshydratation de la portlandite [222]. Elle conduit à la formation d'oxyde de calcium, selon l'équation suivante.



Les pics ④ et ⑤, au-dessus de 700°C (800-803 et 875°C) sont associés à des décarbonatations, respectivement dans la nyerereite [189] et le filler calcaire (Annexe F), selon les équations suivantes.



Les pics ❶ et ❷, respectivement à 385 et 430°C, sont dus à des transformations cristallographiques ($\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$) dans la structure de la nyerereite issue de la précédente décomposition de la gaylussite et de la pirssonite [178].

La principale différence observable pour les pâtes est un décalage de quelques degrés (entre 1 et 9°C en fonction des réactions mises en jeu) vers les plus hautes températures lorsque le rapport W/R augmente. Ce décalage peut s'expliquer par la différence d'avancement dans le processus réactionnel, identifié lors du suivi de la chaleur d'activation mise en jeu (§III.1.1.1). Les analyses thermiques confirment donc la présence des phases identifiées lors du suivi FTIR pendant l'essai de calorimétrie, à savoir la portlandite, la gaylussite et la pirssonite plus ou moins bien formées à cause de la forte quantité d'eau encore présente après 14 jours de contact entre le filler calcaire et la solution d'hydroxyde de sodium.

Synthèse des résultats : A partir de ce suivi, il est possible d'attribuer plus finement des phénomènes réactionnels aux différentes phases observées lors du suivi de la chaleur d'activation : la première phase (phase (I)), composée en première partie par une réaction rapide et fortement exothermique, est attribuée au mouillage et la dissolution des particules de calcite, accompagné de la formation de la portlandite. Durant la deuxième partie de cette phase caractérisée par une réaction endothermique et la diminution de la chaleur mesurée, de nouvelles liaisons se mettent en place (i.e. bandes caractéristiques des carbonates de calcium et sodium hydratés) et la dissolution de la calcite se

poursuit. Au cours de la phase (II), les liaisons caractéristiques des autres produits de la réaction (gaylussite et/ou pirssonite) se structurent de plus en plus (modification des bandes relatives à l'eau et aux ions carbonates contenues dans ces produits), sans pour autant atteindre leur structuration finale. A ce stade, le processus réactionnel peut se rapprocher de celui mis en jeu dans la production de matériaux alcali-activés dans lesquels les précurseurs contiennent du calcium, généralement sous forme d'oxyde de calcium ($1\% < \text{CaO} < 45\%$, §I.3.2).

III.1.1.2.2 Durant le séchage à 45°C

Etant donné que l'identification des produits dans les pâtes, après 14 jours de contact entre le filler calcaire et la solution d'hydroxyde de sodium, est similaire, le suivi de l'évolution de la composition des pâtes durant leur séchage est effectué seulement pour l'un des rapport W/R. Une pâte, avec un rapport W/R=0,45, a donc été séchée en étuve à 45°C pendant 14 jours afin de simuler l'ensemble de la cure que suivront par la suite les échantillons de mortier. Le suivi de l'évolution de cette pâte a été effectué par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (Figure 3.8) et par analyses thermiques (Figure 3.9) après 1, 3, 7 et 14 jours en étuve.

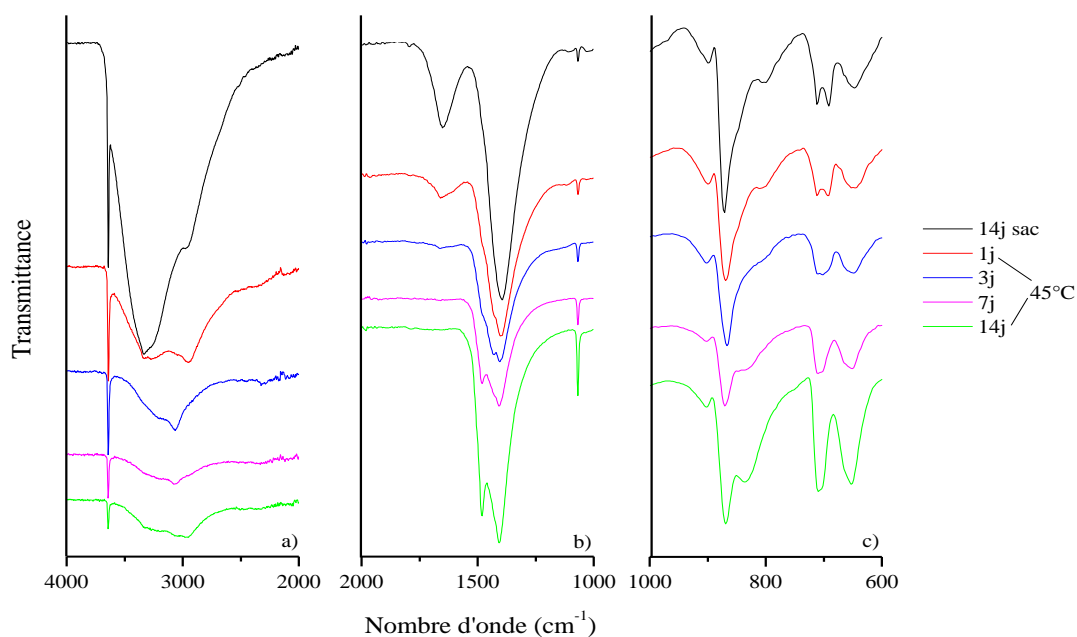


Figure 3.8 : Spectres FTIR d'une pâte avec W/R=0,45 avant le début du séchage et après 1, 3, 7 et 14j de séchage en étuve à 45°C pour différentes régions de nombre d'onde : a) région 4000-2000 cm^{-1} , b) région 2000-1000 cm^{-1} et c) région 1000-600 cm^{-1} .

Dans la région 4000-2000 cm^{-1} (Figure 3.8 a)), le pic caractéristique de la portlandite (3645 cm^{-1}) semble diminuer au cours du temps. Cette diminution est principalement visible après 3 jours de séchage à 45°C. Il se peut que celle-ci se carbonate avec le temps où qu'elle contribue à la formation d'autres produits de la réaction. Comme attendu, la large bande, dans la région 3500-3000 cm^{-1} (vibration de la liaison O-H dans les molécules d'eau), diminue fortement dès le premier jour de séchage à 45°C mais également au fur et à mesure du séchage. Ceci indique que le séchage élimine

l'eau, surement présente en excès, ou favorise son incorporation dans la formation des autres produits de la réaction (i.e. gaylussite et/ou pirssonite).

Dans la région $2000-1000\text{cm}^{-1}$ (Figure 3.8 b)), le premier pic, très faible, caractéristique du calcaire (1795cm^{-1}) disparaît après 1 jour de séchage à 45°C . Sa consommation se poursuit donc même durant la phase de séchage et semble s'accélérer. Le pic relatif au mode de vibration ν_2 de l'eau dans la gaylussite [178,220] (autour de 1656cm^{-1}) diminue fortement après 1 jour passé en étuve à 45°C , cette diminution continue durant les deux jours suivants de séchage. Il a totalement disparu après 7 jours. L'eau de la gaylussite semble donc avoir totalement disparue. Un des pics caractéristiques du calcaire qui s'était décalé durant la phase de suivi de la chaleur d'activation (de 1396 à 1376cm^{-1}) présente un léger épaulement à 1432cm^{-1} après 1 jour de séchage à 45°C . Cet épaulement se modifie, au fur et à mesure du séchage, pour aboutir à un dédoublement de plus en plus prononcé du pic initialement caractéristique du calcaire. Après 14 jours à 45°C , ce double pic se positionne à 1481 et 1408cm^{-1} . Il est spécifique de la vibration de l'ion carbonate ($\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$) de la pirssonite [178,179,220,221]. Le dernier pic (à 1068cm^{-1}) présent dans cette région relatif au mode de vibration ν_1 de l'ion carbonate dans la pirssonite [178,220,221] et/ou la gaylussite [178,220] augmente au fur et à mesure du séchage à 45°C . Compte-tenu de la disparition de l'eau de la gaylussite, précédemment observée, il semble plus probable que ce dernier pic soit à attribuer essentiellement à la pirssonite. L'augmentation de la hauteur de ce double pic confirme une continuité dans la structuration des carbonates de calcium et sodium hydratés (i.e. principalement de la pirssonite) durant la phase de séchage.

Dans la région $1000-500\text{cm}^{-1}$ (Figure 3.8 c)), le pic situé aux alentours de 900cm^{-1} est présent du début à la fin du séchage, il est relatif à la vibration de l'eau ou de l'ion carbonate ($\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$) de la gaylussite [178,179,220] et/ou de la pirssonite [178,179]. Cependant, compte tenu de la disparition du pic caractéristique de la vibration de l'eau de la gaylussite, il est maintenant plus opportun de l'attribuer à la pirssonite. Le pic suivant (870cm^{-1}) accompagné de son épaulement (803cm^{-1}) changent de forme et de position au fur et à mesure du séchage : le pic principal se décale légèrement vers de plus faibles nombres d'onde au fur et à mesure que son épaulement disparaît (entre 1 et 3 jours), il revient ensuite à sa position initiale mais l'épaulement s'est transformé en dédoublement du pic principal et se situe, après 14 jours de séchage, à 830cm^{-1} . Ce double pic est seulement caractéristique de la vibration de l'ion carbonate ($\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$) de la pirssonite [178]. De plus, le double pic, à 711 (caractéristique du calcaire) et 691cm^{-1} (caractéristique de la molécule de gaylussite et/ou de pirssonite), change également au cours du séchage, il tend à former un seul et même pic situé à 709cm^{-1} après 14 jours à 45°C . Ce pic est attribué à la vibration de l'ion carbonate ($\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$) de la pirssonite [179]. Ces modifications confirment donc la disparition de la gaylussite au fur et à mesure

du séchage au profit de la cristallisation de la pirssonite. Le dernier pic, situé à 646cm^{-1} , relatif à la vibration de l'ion carbonate ($\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$) dans la gaylussite et/ou la pirssonite [178,179,220,221], se décale très légèrement, à 650cm^{-1} , vers des nombres d'ondes plus importantes après 7 jours en étuve. Ce léger décalage indique que ce pic doit maintenant être attribué seulement à la pirssonite [179,220].

Le suivi FTIR de la pâte durant son séchage, montre clairement que l'eau encore restant après 14 jours du cure humide (*pendant laquelle a été opéré le suivi de chaleur d'activation des pâtes qui est également équivalente à la conservation des mortiers en sacs étanches*) disparaît totalement durant le séchage permettant ainsi à la pirssonite de se former aux dépens de la gaylussite. Après 14 jours de séchage à 45°C , il reste seulement que de la portlandite et de la pirssonite.

Des essais d'ATG-ATD ont également été réalisés, après 1, 3, 7 et 14 jours de séchage pour confirmer ou infirmer les modifications observées durant le suivi FTIR. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.9.

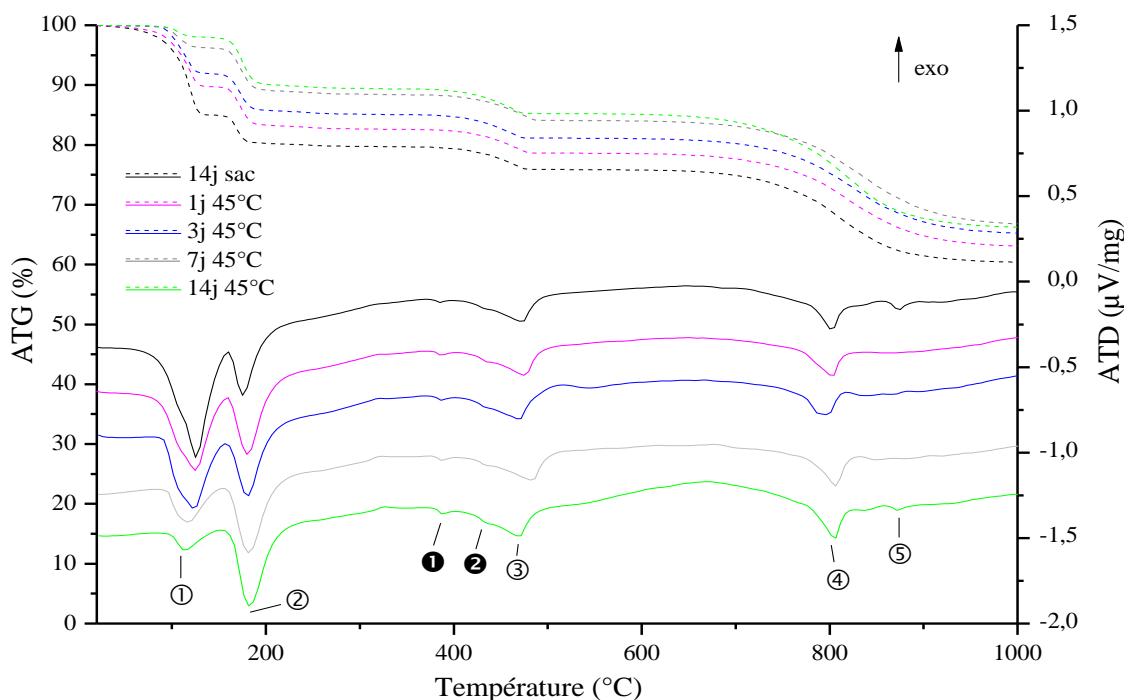
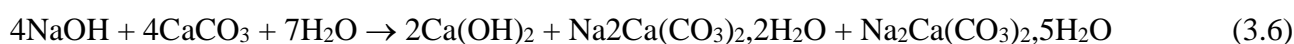


Figure 3.9 : Analyse thermique d'une pâte avec $W/R=0,45$ après la fin du suivi de la chaleur d'activation et durant son séchage en étuve à 45°C (courbe en pointillés : ATG et courbe en trait plein : ATD).

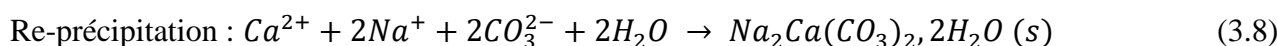
Quelle que soit la durée de séchage, cinq pics endothermiques avec perte de masse associée (① à ⑤) et deux pics endothermiques sans perte de masse (❶ et ❷) sont visibles. Leur identification a été préalablement établie (§III.1.1.2.1.). Au fur et à mesure du séchage, des modifications ont principalement lieu sur les deux premiers pics (① et ②), respectivement relatifs à la déshydratation de la gaylussite et de la pirssonite : la température de décomposition de la gaylussite diminue au fur et à mesure du séchage (de 127 à 114°C) alors que celle de la pirssonite augmente (176 à 182°C). Ceci indique une possible transformation de la gaylussite en pirssonite au cours de la phase de séchage

à 45°C. Les pertes de masses respectivement associées suivent la même tendance et semblent donc confirmer cette hypothèse. Notons cependant que de la gaylussite est toujours présente, en très faible quantité, à la fin du cycle de séchage alors qu'elle semblait avoir totalement disparu lors du suivi FTIR. Cette différence peut s'expliquer par l'échantillonnage/le prélèvement de la pâte pour la réalisation de ces deux essais. Il en est de même pour l'explication de la présence ou non du cinquième pic endothermique observé (⊕), relatif à la décarbonatation du filler calcaire). En effet celui-ci est seulement visible dans l'échantillon de pâte conservé durant 14 jours en sac et dans l'échantillon de pâte conservé 14 jours en sacs et ensuite séché pendant 14 jours à 45°C.

Ces analyses thermiques confirment les résultats obtenus précédemment lors du suivi FTIR. A savoir que la réaction entre le filler calcaire et l'hydroxyde de sodium, en présence d'eau, conduit à la formation de portlandite, de pirssonite et de gaylussite (équation 3.6).



L'étape de séchage, nécessaire à la finalisation de la formation de certains produits de la réaction, peut s'apparenter à une étape de précipitation. D'ailleurs, la formation de la pirssonite, dans des systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ présents lors d'une des étapes du procédé de fabrication du papier kraft, est expliquée à partir d'un mécanisme de dissolution-re-précipitation selon les équations 3.6 et 3.7 [223] :



Il consiste dans la réaction entre très petites quantités d'ions Ca^{2+} dissous avec les ions Na^+ et CO_3^{2-} qui initie, par nucléation primaire hétérogène, la cristallisation de la pirssonite. Les particules de carbonate de calcium non dissoutes agissent comme sites de nucléation. Au fur et à mesure, la formation de cristaux de pirssonite épuise les ions Ca^{2+} de la solution, provoquant ainsi davantage de dissolution des particules de CaCO_3 pour maintenir le processus de cristallisation comme illustré dans la Figure 3.10.

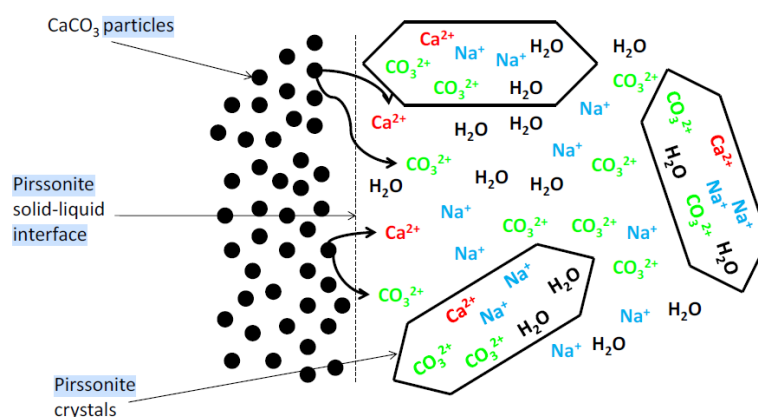


Figure 3.10 : Illustration du mécanisme de formation de la pirssonite dans Green Liquor Systems of the Kraft Process [223].

Synthèse des résultats : Le séchage à 45°C durant 14 jours permet d'enlever l'eau présente en excès mais semble également permettre aux carbonates de calcium et sodium hydratés de finaliser leur structuration et/ou de précipiter, le tout accompagné de la disparition de la gaylussite au bénéfice de la pirssonite. Ce résultat est cohérent avec le diagramme d'équilibre proposé par Bury pour les systèmes carbonate de sodium-carbonate de calcium-eau [184]. A savoir que la gaylussite est en équilibre avec la pirssonite entre 37 et 40°C, la température exacte dépend de la concentration de la solution de carbonate de sodium avec laquelle la gaylussite et la pirssonite sont en contact.

Conclusion III.1 :

Le processus réactionnel mis en jeu lors de l'activation alcaline du calcaire est un processus qui peut être décrit par deux grandes étapes, comme dans le cas des matériaux alcali-activés :

- étape (A) : elle correspond à la phase (I) du suivi de la chaleur d'activation. Cette étape est relative au mouillage et à la dissolution de la calcite accompagnée de la précipitation immédiate de portlandite (partie exothermique). Conjointement, d'un début de structuration de liaisons caractéristiques de carbonates de calcium et sodium hydratés (i.e. gaylussite et pirssonite) se produit,
- étape (B) : elle correspond à la phase (II) du suivi de la chaleur d'activation. La dissolution du calcaire s'atténue, sa structuration moléculaire change et de l'eau est « consommée ». Au fur et à mesure, la solution et les espèces ioniques disponibles pour le processus réactionnel vont s'appauvrir et la réaction va ralentir.

Une étape complémentaire, le séchage à 45°C, permet de finaliser la précipitation de certains produits de la réaction via l'évaporation de l'eau résiduelle ne servant pas à la formation des produits hydratés.

III.1.2 Identification et quantification des produits dans les mortiers

III.1.2.1 Identification des produits

Afin de confirmer l'identification des produits obtenus dans les pâtes et la non réactivité du sable normalisé avec l'hydroxyde de sodium ([164], Figure 2.8 §II.1.3), des éprouvettes de mortier ont été préparées (rapports W/R de 0,45 et 0,50) puis conservées en sacs étanches durant 14 jours et ensuite séchées à 45°C pendant 14 jours (cure 1). A la fin de la cure, des échantillons sont prélevés pour être caractérisés par différentes techniques présentées dans le paragraphe II.4.2 (FTIR et DRX).

La Figure 3.11 présente les spectres FTIR en comparaison avec les spectres des matériaux solides initiaux (filler calcaire et sable normalisé) afin de faciliter l'identification des bandes/liaisons caractéristiques des molécules.

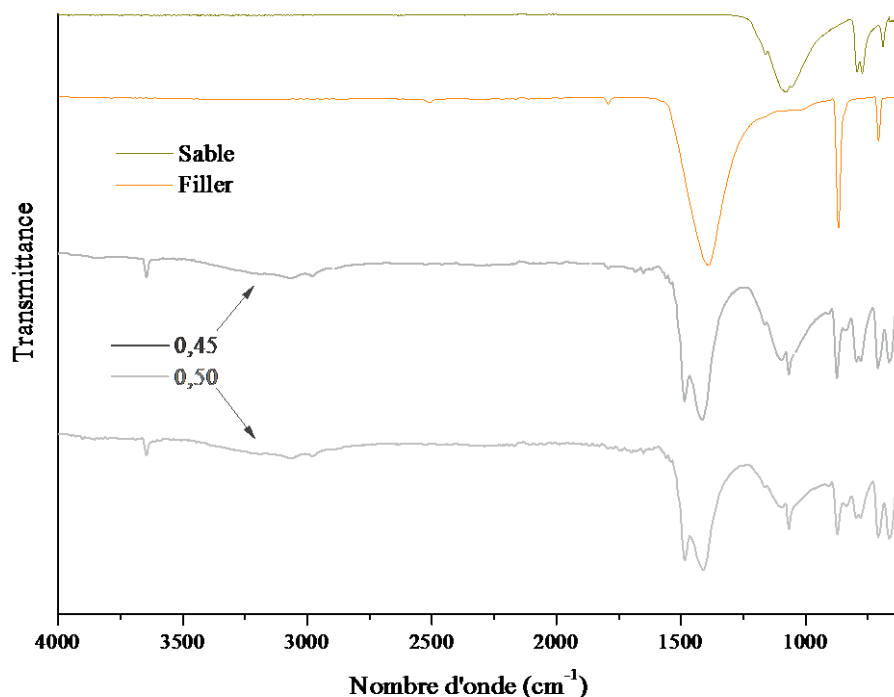


Figure 3.11 : Spectres FTIR des mortiers 0,45 et 0,50 après leur cure (cure 1) en comparaison avec les spectres des matières premières (filler calcaire et sable normalisé).

Les bandes caractéristiques du sable normalisé se situent à 1164, 1091, 1058, 796, 778, 694cm⁻¹. Celles du filler calcaire sont celles précédemment identifiées lors de l'étude de la cinétique réactionnelle (§III.1.1.2.1). Comme dans les pâtes, aucune des bandes caractéristiques du NaOH (ou Na₂O) n'ont été identifiées. Les spectres des mortiers 0,45 et 0,50 sont similaires, ils présentent les bandes caractéristiques du sable (1164, 1091, 796, 778cm⁻¹) mais celles à 1058 et 694cm⁻¹ sont masquées par des bandes caractéristiques des produits de la réaction d'alcali-activation. Les bandes du filler calcaire ne sont plus visibles ou ont été modifiées (dédoublément et/ou décalage) comme nous l'avons vu lors de l'étude de la cinétique de réaction (§III.1.1.2). Les spectres FTIR montrent donc que les mortiers sont composés de sable, de portlandite et de pirssonite quel que soit le rapport W/R et qu'il ne reste pas d'activateur quel que soit sa forme (NaOH ou Na₂O).

La Figure 3.12 présente les diffractogrammes obtenus sur les mêmes mortiers alcali-activés à la fin de la cure (i.e. 0,45 et 0,50). Seuls les principaux pics de chaque phase cristalline identifiées ont été référencés. Les phases cristallines présentes dans les mortiers alcali-activés, quel que soit le rapport W/R, sont le quartz (JCPDS 46-1045), la calcite (JCPDS 05-0586), la pirssonite (JCPDS 24-1065) et la portlandite (JCPDS 44-1481).

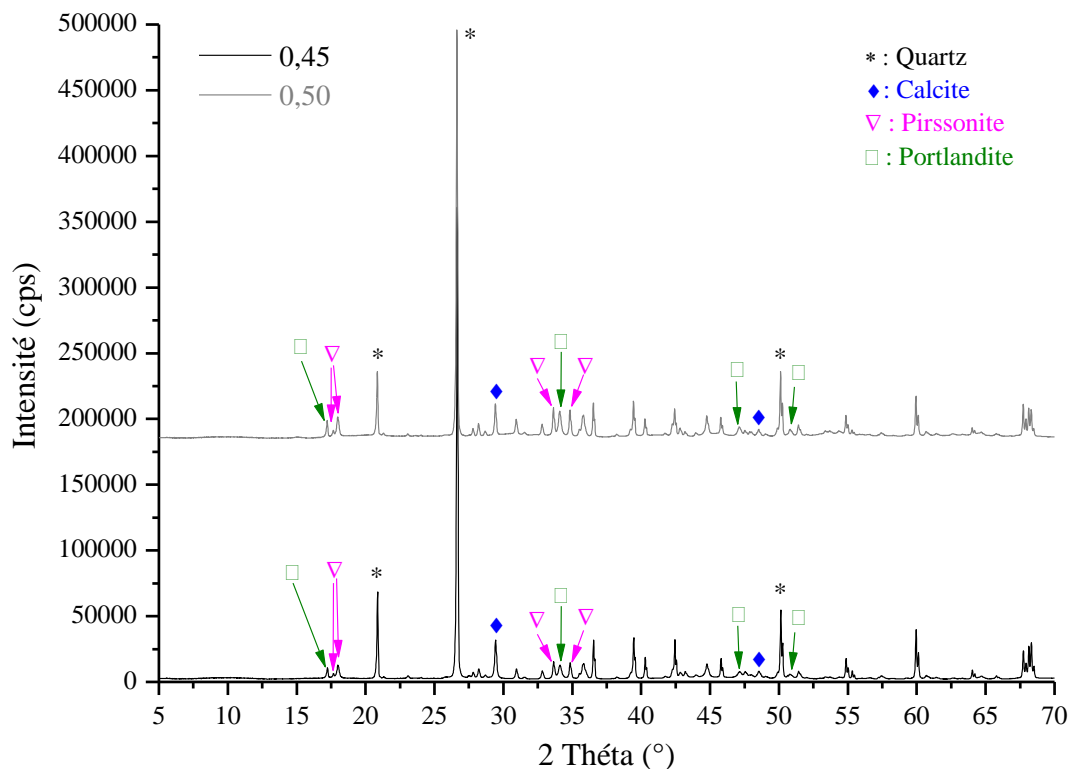
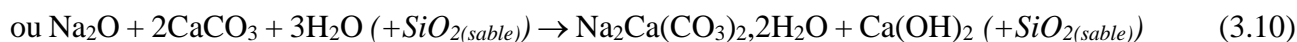
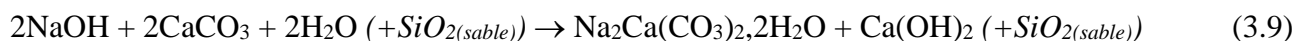


Figure 3.12 : Diffractogrammes d'échantillons de mortiers ($W/R=0,45$ et $0,50$) prélevés après la cure 1.

Le quartz provient du sable normalisé ajouté pour formuler les mortiers. Il ne présente aucune modification cristallographique. Celui-ci n'a donc pas réagi en présence d'hydroxyde de sodium, comme déjà observé au §II.1.2.1. La pirssonite et la portlandite sont les produits de la réaction entre l'hydroxyde de sodium et le filler calcaire, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent (§III.1.1.2). Notons que la gaylussite n'est pas identifiée dans les mortiers (ni par FTIR, ni par DRX). Quant à la calcite identifiée, elle peut provenir d'une partie du filler qui n'aurait pas pu réagir avec l'hydroxyde de sodium et éventuellement de la carbonatation de portlandite pendant la cure. Aucun pic caractéristique du NaOH ou du Na_2O n'a été identifié sur les diffractogrammes [224] ni sur les spectres FTIR.

Compte tenu des analyses précédentes, la réaction d'alcali-activation dans les mortiers peut être décrite comme suit :



A partir l'écriture de ces réactions, il est possible de déterminer leur état d'avancement théorique. En effet, l'avancement maximal est obtenu lorsqu'un des réactifs a disparu. Le calcul détaillé de cet avancement est donné en Annexe G. Pour ces réactions, le réactif limitant est l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou le dioxyde de sodium (Na_2O). Ceci est confirmé par les différentes caractérisations

physico-chimiques réalisées sur les pâtes et mortiers. Comme le filler calcaire a été introduit en excès (voir calculs d'avancement), il est normal de le retrouver dans le diffractogramme des mortiers.

Synthèse des résultats : L'identification des phases présentes dans les mortiers, après réaction d'alcali-activation et séchage à 45°C, est similaire à celle obtenue lors de l'étude des pâtes avec en plus la présence de sable (SiO₂ sous forme de quartz). Celui-ci n'a pas été modifié par la solution d'activation et sa présence ne masque pas l'identification de la pirssonite et de la portlandite. Nous allons donc pouvoir, pour la suite de l'étude, réaliser les essais de caractérisation physico-chimiques directement sur les échantillons de mortiers.

III.1.2.2 Méthodologie de quantification des produits dans les mortiers

Maintenant que les produits de la réaction d'alcali-activation ont été clairement identifiés et vu qu'ils sont tous des produits cristallisés (i.e. formule chimique connue), nous allons proposer une méthodologie permettant de les quantifier.

Dans un premier temps, les compositions réelles, issues des quantités de matière introduites lors de la préparation des mortiers, ont été déterminées. Les quantités SiO₂ et CaCO₃, provenant respectivement du sable et du filler, ont été calculés en tenant compte de leurs impuretés (fiches techniques en Annexe A et B). Elles sont regroupées dans le Tableau 3.2.

W/R _{théoriques}		0,45		0,50	
		Masses (g)	Composition (% _{wt})	Masses (g)	Composition (% _{wt})
Composés "solides"	SiO ₂ (sable)	1298,82	60,08	1299,04	58,63
	CaCO ₃ (filler)	442,48	20,47	443,30	20,01
	Impuretés (sable et filler)	58,96	2,73	58,98	2,66
	Na ₂ O (solution NaOH)	109,04	5,04	124,64	5,63
"Eau"	Eau libre de la solution	221,00	10,22	253,40	11,44
	Eau liée de NaOH	31,66	1,47	36,19	1,63
	Eau totale	252,62	11,69	289,59	13,07
TOTAL		2161,94	100,00	2215,55	100,00
W/R _{réel}		0,46		0,51	

Tableau 3.2 : Compositions réelles (g et %_{wt}) des formulations 0,45 et 0,50.

Durant la cure, la perte de masse des éprouvettes de mortier a été suivie (Figure 3.13) afin d'estimer les quantités d'eau évaporées lors du séchage à 45°C. Les courbes de perte de masse correspondent à la moyenne de trois éprouvettes prismatiques 4x4x16cm, obtenues pour les mortiers 0,45 et 0,50. Les écart-types étant inférieurs à 0,3%, ils ne sont pas visibles sur la Figure 3.13. Ce premier résultat indique une bonne homogénéité des mortiers. L'allure générale des courbes est similaire quel que soit le rapport W/R.

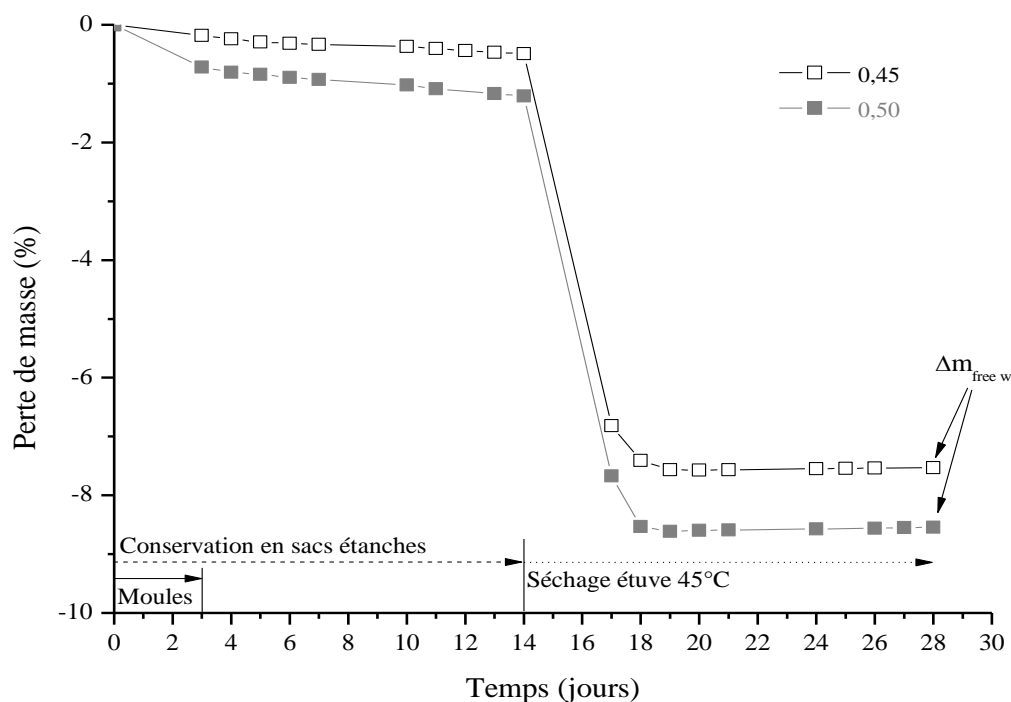


Figure 3.13 : Suivi de la perte de masse des échantillons de mortier durant la cure 1 pour des rapports W/R=0,45 et 0,50.

Pour l'ensemble des éprouvettes, une faible perte de masse est observée durant la période de conservation en sacs étanches (14 jours) : respectivement 0,5 et 1,2% pour les formulations 0,45 et 0,50. Cette faible perte de masse correspond à une faible quantité d'eau qui s'évapore du mortier et se condense sur les parois internes du sac de conservation sans qu'elle soit récupérable à la fin de la cure humide. Il s'en suit une forte perte de masse lors des premiers jours de séchage à 45°C. Les pertes de masse à 28 jours ($\Delta m_{\text{free w}}$) sont respectivement de 7,5 et 8,5% pour les formulations 0,45 et 0,50. Cette différence s'explique par la différence de quantité d'eau initialement présente dans les formulations (Tableau 3.2). Il est également à noter que cette quantité d'eau libérée, durant la cure, est inférieure à la quantité d'eau initiale (11,69 et 13,07% pour respectivement les formulations 0,45 et 0,50). A la fin de la cure, des essais d'analyses thermiques sont réalisés sur les mortiers réduits en poudre.

Les courbes d'ATG-ATD moyennes, pour les mortiers 0,45 et 0,50, sont présentées dans la Figure 3.14. Comme lors de l'étude des pâtes (§III.1.1.2), différentes réactions de dissociation ont été identifiées : la déshydratation de la pirssonite à 175°C, la déshydratation de la portlandite à 435°C, la décarbonatation de la nyerereite entre 776 et 789°C et la décarbonatation de la calcite qui n'a pas réagi au-dessus de 800°C. Deux transformations cristallographiques sont également identifiables : celle relative à la nyerereite vers 386°C et celle relative à la transformation allotropique du quartz vers 568°C du fait de la présence de sable normalisé dans les mortiers.

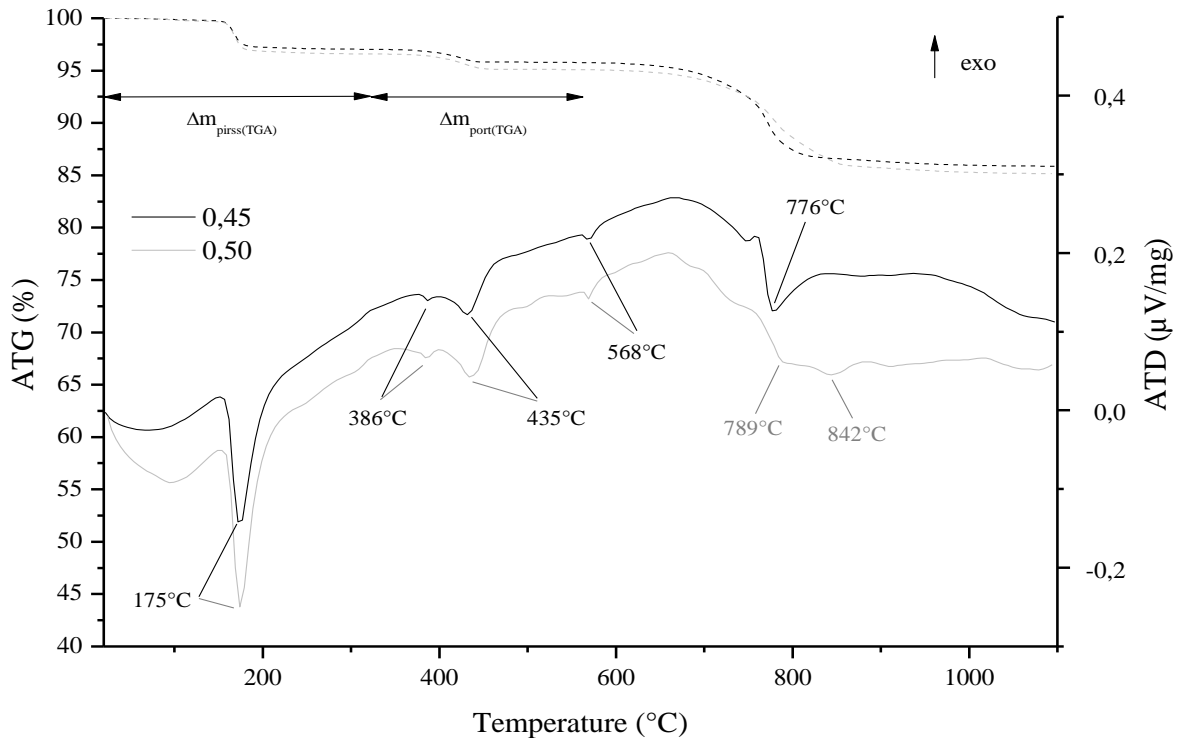


Figure 3.14 : Analyses thermiques des mortiers 0,45 et 0,50 après leur cure (cure 1) : courbe en pointillés ATG et courbe en trait plein ATD.

Les températures des réactions de dissociation et de transformation cristallographiques sont conformes à celles de la littérature [178,189]. Notons également que ces résultats confirment ceux obtenus par FTIR (Figure 3.11) et DRX (Figure 3.12) et montrent qu'aucune phase amorphe supplémentaire n'est présente.

A partir de l'équation bilan de la réaction d'alcali-activation (équation 3.10), de la perte de masse des éprouvettes durant leur cure (Figure 3.13) et des analyses ATG-ATD d'échantillons prélevés dans les éprouvettes (Figure 3.14), les hypothèses suivantes sont émises :

- le broyage des échantillons pour les analyses thermiques ne change pas la composition des mortiers, notamment en ce qui concerne la quantité de pirssonite,
- la consommation de l'hydroxyde de sodium (ou du dioxyde de sodium) par la réaction (équations 3.9 et/ou 3.10) est considérée comme totale (§III.1.2),
- il est possible que la portlandite, formée lors de la réaction, se carbonate partiellement durant la cure, le broyage et la conservation en sac étanches jusqu'au début des tests d'ATG-ATD. Ceci a déjà été envisagé lors du suivi FTIR des pâtes durant leur séchage (Figure 3.8 a)
- deux types d'eau sont distinguées dans le matériau, l'eau libre ou évaporable ($m_{\text{free w}}$) et l'eau liée ($m_{\text{bound w}}$) contenue dans la pirssonite et la portlandite.

Détermination des quantités d'eau

La quantité d'eau libre dans les éprouvettes ($m_{free\ w}$) a été déterminée à partir des masses des éprouvettes à 0 et 28 jours, selon l'équation (3.11).

$$\Delta m_{free\ w} = 100[(m_0 - m_{28d})/m_0] \quad (3.11)$$

où m_0 est la masse de l'éprouvette après la mise en place dans le moule (0 jour) et m_{28d} la masse de l'éprouvette à la fin du séchage (28 jours). En effet, bien que la conservation en sacs étanches limite le départ de l'eau libre, une faible perte de masse est tout de même observée (Figure 3.13) et doit être prise en compte.

La masse relative d'eau liée ($m_{bound\ w}$) dans les mortiers après alcali-activation, exprimé en % de la masse initiale de mortier, provient uniquement de l'eau liée dans les produits de la réaction, c'est à dire la pirssonite et la portlandite, et peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta m_{bound\ w} = \Delta m_{pirss\ w} + \Delta m_{portl\ w} \quad (3.12)$$

où $\Delta m_{pirss\ w}$ et $\Delta m_{portl\ w}$ sont les masses relatives d'eau liée, respectivement dans la pirssonite et la portlandite. Celles-ci peuvent être calculées (équations 3.13 et 3.14) à partir des pertes de masses identifiées ($\Delta m_{pirss(TGA)}$ entre 25 et 335°C et $\Delta m_{port(TGA)}$ entre 335 et 560°C) lors des essais d'ATG-ATD (Figure 3.14) :

$$\Delta m_{pirss\ w} = \Delta m_{pirss(TGA)}[(100 - \Delta m_{free\ w})/100] \quad (3.13)$$

$$\Delta m_{portl\ w} = \Delta m_{portl(TGA)}[(100 - \Delta m_{free\ w})/100] \quad (3.14)$$

La quantité totale d'eau (Δm_{water}) par rapport à la masse initiale du mortier est calculée en utilisant l'équation (3.14):

$$\Delta m_{water} = \Delta m_{bound\ w} + \Delta m_{free\ w} \quad (3.15)$$

Le bilan des quantités d'eau, qui correspond à la différence entre la quantité initiale d'eau (libre et liée dans la solution de NaOH) et la quantité d'eau calculée à partir des courbes de perte de masse et d'ATG (Δm_{water} , équation (3.15)) a aussi été calculé. Le Tableau 3.3 présente les résultats obtenus pour toutes les quantités d'eau précédemment déterminées.

W/R	Quantité d'eau initiale (% wt)	Quantités d'eau mesurées (% wt)			Quantités d'eau calculées (% wt)				Bilan (% wt)
		$\Delta m_{free\ w}$	$\Delta m_{pirss(TGA)}$	$\Delta m_{portl(TGA)}$	$\Delta m_{pirss\ w}$	$\Delta m_{portl\ w}$	$\Delta m_{bound\ w}$	Δm_{water}	
0,45	11,69 ± 0,00	7,53 ± 0,01	2,98 ± 0,07	1,25 ± 0,01	2,75 ± 0,06	1,16 ± 0,01	3,91 ± 0,07	11,44 ± 0,06	0,25 ± 0,06
0,50	13,07 ± 0,00	8,54 ± 0,06	3,42 ± 0,05	1,49 ± 0,03	3,13 ± 0,04	1,37 ± 0,03	4,50 ± 0,04	13,04 ± 0,03	0,03 ± 0,03

Tableau 3.3 : Bilan des quantités d'eau dans les formulations W/R = 0,45 et 0,50.

Les calculs ont été effectués sur l'ensemble des éprouvettes prismatiques mais seules les moyennes et les écarts-types sont reportés. Pour les deux formulations étudiées, les trois échantillons ont des

valeurs très proches pour toutes les quantités d'eau déterminées, assurant ainsi l'homogénéité du mortier. Cependant la quantité d'eau totale calculée (Δm_{water}) est légèrement inférieure à la quantité d'eau initiale dans le mélange (environ 0,25% et 0,03% des valeurs initiales pour respectivement les formulations 0,45 et 0,50). Cette différence est probablement due à une réaction incomplète (équations (3.9) ou (3.10)) dans le processus d'activation alcaline.

Quantification des produits de la réaction

A partir des quantités d'eau précédentes déterminées par ATG-ATD ($\Delta m_{\text{pirss w}}$ et $\Delta m_{\text{portl w}}$), les quantités relatives de pirssonite et de portlandite dans les éprouvettes par rapport à la masse initiale du mortier (m_0) ont été déterminées selon les équations suivantes :

$$Pirss_{(TGA)} = \Delta m_{\text{pirss w}} (M_{\text{pirss}} / 2M_{\text{water}}) \quad (3.16)$$

$$Portl_{(TGA)} = \Delta m_{\text{portl w}} (M_{\text{portl}} / M_{\text{water}}) \quad (3.17)$$

où M_{pirss} , M_{portl} and M_{water} sont respectivement les masses molaires de la pirssonite (242g/mol), de la portlandite (74g/mol) et de l'eau (18g/mol).

D'autre part, il est également possible de déterminer indirectement la quantité relative de portlandite (équation (3.18)) dans les échantillons, en utilisant la quantité relative précédente de pirssonite ($Pirss_{(TGA)}$) et la quantité stoechiométrique des deux produits de l'équation (3.9) ou (3.10) :

$$Portl_{(pirss)} = Pirss_{(TGA)} (M_{\text{portl}} / M_{\text{pirss}}) \quad (3.18)$$

Cette valeur ne tient pas compte de l'éventuelle carbonatation de la portlandite lors du durcissement et du concassage des éprouvettes, et doit être comparée à la valeur précédente $Portl_{(TGA)}$ déterminée directement à partir des essais d'ATG-ATD pour évaluer le degré de carbonatation de la portlandite. Le Tableau 3.4 regroupe la moyenne et les écarts-types des résultats obtenus, sur les trois éprouvettes de chaque formulation, lors du calcul des quantités des produits de la réaction (pirssonite et portlandite).

W/R	Quantités de produits calculées (% wt)			% carbonatation (si $Portl_{(TGA)} < Portl_{(Pirss)}$)
	$Pirss_{(TGA)}$	$Portl_{(TGA)}$	$Portl_{(Pirss)}$	
0,45	18,50 ± 0,51	4,75 ± 0,08	5,66 ± 0,16	15,96 ± 3,03
0,50	21,05 ± 0,55	5,62 ± 0,19	6,37 ± 0,08	12,66 ± 5,23

Tableau 3.4 : Quantités des produits de la réaction dans les formulations W/R = 0,45 et 0,50.

Les trois éprouvettes présentent des valeurs très proches pour toutes les quantités déterminées, garantissant l'homogénéité du mortier et la fiabilité des méthodes employées. La quantité relative de portlandite déterminée directement par les essais d'ATG-ATD ($Portl_{(TGA)}$) est inférieure, respectivement d'environ 16 et 13% pour les formulations 0,45 et 0,50, à celles déterminées indirectement par la pirssonite ($Portl_{(Pirss)}$). Ceci confirme la carbonatation partielle de la portlandite entre la fin de la cure et les essais d'analyses thermiques. Les quantités de pirssonite et de portlandite

calculées sont plus importantes dans le cas des formulations 0,50. Ceci peut s'expliquer par les quantités initiales de réactifs introduits (Tableau 3.2). En effet, pour les formulations 0,50 les quantités d'eau et d'oxyde de sodium sont supérieures à celles des formulations 0,45. De plus, quel que soit le rapport W/R, le suivi de la cinétique réactionnelle (Figure 3.1) a montré qu'au bout de 14 jours le processus réactionnel avait eu le temps de se terminer (chaleur d'activation $Q_{\min}(\text{II})$ revenue respectivement à 2,51 et 6,76 J/g pour les formulations 0,45 et 0,50). Les réactifs (et plus particulièrement le réactif limitant, l'hydroxyde de sodium ou l'oxyde de sodium) ont donc eu le temps d'être consommés quelles que soient leurs quantités initiales. Afin de vérifier cette hypothèse, une approche indirecte de quantification des réactifs restants a été entreprise.

Quantification des réactifs restants

A partir de la quantité relative de pirssonite ($Pirss_{(TGA)}$), il est possible de déterminer les quantités relatives restantes d'oxyde de sodium ($\Delta m_{r Na_2O}$) et de calcaire ($\Delta m_{r CaCO_3}$), selon les équations (3.19) et (3.20).

$$\Delta m_{r Na_2O} = \Delta m_{Na_2O} - [Pirss_{(TGA)}(M_{Na_2O}/M_{pirss})] \quad (3.19)$$

$$\Delta m_{r CaCO_3} = \Delta m_{CaCO_3} - [Pirss_{(TGA)}(2M_{CaCO_3}/M_{pirss})] \quad (3.20)$$

où Δm_{Na_2O} et Δm_{CaCO_3} sont les quantités initiales relatives d'oxyde de sodium (présent dans la solution d'hydroxyde de sodium) et de calcaire (présent dans le filler) utilisées pour la préparation des mortiers (Tableau 3.2). M_{CaCO_3} et M_{Na_2O} sont respectivement les masses molaires du calcaire (100g/mol) et de l'oxyde de sodium (62g/mol).

Le Tableau 3.5 présente les compositions des mortiers 0,45 et 0,50 avant et après la réaction d'alcali-activation.

Etat d'alcali-activation	0,45		0,50	
	Avant (%wt) 0 jours	Après (%wt) 28 jours	Avant (%wt) 0 jours	Après (%wt) 28 jours
SiO ₂ (sable)	60,08	60,08 ± 0,00	58,63	58,63 ± 0,00
CaCO ₃ (filler)	20,47	5,17 ± 0,42	20,01	2,61 ± 0,46
Impuretés (sable et filler)	2,73	2,73 ± 0,00	2,66	2,66 ± 0,00
Pirssonite		18,50 ± 0,50		21,05 ± 0,56
Portlandite		5,66 ± 0,15		6,44 ± 0,17
Na ₂ O (Solution NaOH)	5,04	0,30 ± 0,13	5,63	0,23 ± 0,14
H ₂ O libre ou évaporable	10,22	7,53 ± 0,01	11,44	8,54 ± 0,06
H ₂ O liée	1,47	3,91 ± 0,07	1,63	4,50 ± 0,04
H ₂ O totale	11,69	11,44 ± 0,06	13,07	13,04 ± 0,03
Total	100,00	99,97 ± 0,10	100,00	100,17 ± 0,07

Tableau 3.5 : Compositions calculées avant et après alcali-activation des mortiers 0,45 et 0,50.

Les bilans de composition après activation alcaline sont très proches de 100%. Ceci confirme la cohérence et la reproductibilité de la méthodologie proposée pour la détermination des nouveaux produits formés et des réactifs restants. Nous constatons qu'une très faible quantité d'oxyde de sodium (respectivement 0,30 et 0,23% pour les mortiers 0,45 et 0,50) reste présente dans la composition du mortier, après alcali-activation. Elle correspond à environ 5% de sa masse initiale quel que soit le rapport W/R. Ceci permet de justifier l'hypothèse de départ (i.e. consommation du NaOH ou Na₂O considérée comme totale) et d'expliquer son absence sur les différents spectres FTIR et diffractogrammes. De plus, cette faible quantité de Na₂O, restante sous forme de NaOH, est probablement la cause de la petite différence dans le bilan de l'eau calculé (Tableau 3.3) compte tenu qu'il contient de l'eau liée (respectivement 0,09 et 0,07% pour les mortiers 0,45 et 0,50). D'autre part, la consommation de calcaire n'est pas complète. Il reste respectivement environ 25 et 13% de la quantité initiale de calcaire dans les mortiers 0,45 et 0,50. Ceci explique la présence des pics de diffraction de la calcite sur les diffractogrammes (Figure 3.12), le pic de décarbonatation de celle-ci sur les courbes d'ATG-ATD (Figure 3.14) et confirme que le réactif limitant est bien l'hydroxyde de sodium ou le dioxyde de sodium. Le processus d'activation alcaline peut donc être considéré comme presque complet puisque plus de 95% de la quantité initiale de l'activateur alcalin est consommé.

Synthèse des résultats : La méthodologie proposée, basée sur le suivi des pertes de masses durant la cure et des courbes d'ATG-ATD, pour estimer les quantités d'eau, de produits de la réaction formés et les éventuels réactifs restants est cohérente, reproductible et permet de valider les hypothèses initialement proposées. Elle permet également de confirmer que l'hydroxyde de sodium est le réactif limitant, que le filler calcaire a été introduit en excès et que la portlandite formée peut se carbonater, quel que soit le rapport W/R.

Conclusion III.1.2 :

Grace à l'identification des phases présentes dans les mortiers (pirssonite, portlandite, calcaire en excès), similaire à celle des pâtes, au suivi des pertes de masses durant la cure et aux courbes d'ATG-ATD, il a été possible de proposer une méthodologie permettant de quantifier l'eau libre et liée, les produits de la réaction et les réactifs restants. Celle-ci confirme l'homogénéité des mortiers formulés tout en validant les hypothèses de départ (aucune modification induite par le broyage, présence de deux types d'eau, carbonatation possible de la portlandite et consommation quasi-complète de la soude) et permet de montrer que la réaction d'alcali-activation du calcaire, en présence de sable siliceux, après séchage à 45°C pendant 14 jours, conduit à la formation de mortiers avec une pâte dont la phase solide est constituée de pirssonite/portlandite/calcite, en proportions massiques relatives, de respectivement 3,5/1,1/1 et 8/2,5/1 pour les formulations 0,45 et 0,50.

III.2 Etude des paramètres influençant l'activation alcaline

Nous rappelons que les paramètres déjà identifiés dans des études préliminaires [195,196] comme influençant directement les propriétés mécaniques et l'ouvrabilité des mortiers alcali-activés sont la teneur en eau et la durée de cure. Ils sont à nouveaux étudiés ici afin d'affiner leur impact. Par ailleurs, de nouveaux paramètres, tels que la température de la cure et celle du laboratoire lors de la mise en œuvre du matériau, seront étudiés afin de proposer une formulation optimisée en termes d'ouvrabilité et de résistance mécanique.

III.2.1 Teneur en eau (rapport W/R)

Nous venons de voir, dans le paragraphe précédent, que la teneur en eau des mortiers (rapport W/R) joue un rôle important sur la cinétique du processus réactionnel et sur les quantités de produits formés à l'issue de la cure. Nous allons maintenant nous intéresser à son impact sur les propriétés à l'état frais et durci des mortiers. La formulation précédemment identifiée, au cours des études préliminaires [195,196], comme présentant le meilleur comportement mécanique (~ 20 MPa avec $W/R=0,41$) possède une très faible ouvrabilité (150-200s au maniabilimètre) et celle présentant la meilleure ouvrabilité (5-6s au maniabilimètre avec $W/R=0,52$) présente un comportement mécanique faible ($\sim 7,5$ MPa). La gamme de rapport W/R envisageable pour obtenir une ouvrabilité satisfaisante et des résistances correcte est donc très limitée. C'est pourquoi, dans cette partie, les rapports W/R sont restés fixés à $0,45 \pm 0,01$ et $0,50 \pm 0,01$. Le Tableau 3.6 redonne, à titre indicatif, les compositions théoriques de ces formulations.

Compositions théoriques		0,45	0,50
(% _{wt})	SiO ₂ (sable)	60,02	58,72
	CaCO ₃ (filler)	20,44	20,00
	Impuretés (sable et filler)	2,72	2,67
	Na ₂ O (solution NaOH)	5,08	5,62
	Eau totale (W)	11,72	13,00
	<i>TOTAL</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>
	R (CaCO ₃ + Na ₂ O)	25,52	25,62
W/R		0,46	0,51

Tableau 3.6 : Compositions théoriques des mortiers 0,45 et 0,50.

A l'état frais, les affaissements, mesurés au mini cône pour les formulations 0,45 et 0,50, sont respectivement de $0,45 \pm 0,05$ et $0,51 \pm 0,11$ cm. Les valeurs sont très proches, compte tenu des écarts-types mesurés. Il semble cependant que l'ouvrabilité de ces mortiers s'améliore lorsque le rapport W/R augmente. Cette amélioration reste faible du fait de l'augmentation simultanée de la quantité de réactifs (R augmente de 2,6%) avec l'augmentation de la quantité d'eau (W augmente de 13,3%). La

rapidité de mise en place du processus réactionnel (voir Figure 3.1, §III.1.1), quel que soit le rapport W/R, doit également jouer un rôle important dans l'ouvrabilité de ce type de mortiers.

A l'état durci, les performances mécaniques, la porosité ainsi que les masses volumiques ont été mesurées puis leur microstructure a été étudiée. Les résistances en flexion et en compression des formulations 0,45 et 0,50 sont présentées dans la Figure 3.15.

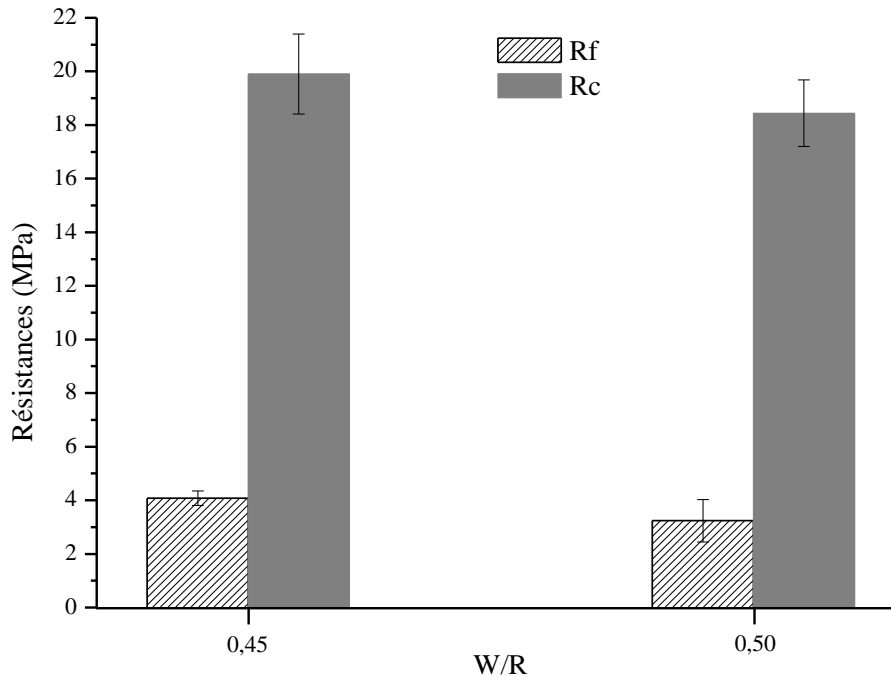


Figure 3.15 : Résistances des mortiers en fonction de leur rapport W/R.

Comme à l'état frais, les différences de résistances, en flexion et en compression, observées entre les deux formulations sont minimales compte tenu des écarts-types mesurés. Une tendance peut cependant être observée, à savoir une diminution des résistances lorsque le rapport W/R augmente : de 20,5% et 7,3% pour respectivement les résistances en flexion et en compression.

Ces résistances, obtenues à 28 jours, sont largement supérieures à celles obtenues par Ortega-Zavala and al. (0,5 et 0,7MPa) [164] sur des mortiers avec les mêmes précurseurs et activateurs. Ces différences peuvent être expliquées par des différences dans les paramètres de formulations (nature du sable, rapport eau/réactifs ou liant (W/R ou w/b), % Na₂O et paramètres de cure). En effet, les mortiers ont été préparés avec du sable calcaire (de même composition chimique que la poudre activée), un W/R de 0,27, un % Na₂O de 7 ou 10% et une cure à 20°C et H_r=80-90% pendant 27 jours (précédée par une étape de durcissement à 60°C pendant 24h). Les résistances en compression mesurées à 28 jours sur des pâtes formulées dans les mêmes conditions que ces mortiers (i.e. sans sable calcaire) n'ont également atteint que 1,37 et 3,52MPa pour respectivement des % en Na₂O de 7 et 10%. Ces très faibles résistances à la compression ont été expliquées par la présence d'humidité, responsable de contraintes internes dans le calcaire alcali-activé conduisant à des pertes de résistance mécanique.

Lorsque la cure est réalisée en conditions non humides [163] (température de cure de 20 ou 60°C), des résistances en compression sur pâtes ont été prédites (méthode Taguchi [156]) respectivement à 2,44 et 19,10MPa. Dans ces formulations, l'augmentation de la quantité de Na₂O de 6 à 12%, du rapport w/b de 0,3 à 0,5 et de la température de cure ont conduit à l'obtention d'une résistance à la compression plus élevée. Celle-ci est très proche de celle obtenue sur notre mortier (19,9MPa) avec un rapport W/R de 0,45 et une quantité de Na₂O de 5,08%. Dans cette pâte et dans notre mortier, le séchage a permis d'éliminer l'eau résiduelle et par conséquent le stress interne permettant ainsi d'obtenir des gains de résistance.

Les porosités et les masses volumiques des formulations 0,45 et 0,50 sont présentées dans la Figure 3.16. Les valeurs de porosité (respectivement 20,09 et 20,66% pour les formulations 0,45 et 0,50) et de masse volumique sont très proches (respectivement 1984 et 1953kg/m³ pour les formulations 0,45 et 0,50), compte tenu des écarts-types mesurés.

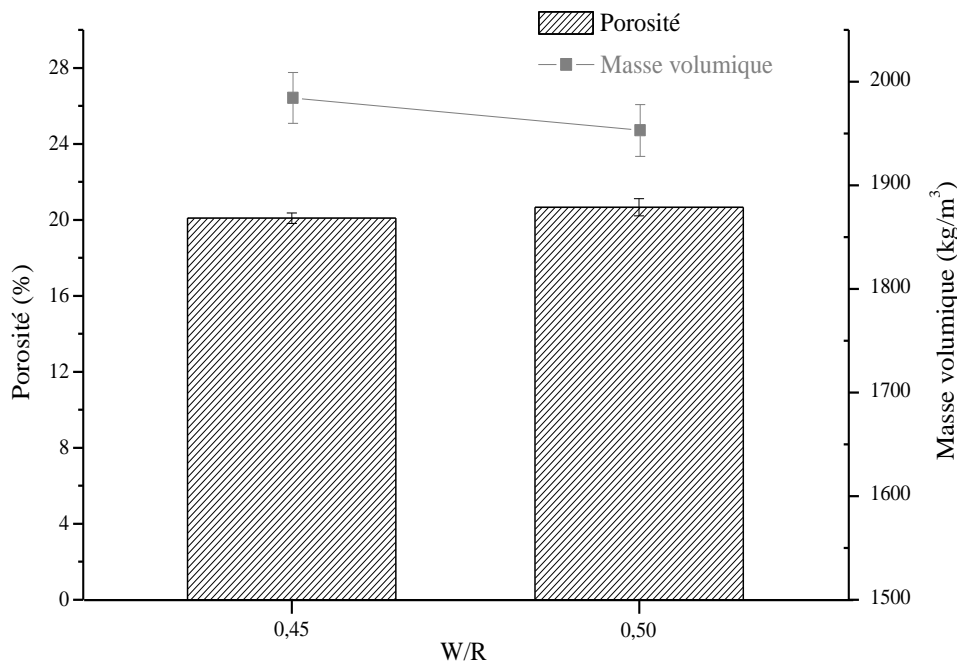


Figure 3.16 : Porosité et masse volumique des mortiers en fonction de leur rapport W/R.

Une tendance peut cependant être observée, à savoir une légère augmentation de la porosité (~2,6%) et une faible diminution de la masse volumique (~1,6%) lorsque le rapport W/R augmente. L'augmentation, même faible, de la porosité peut expliquer la faible diminution de la masse volumique (plus de vide dans un même volume) mais également la diminution des résistances précédemment observées (Figure 3.15). Ces valeurs n'ont pas pu être comparés à des données issues de la littérature puisque aucune étude portant sur l'activation alcaline du calcaire n'a porté sur la détermination de ces propriétés. Il est cependant possible de les comparer à des mortiers cimentaires classiques et à des mortiers de gypse. La densité des mortiers alcali-activés est similaire aux mortiers

à base de ciment traditionnels (1990kg/m^3 [225]) et 12,5% plus élevée que les mortiers de gypse (1764kg/m^3 [226]) mais sa porosité est 34% plus élevée que celle de mortiers à base de ciment traditionnels (15 % [225]) et 38 % inférieure par rapport à celle des mortiers de gypse (28 % [226]).

Lors des déterminations des quantités de produits (§III.1.2.2, Tableau 3.5) nous avons vu que les quantités de pirssonite et de portlandite formées augmentent et que la quantité de calcaire restante diminue lorsque le rapport W/R augmente. La quantité de produits formés ne semble pas être directement liée à la résistance des mortiers, ni à leur masse volumique. L'augmentation de la quantité d'eau, lors de l'augmentation du rapport W/R, augmente le potentiel de réaction mais crée également de la porosité supplémentaire qui entraîne une diminution des résistances. Le paramètre conditionnant la résistance des mortiers alcali-activés, lorsque le rapport W/R varie, semble être principalement lié à la porosité et donc à la microstructuration des différentes phases présentes (i.e. pirssonite, portlandite et calcite restante). Nous allons donc maintenant nous intéresser à la microstructure des mortiers confectionnés.

Différentes micrographies, obtenues à différentes échelles, par microscopie électronique à balayage, sont regroupées dans la Figure 3.17. Quel que soit le rapport W/R, à très faible grandissement, tous les constituants des mortiers sont visibles : la pâte alcali-activée, la porosité ainsi que des grains de sable arrondis (première ligne de la Figure 3.17). Les grains de sable présentent une surface propre et lisse sans présence de gels silicatés, ce qui signifie que la solution d'hydroxyde de sodium n'attaque pas leur silice et confirme leur très faible dissolution (§II.1.2.1). Dans la pâte (deuxième ligne de la Figure 3.17), deux types de microstructures (comme celles déjà observées lors des études préliminaires réalisées au L2MGC [195] et présentées au §I.4.3, Figure 1.47) sont identifiables : des zones à structure dense et d'autres à structure granuleuse. La distribution de ces phases n'est pas entièrement aléatoire, car les zones granuleuses se trouvent généralement en périphérie des zones denses créant ainsi une zone intermédiaire ou zone de transition entre ces deux types de microstructure (troisième ligne de la Figure 3.17). Dans ces zones de transition les grains se rejoignent de plus en plus, leur coalescence conduit à la formation des zones denses. Ces observations corroborent la dissolution des grains de filler par l'hydroxyde de sodium et la cristallisation de plus larges structures, après un cycle de séchage nécessaire à l'élimination de toute l'eau non nécessaire au processus réactionnel. Ce type de microstructure (zones denses et granuleuses) et ce processus de formation a également été observé par Tasnuva Zakir, lors de l'étude de la formation de la pirssonite durant une des étapes du procédé de fabrication du papier kraft [223].

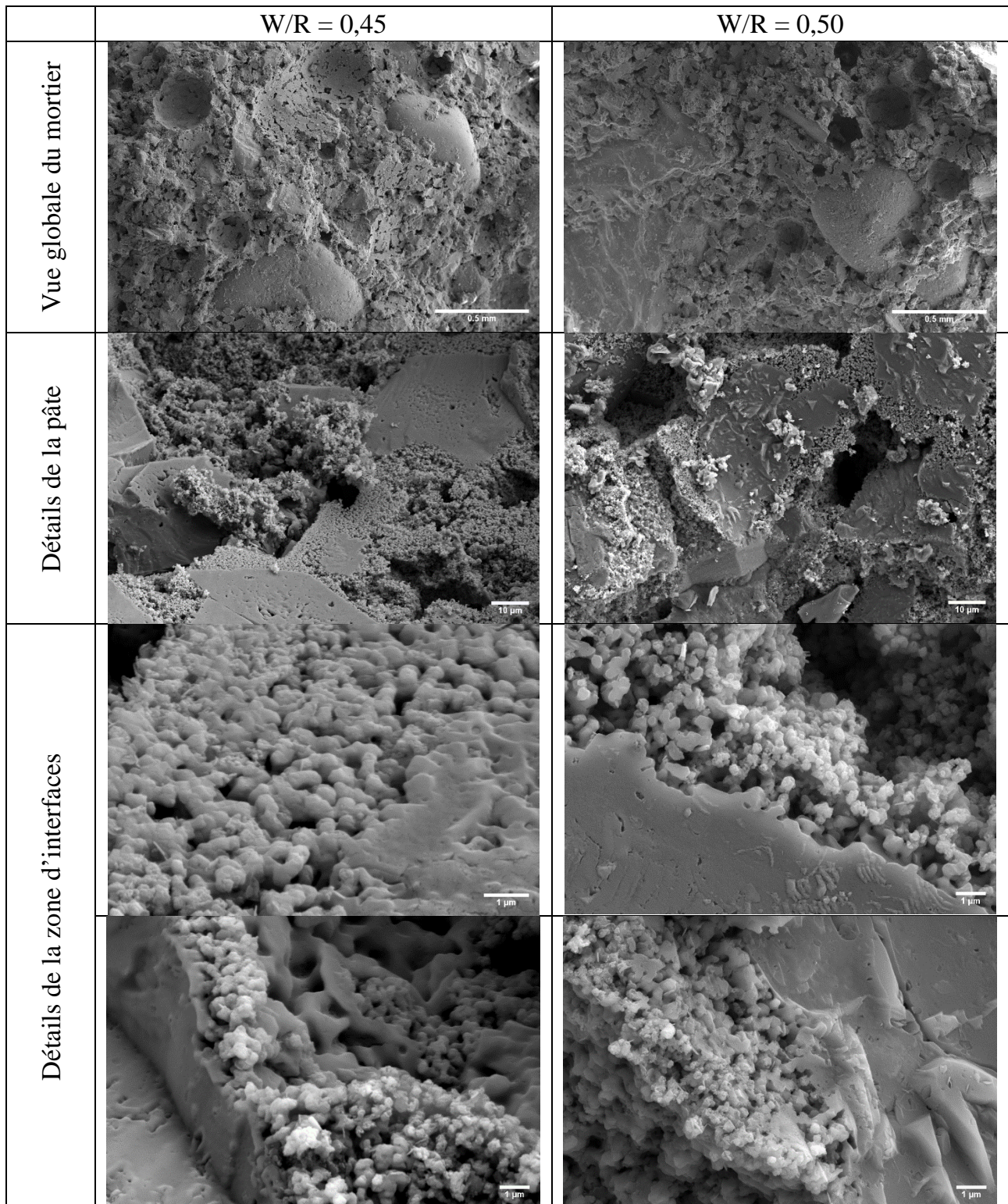


Figure 3.17 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers W/R 0,45 et 0,50.

De la porosité est également observable dans toutes les images, indiquant la présence de différentes formes et gammes de taille de pores. Les plus larges, très circulaires, correspondent à des bulles d'air qui se sont formés lors de la mise en place des éprouvettes de mortier, du fait de leur faible ouvrabilité. Dans la pâte, deux types de pores sont visibles : les larges et très petites (entre les grains des zones

granuleuses). Le Tableau 3.7 regroupe les différentes tailles des porosités mesurées directement sur les micrographies présentées dans la Figure 3.17.

W/R	0,45	0,50
Porosités bulles d'air	0,16-0,30 mm	0,14-0,24 mm
Larges pores	2,14-27,56 μ m	1,99-26,00 μ m
Très petites pores	0,09-0,81 μ m	0,19-0,80 μ m

Tableau 3.7 : Tailles de pores mesurées sur les micrographies des mortiers 0,45 et 0,50.

La principale différence entre les deux mortiers étudiés se situe au niveau de la taille des très petits pores : la taille minimale de pores des mortiers 0,50 est deux fois plus grande (et en quantité plus importante) que celle des mortiers 0,45. De plus dans ces mortiers, l'interface zones denses et zones granuleuses semble moins cohésive que dans les mortiers 0,45. Ceci peut permettre d'expliquer la faible diminution des résistances avec l'augmentation du rapport W/R précédemment observée (Figure 3.16).

Afin de compléter ces observations, des analyses EDX ont été réalisées dans le but d'identifier les produits de la réaction (pirssonite, portlandite) et réactifs restant (calcaire) dans la pâte après alcali-réaction. Une procédure de comptage par points a été menée sur dix zones différentes de la pâte, dans les deux types de microstructures identifiées. Ce type de procédure a déjà été utilisée pour estimer le degré d'hydratation dans des pâtes de ciment [227,228] ou pour la caractérisation des matériaux dérivés du bâtiment [229] avec une bonne fiabilité. L'ensemble des mesures effectuées sont regroupées en Annexe H. La Figure 3.18 rassemble un exemple de résultats obtenus sur des zones de pâte analysée pour les deux mortiers. Quel que soit les zones analysées et le rapport W/R, les mêmes éléments (C, O, Na, Ca) sont détectés mais en proportions différentes (plus de Na et O dans les zones denses, plus de Ca dans les zones granuleuses et C équivalent pour les deux zones). Al et Si sont également détectés dans les zones granuleuses. Ils sont relatifs à la présence de sable sous la zone analysée.

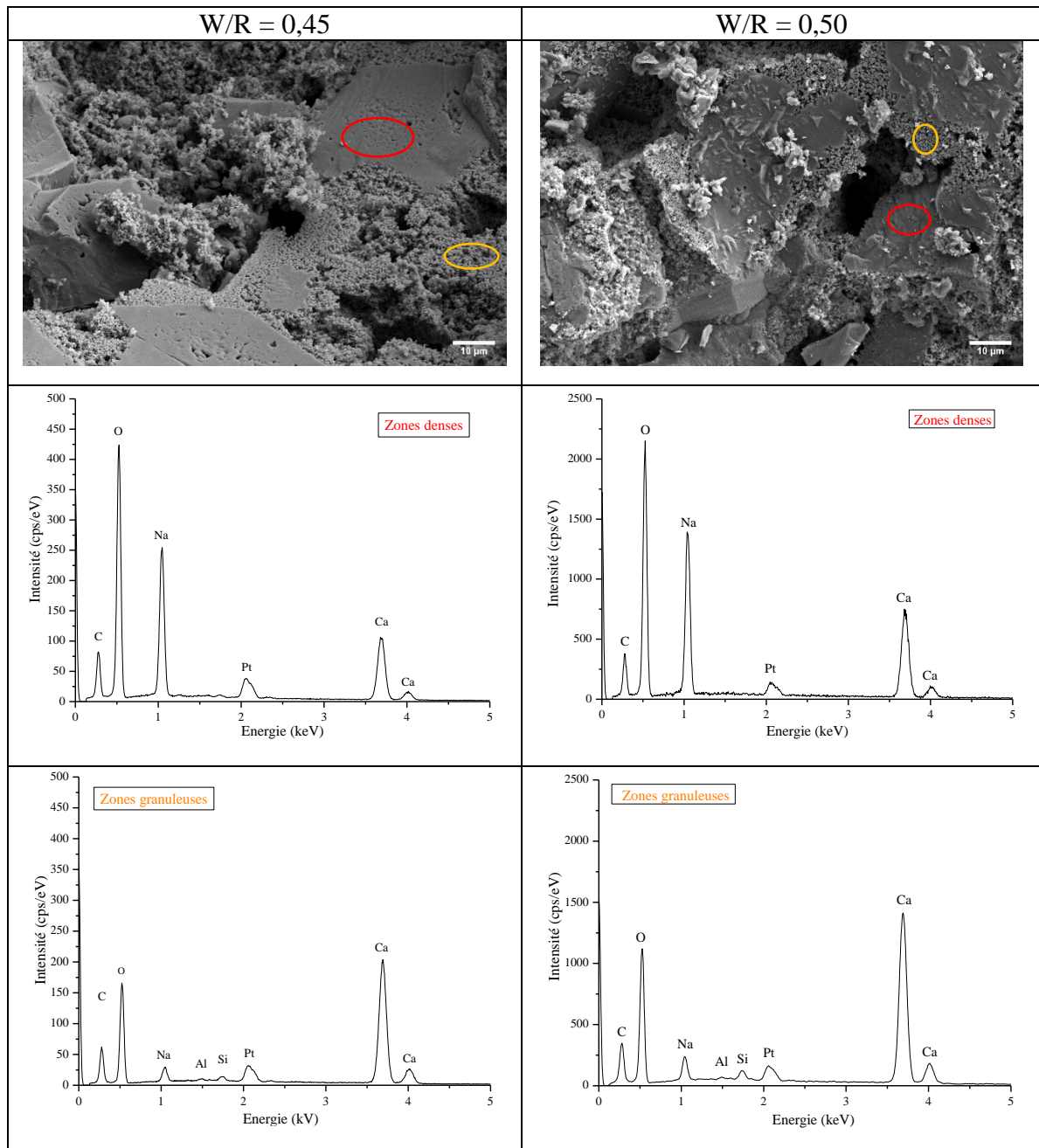


Figure 3.18 : Spectres EDX obtenus sur zones denses et granuleuses des mortiers W/R de 0,45 et 0,50 ainsi que leur localisation sur les micrographies correspondantes.

Une quantification, en pourcentage atomique, des éléments Na et Ca, pour les deux types de microstructure, a été obtenue par la méthode PB-ZAF sans standard grâce au logiciel EDX (Esprit de chez Bruker). Le rapport Na/Ca a alors pu être calculé afin d'assigner les microstructures aux produits de la réaction. Théoriquement ce rapport est de 1,15 pour la pirssonite et de 0,00 pour la portlandite et la calcite. Les zones denses, quel que soit le rapport W/R, présentent des rapports Na/Ca égal à $1,0 \pm 0,2$. Cette microstructure compacte peut donc être attribuée à la pirssonite. Les cristaux de portlandite, quant à eux, se présentent sous forme hexagonale, microstructure différente de celle des zones granulaires qui se rapprochent plus des cristaux de calcite (Figure 2.1, §II.1.1). Bien que la portlandite ait été formellement identifiée par diffraction de RX et quantifiée par ATG, aucune

crystallisation hexagonale caractéristique n'a été observée. Aux vues des quantités de portlandite calculées ($5,66 \pm 0,15$ et $6,44 \pm 0,17$ pour respectivement les mortiers 0,45 et 0,50) et de la démonstration de sa carbonatation dans le temps (Tableau 3.4, §III.1.3), il se peut que celle-ci se soit encore plus carbonatée entre la fin de la cure et la réalisation des observations MEB. Les zones granulaires ont, respectivement, des rapports Na/Ca égaux à $0,1 \pm 0,0$ et $0,2 \pm 0,2$ pour les mortiers 0,45 et 0,50. Ce type de microstructure peut donc être attribué à de la calcite ayant peu ou pas réagit (réactif restant après la réaction d'alcali-activation, voir Tableau 3.5, §III.1.3).

Synthèse des résultats : L'augmentation du rapport W/R se traduit par une augmentation de la quantité d'eau initialement introduite (~14%) et également des quantités de réactifs mais dans une moindre mesure (~3%). Elle est responsable de la modification des propriétés, à l'état frais et durci, des mortiers. Une faible diminution des résistances mécaniques est observée et peut être expliquée par la légère augmentation de la porosité totale. Ce type de comportement est similaire à celui observé dans les matériaux cimentaires. De plus, la masse volumique des mortiers diminue très faiblement alors que les quantités de produits formés augmentent (§III.1.2.2). Ce dernier résultat s'explique par la répartition microstructurale des produits dans la pâte des mortiers. En effet, la cohésion entre les grains de pirssonite et de calcite (ayant peu ou pas réagit) est moindre lorsque le rapport W/R augmente.

III.2.2 Température ambiante lors de la confection des éprouvettes

Bien que les précurseurs et les solutions d'activation aient été stockés préalablement à la formulation à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, la température dans le laboratoire, pendant la formulation des mortiers et la confection des éprouvettes, n'était pas toujours la même. Nous nous sommes donc intéressés à son possible impact sur les propriétés (résistances en compression et porosité totale) des mortiers alcali-activés. Les quantités de produits formés ont également été déterminées selon la méthodologie présentée dans le paragraphe précédent (§III.1.2.2).

La Figure 3.19 présente les résistances en compression de l'ensemble des éprouvettes formulées pour les deux rapports W/R en fonction de la température du laboratoire lors de la formulation. Quelle que soit la température enregistrée au moment de la formulation, les résistances des éprouvettes avec un rapport W/R=0,50 sont toujours inférieures à celles obtenues pour les éprouvettes avec un rapport W/R=0,45.

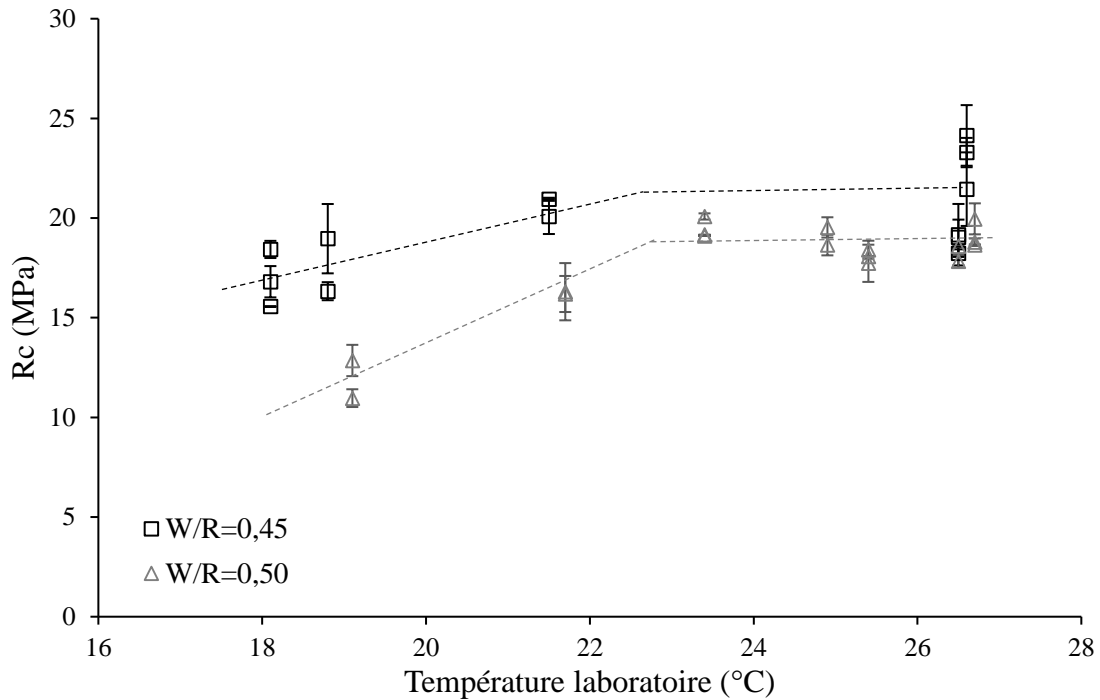


Figure 3.19 : Résistance à la compression en fonction de la température ambiante au laboratoire pendant la formulation des mortiers pour les deux rapports W/R.

Lorsque la température est comprise entre 18 et 22°C, les résistances en compression tendent à augmenter quel que soit le rapport W/R, respectivement de 16 à 21MPa et de 11 à 19MPa pour les rapports W/R=0,45 et 0,50. Cette augmentation semble cependant plus prononcée dans le cas des formulations réalisées avec un rapport W/R=0,50. Au-delà de 24°C, quel que soit le rapport W/R, les résistances continuent à augmenter mais dans une moindre mesure. Il apparaît donc que la température du laboratoire, au moment de la formulation, influe significativement sur les résistances mécaniques des mortiers alcali-activés. Celles-ci sont améliorées lorsque la température augmente. Il est important de noter que la viscosité des solutions d'hydroxyde de sodium diminue aussi lorsque la température augmente [230,231]. Avec l'augmentation de la température et la diminution de la viscosité de la solution d'activation, le mouillage des grains de filler calcaire devient donc de plus en plus efficace. Cette efficacité atteint son maximum à partir de 23°C.

La porosité totale des échantillons est également affectée par la température lors de la formulation comme le montre la Figure 3.20.

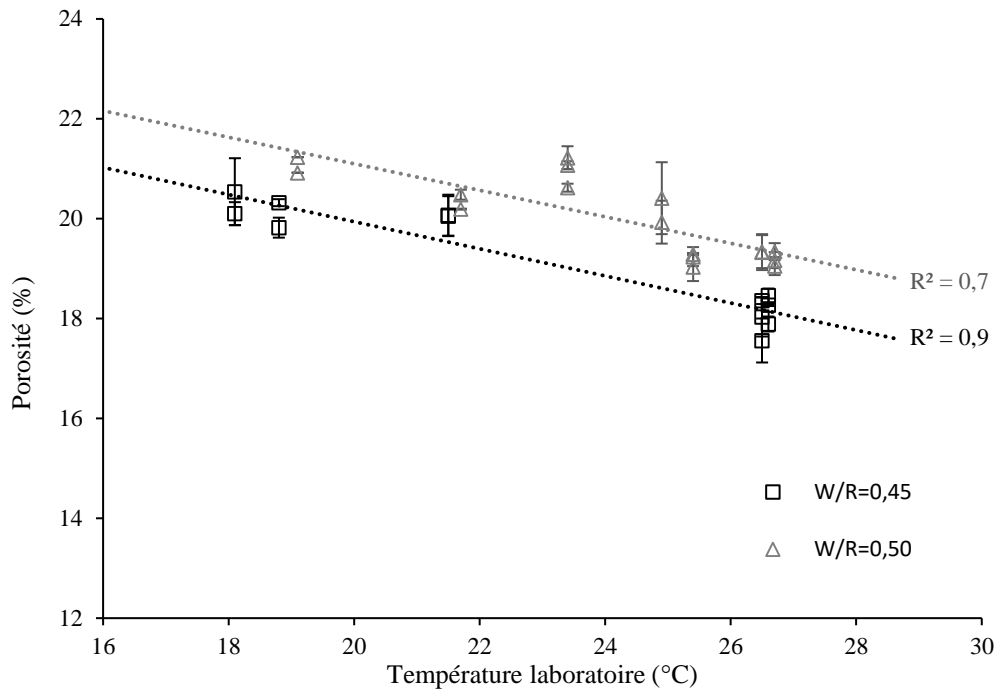


Figure 3.20 : Porosité en fonction de la température de formulation des mortiers pour les deux rapports W/R.

Quel que soit le rapport W/R, la porosité diminue linéairement avec l'augmentation de la température et permet, à notre avis, d'expliquer en grande partie le gain de résistance en compression observé précédemment (Figure 3.18). De plus, la diminution de la viscosité de la solution d'hydroxyde permet de mieux compacter le mortier lors de sa mise en place et d'améliorer l'efficacité de l'activation pouvant conduire à la formation d'une plus grande quantité de produits.

Afin de vérifier cette hypothèse, les quantités de produits formés ont été calculées, selon la méthodologie précédemment proposée (§III.1.2.2). Les courbes moyennes de perte de masse et d'ATG-ATD des échantillons formulés avec des rapports W/R=0,45 et 0,50 pour les différentes températures mesurées dans le laboratoire ainsi que l'ensemble des valeurs nécessaires à la quantification sont données, respectivement, en Annexe I et J. Les compositions moyennes des mortiers, après alcali-activation et en s'affranchissant de la carbonatation de la portlandite, sont regroupées en Annexe K mais la Figure 3.21 illustre l'évolution des pourcentages de produits formés et de réactifs restants en fonction de la température de formulation.

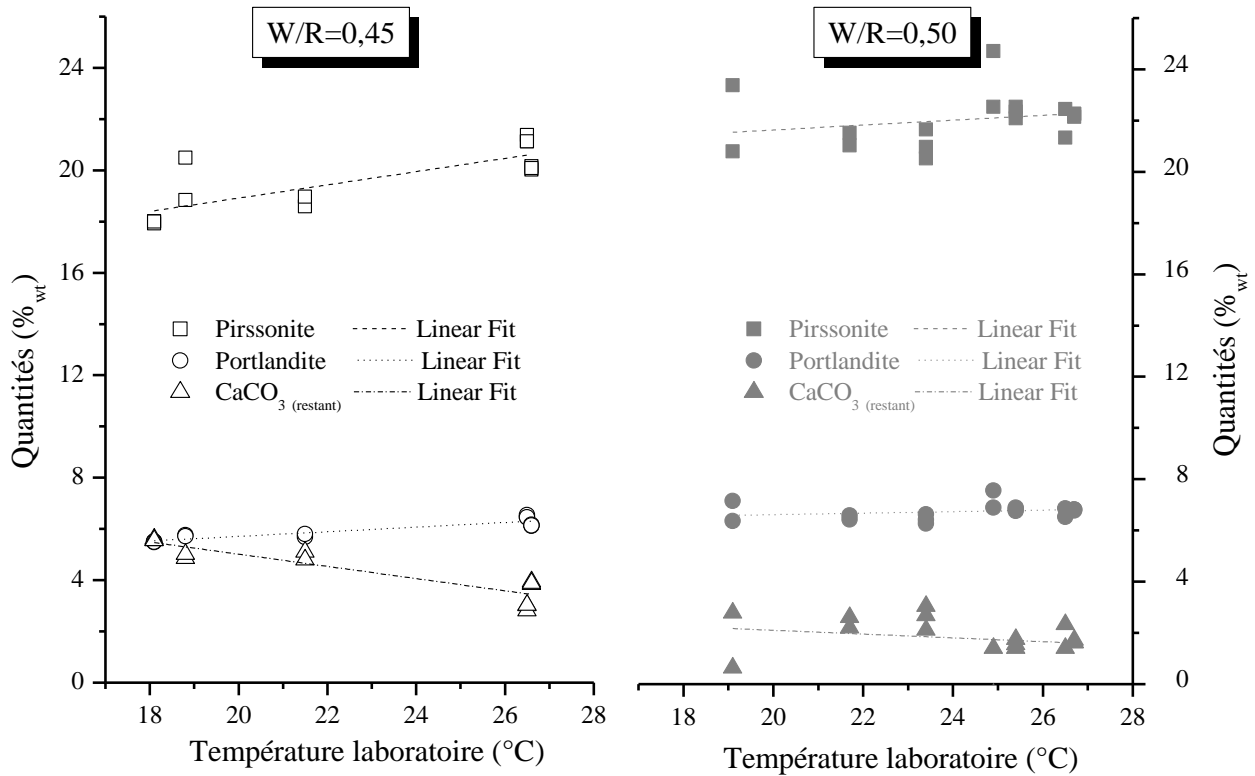


Figure 3.21 : Quantités de pirssonite, de portlandite (en s'affranchissant de la carbonatation) formés et de calcaire restant en fonction de la température ambiante du laboratoire pendant de la formulation, pour les deux rapports W/R.

Pour les mortiers formulés avec un rapport W/R=0,45, les quantités de portlandite et de pirssonite augmentent avec la température mesurée lors de la formulation tandis que celle de calcite restante diminue. Dans le cas des mortiers formulés avec un rapport W/R=0,50, l'impact de la température sur les quantités de produits formés et les quantités de calcite restante est moindre même si, respectivement, une légère augmentation et diminution est visible. Ces résultats permettent d'expliquer la diminution de porosité précédemment observée et donc l'augmentation des résistances à la compression. L'élévation de température apporte une énergie supplémentaire qui semble favoriser la précipitation de la pirssonite.

Synthèse des résultats : La température ambiante, au moment de la formulation des mortiers, joue un rôle important sur la réaction d'alcali-activation. En effet, lorsque celle-ci augmente, une énergie d'activation supplémentaire semble être apportée au système et engendre un impact positif sur les propriétés, à l'état durci, des mortiers : les résistances à la compression et les quantités de produits formés augmentent entraînant ainsi une diminution de la porosité.

III.2.3 Paramètres de cure

Nous venons de voir que la température joue un rôle important sur les propriétés des mortiers lors de leur formulation et qu'elle impacte également la nature des produits formés. En effet, il a été démontré

que la gaylussite et la pirssonite sont en équilibre entre 37 et 40°C (la température exacte dépend de la concentration de la solution de carbonate de sodium avec laquelle ces phases sont en contact) [184]. La température de séchage peut donc aussi jouer un rôle prépondérant sur les propriétés des mortiers. C'est pourquoi nous allons étudier, dans ce paragraphe, la température et de la durée de séchage en étuve. Pour des raisons de simplification et d'optimisation, nous avons choisi de conserver un seul rapport W/R = 0,45 pour cette partie de l'étude. Les paramètres de cure ont été présentés dans le Tableau 2.5 (§II.2.3) et permettent de se positionner soit nettement en dessus (45°C) soit vers la plus basse température d'équilibre (38°C) entre la gaylussite et la pirssonite. Ceci permettra d'étudier plus finement l'impact de la nature des produits formés sur les propriétés des mortiers obtenus par alcali-activation du calcaire. Les pertes de masses durant la cure, l'identification et la quantification des produits de la réaction mais aussi les résistances mécaniques, la porosité, la microstructure à la fin de chaque cure ont été déterminées et/ou caractérisées.

Les pertes de masse des échantillons durant les différentes cures sont présentées dans la Figure 3.22. L'écart type de perte de masse entre les différents échantillons, soumis à une même cure, au cours des différentes cures est très faible (< 0,3 %). Lors du maintien en sacs étanches, une légère perte de masse est observée. Elle augmente avec la durée : 0,1, 0,2, 0,5-0,6% pour une conservation pendant 1, 3 ou 14 jours (correspondant aux cures 3, 2 et 1 respectivement) et correspond à une faible quantité d'eau qui s'évapore du mortier et se condense sur les parois internes du sac de conservation sans qu'elle soit récupérable à la fin de la cure humide. Par la suite, une importante perte de masse se produit durant les premiers jours de séchage en étuve quel que soit la température. Elle est cependant plus prononcée lorsque le séchage s'effectue à 45°C au lieu de 38°C. L'ensemble des éprouvettes séchées à 45°C (cure 1 à 4) ont stabilisé leur perte de masse en fin de cure. Les éprouvettes séchées à 38°C, quant à elles, n'ont stabilisé leur perte de masse que si elles ont été séchées pendant 25 jours (cure 2b). Pour toutes ces cures, la perte de masse totale, atteinte à la stabilisation, est environ 7%. La perte de masse des éprouvettes séchées avec la cure 1b n'atteint que 6 %, soit environ la moitié de l'eau libre introduite dans la composition du mortier (11,72%, Tableau 3.6, §III.2.1). Dans ce cas, les produits de la réaction alcaline peuvent ne pas nécessairement être complètement stabilisés. Ceci pourrait avoir un impact sur les quantités de produits de réaction, leur microstructure et donc leur résistance mécanique.

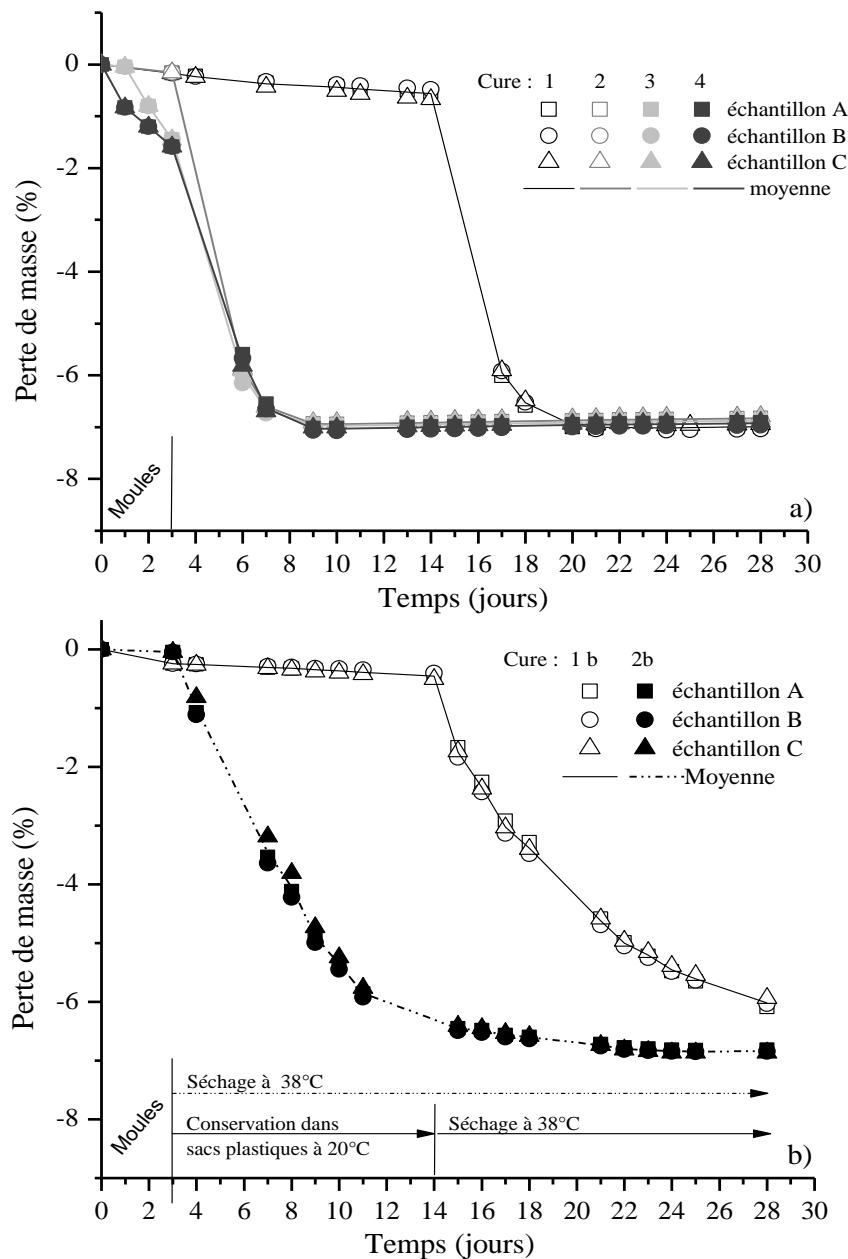


Figure 3.22 : Courbes moyennes du suivi de la perte de masse des échantillons de mortier durant les cures : a) séchage à 45°C (cures 1 à 4), b) séchage à 38°C (cures 1b et 2b).

Après les différentes cures, les essais d'analyses thermiques (ATG-ATD) ont été réalisés sur des échantillons, réduits en poudre, de l'ensemble des éprouvettes de mortier testées. La Figure 3.23 présente la moyenne des courbes obtenues pour chaque cure suivie. Les courbes ATG-ATD des échantillons ayant suivi les cures 1 à 4 (à 45°C) présentent des résultats similaires et permettent d'identifier la pirssonite (déshydratation à 175°C), la portlandite (déshydratation à 430°C), le quartz (transformation allotropique à 570°C). La nyerereite (décarbonatation à 775-780°C, passage de la forme basse température à la forme haute température à 387°C et fusion à 885°C) est identifiée. Toutes les températures des pics endothermiques sont conformes à la littérature [178,189,190,222]. Les courbes ATD des échantillons séchés à 38°C présentent un ou deux pics endothermiques

supplémentaires : respectivement à 106°C et 755-760°C. Le pic à 106°C peut être attribué au départ d'eau libre restante après la cure et/ou à la déshydratation de la gaylussite (équation (3.21)) [189,190].

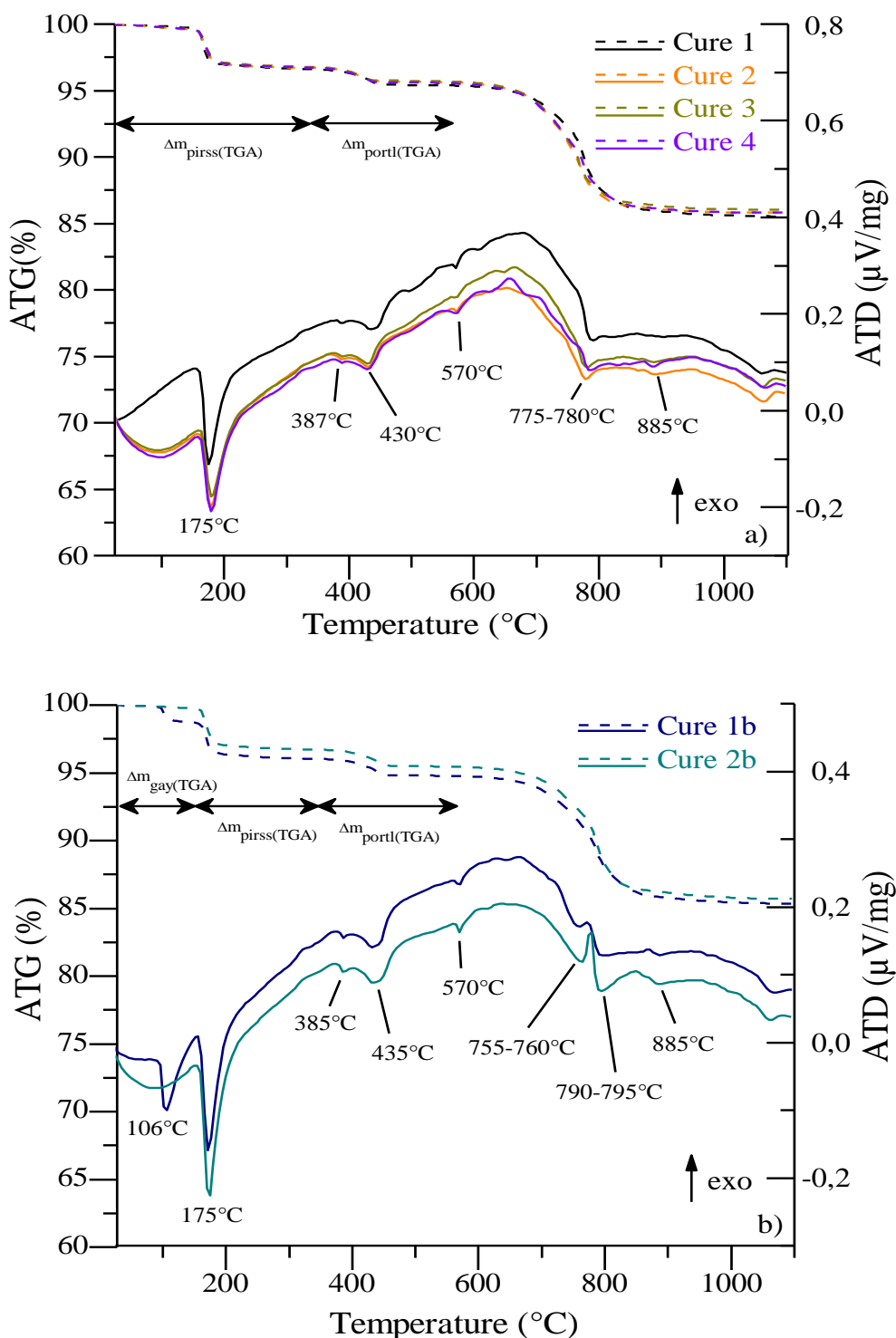


Figure 3.23 : Analyses thermiques : a) cures 1 à 4 (séchage à 45°C), b) cures 1b et 2b (séchage à 38°C). Courbe en pointillées-ATG et courbe en trait plein ATD.

En effet, les échantillons séchés avec la cure 1b n'ont pas stabilisé leur perte de masse en fin de cure, ils peuvent donc encore contenir de l'eau libre susceptible de participer à la formation de produits de

réaction si le séchage avait été plus long (i.e. cure 2b). Toutefois, le deuxième pic endothermique autour de 755-760°C peut être attribué à la décarbonatation de la nyerereite résultant de la déshydratation de la gaylussite [189]. Ceci permet d'affirmer que le premier pic visible, pour les échantillons séchés avec la cure 1b, est plutôt dû la déshydratation de la gaylussite qu'à un départ d'eau libre. La présence de celle-ci s'explique par la température de séchage utilisée et confirme que la gaylussite est en équilibre avec la pirssonite à des températures comprises entre 37 et 40°C [184,232] mais que celle-ci peut disparaître lors d'un séchage suffisamment long. En effet, la concentration de la solution de carbonate de sodium avec laquelle la gaylussite et la pirssonite sont en contact doit changer au cours du séchage, déplaçant ainsi l'équilibre entre ces deux phases. La pirssonite est alors la phase favorisée.

Pour pouvoir quantifier l'ensemble des produits, quelles que soient les températures et durées de séchage, une légère modification de la méthodologie, précédemment proposée (§III.1.2.2), a dû être incorporée. Dans le cas où de la gaylussite est présente, il faut également déterminer la quantité relative de gaylussite dans les éprouvettes par rapport à la masse initiale de mortier ($Gay_{(TGA)}$). Cette quantité est donnée par l'équation suivante.

$$Gay_{(TGA)} = \Delta m_{gay(TGA)} (M_{gay}/5M_{water}) (100 - \Delta m_{free w}/100) \quad (3.22)$$

où $\Delta m_{gay(TGA)}$ est la perte de masse liée à la déshydratation de la gaylussite (mesurée sur les courbes d'ATG entre 25 et 140°C) et $\Delta m_{free w}$ la masse relative d'eau libre dans le mortier après activation alcaline. M_{gay} et M_{eau} sont respectivement les masses molaires de la gaylussite (296g/mol) et de l'eau (18g/mol). Dans ce cas, la quantité de pirssonite a été calculée à partir des courbes ATG entre 140 et 335°C au lieu de 25 et 335°C (c'est-à-dire en l'absence de gaylussite).

Les Tableaux 3.8 et 3.9 présentent, respectivement, la moyenne des valeurs mesurées sur l'ensemble des échantillons, pour toutes les cures testées et la composition du mortier avant puis après la réaction d'alcali-activation mais avant la carbonatation.

Nom de la cure		1	2	3	4	1b	2b
Quantité d'eau mesurée (%wt)	$\Delta m_{free w}$	6,99 ± 0,05	6,83 ± 0,04	6,87 ± 0,04	6,92 ± 0,03	6,02 ± 0,08	6,84 ± 0,03
	$\Delta m_{gay(TGA)}$	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,24 ± 0,15	0,00 ± 0,00
	$\Delta m_{pirss(TGA)}$	3,39 ± 0,02	3,27 ± 0,06	3,20 ± 0,07	3,25 ± 0,01	2,70 ± 0,23	3,27 ± 0,08
	$\Delta m_{portl(TGA)}$	1,22 ± 0,02	1,09 ± 0,09	1,10 ± 0,03	1,17 ± 0,02	1,28 ± 0,07	1,27 ± 0,02

Tableau 3.8 : Moyenne et écart type des valeurs mesurées sur les trois échantillons de chaque cure, pour toutes les cures testées.

Toutes les quantités d'eau déterminées présentent un faible écart type, assurant ainsi l'homogénéité du mortier quelles que soient les conditions de cure. De plus, le bilan de composition, après-alcali-

activation, pour tous les paramètres de cure, étant très proche de 100%, confirme que les mortiers préparés sont homogènes mais également que la méthodologie employée, pour la détermination de l'eau libre, des produits de la réaction et des réactifs restants, est toujours reproductible.

Cure	1		2		3		4		1b		2b	
	A 0 jours	A 28 jours	A 0 jours	A 28 jours	A 0 jours	A 28 jours	A 0 jours	A 28 jours	A 0 jours	A 28 jours	A 0 jours	A 28 jours
SiO ₂	60,13	60,13 ±0,00	60,17	60,17 ±0,00	60,15	60,15 ±0,00	60,15	60,15 ±0,00	60,16	60,16 ±0,00	60,18	60,18 ±0,00
CaCO ₃	20,49	2,95 ±0,12	20,49	3,55 ±0,30	20,50	3,92 ±0,36	20,50	3,71 ±0,03	20,51	3,81 ±0,92	20,51	3,57 ±0,39
Impuretés	2,73	2,73 ±0,00	2,73	2,73 ±0,00	2,73	2,73 ±0,00	2,73	2,73 ±0,00	2,73	2,73 ±0,00	2,73	2,73 ±0,00
Gaylussite		0,00 ±0,00		0,00 ±0,00		0,00 ±0,00		0,00 ±0,00		3,84 ±0,47		0,00 ±0,00
Pirssonite		21,22 ±0,14		20,50 ±0,36		20,06 ±0,43		20,32 ±0,03		17,07 ±1,42		20,50 ±0,47
Portlandite		6,49 ±0,05		6,27 ±0,11		6,13 ±0,13		6,21 ±0,01		6,18 ±0,34		6,27 ±0,14
Na ₂ O (de la solution)	4,95	-0,49 ±0,03	4,94	-0,31 ±0,09	4,94	-0,20 ±0,11	4,94	-0,27 ±0,01	4,93	-0,24 ±0,29	4,92	-0,33 ±0,12
Eau libre	10,27	6,99 ±0,05	10,24	6,83 ±0,04	10,25	6,87 ±0,04	10,25	6,92 ±0,03	10,24	6,02 ±0,08	10,22	6,84 ±0,03
Eau liée	1,43	4,30 ±0,08	1,43	4,07 ±0,12	1,43	4,01 ±0,08	1,43	4,11 ±0,02	1,43	4,91 ±0,18	1,43	4,24 ±0,06
Eau totale	11,70	11,29 ±0,06	11,67	10,90 ±0,14	11,68	10,88 ±0,12	11,68	11,03 ±0,05	11,67	10,93 ±0,25	11,65	11,08 ±0,08
Total	100,00	100,01 ±0,09	100,00	99,73 ±0,09	100,00	99,67 ±0,14	100,00	99,77 ±0,04	100,00	99,56 ±0,26	100,00	99,76 ±0,12

Tableau 3.9 : Composition moyenne du mortier, avant et après alcali-activation et séchage en s'affranchissant de la carbonatation de la portlandite pour toutes les cures testées.

Dans le cas d'un séchage à 45°C, les quantités de pirssonite, portlandite et de calcite restante varient très peu compte tenu des écarts types, si la durée de séchage est supérieure ou égale à 25 jours (cures 2 à 4). Pour des durées de séchage inférieures (cure 1), les quantités de pirssonite et de portlandite sont légèrement supérieures, respectivement 4 et 5%. Cela s'accompagne bien évidemment d'une diminution de la quantité de calcite restante d'environ 23%. Ce résultat confirme que le processus réactionnel n'est pas totalement terminé au bout de 3 jours même si les quantités de chaleur mesurées sont minimales (Figure 3.1 et Tableau 3.1, §III.1.1.1). En effet la consommation d'eau pour la création des produits de la réaction se poursuit au-delà de 3 jours (phase (III) Figure 3.1, §III.1.1.1) et un séchage trop rapide peut conduire à la « fixation » du système, limitant ainsi le mouillage des particules de calcite n'ayant pas encore réagi et/ou la possible migration des espèces en solution. Lorsque la température de séchage est diminuée de 45°C à 38°C, pour une même durée de séchage (cure 1 et 1b), la quantité de pirssonite diminue d'environ 24%. Ceci est dû à la présence de gaylussite dans les mortiers. Lorsque la durée de séchage à 38°C est augmentée (Cure 2b), la concentration de la solution varie au fur et à mesure du temps déplaçant ainsi l'équilibre entre les espèces et provoque donc la non-formation de gaylussite et/ou sa transformation complète en pirssonite. Nous pouvons

également noter que la somme des quantités des carbonates de calcium et sodium hydratés (gaylussite + pirssonite et pirssonite) est similaire pour respectivement les cures 1 et 1b et que les quantités de pirssonite, de portlandite et de calcite restante sont identiques pour les échantillons séchés avec les cures 2 et 2b.

La température de séchage impacte donc la nature des produits de la réaction d'alcali-activation du calcaire (possibilité de formation de gaylussite avec un séchage de 14 jours à 38°C, cure 1b). Par contre, avec une température suffisante pour assurer la transformation complète de la gaylussite en pirssonite (i.e. 45°C), le temps de séchage a une très faible influence sur les quantités de pirssonite et de portlandite formées. Les quantités de carbonates de calcium et sodium hydratés (i.e. pirssonite (cure 1 à 4 et 2b) ou gaylussite et pirssonite (cure 1b)) et de portlandite semblent plus intrinsèquement liées aux quantités initiales de réactifs qu'au temps et à la température de séchage.

Voyons maintenant l'impact de la température et de la durée de séchage sur la résistance mécanique et la porosité des mortiers. La Figure 3.24 présente les résultats obtenus pour les cures à 45°C.

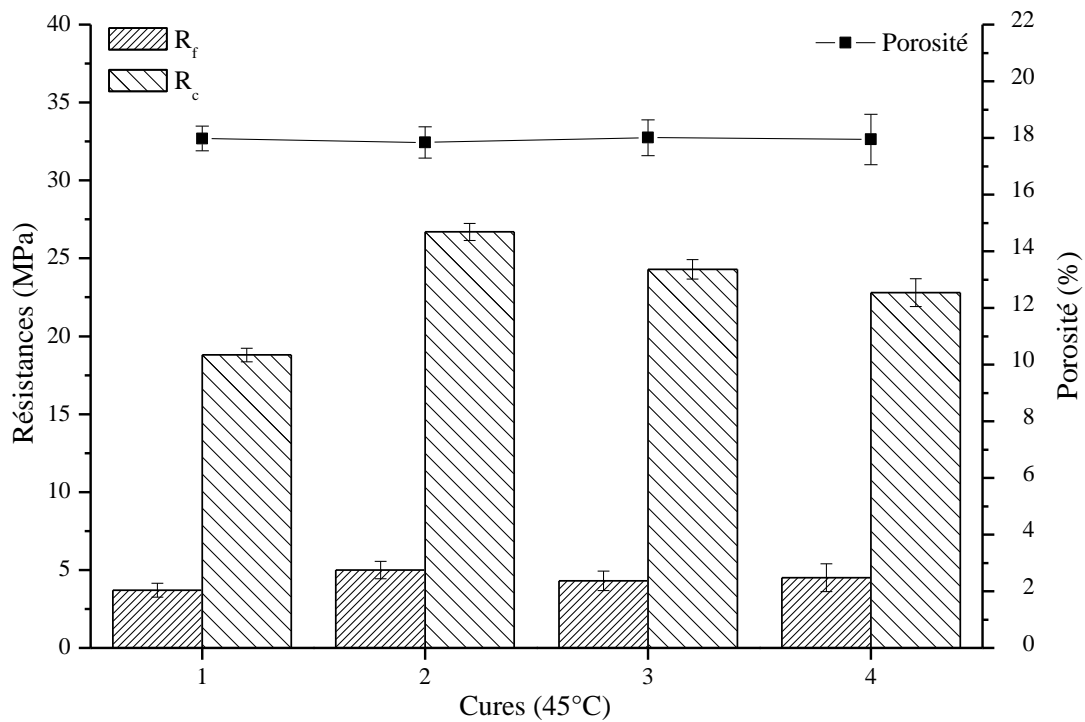


Figure 3.24 : Résistances en flexion et en compression et porosité des mortiers séchés à 45°C suivant les différentes cures.

La résistance à la flexion des éprouvettes séchées à 45°C est similaire compte-tenu des écarts-types, pour toutes les durées de séchage étudiées. La résistance à la compression est, quant à elle, dépendante de la durée de séchage, la résistance la plus élevée étant obtenue avec la cure 2. Celle-ci diminue légèrement pour les cures 3 et 4 (respectivement de 9,0 et 14,6%), c'est-à-dire lorsque les échantillons sont mis à sécher avant la fin de la première partie du processus réactionnel (avant la fin de la phase (I)). Par contre lorsque les échantillons sont mis à l'étuve après 14 jours (processus réactionnel

complet, cure 1), la diminution de résistance en compression est encore plus élevée, elle atteint 29,6%. Dans ces conditions, il est possible que l'eau qui ne participe pas à la formation des produits de la réaction et encore présente jusqu'au 14^{ième} jour de conservation en sacs étanches (observée durant le suivi FTIR, Figure 3.2, §III.1.1.2.1), génère des contraintes internes, comme évoqué par Ortega-Zavala and al., pouvant expliquer la diminution des résistances mécaniques [164]. La porosité totale de ces mortiers, compte tenu des écarts types mesurés, peut cependant être considérée comme similaire. Elle est d'environ 18%. Elle ne permet donc pas d'expliquer les différences de comportement mécanique observées en fonction de la durée de séchage à 45°C. Il en est de même pour les quantités de produits formés, respectivement 20,50 et 6,25% pour la pirssonite et la portlandite.

Lorsque les échantillons sont séchés à 38°C, le comportement des mortiers est presque similaire (Figure 3.25).

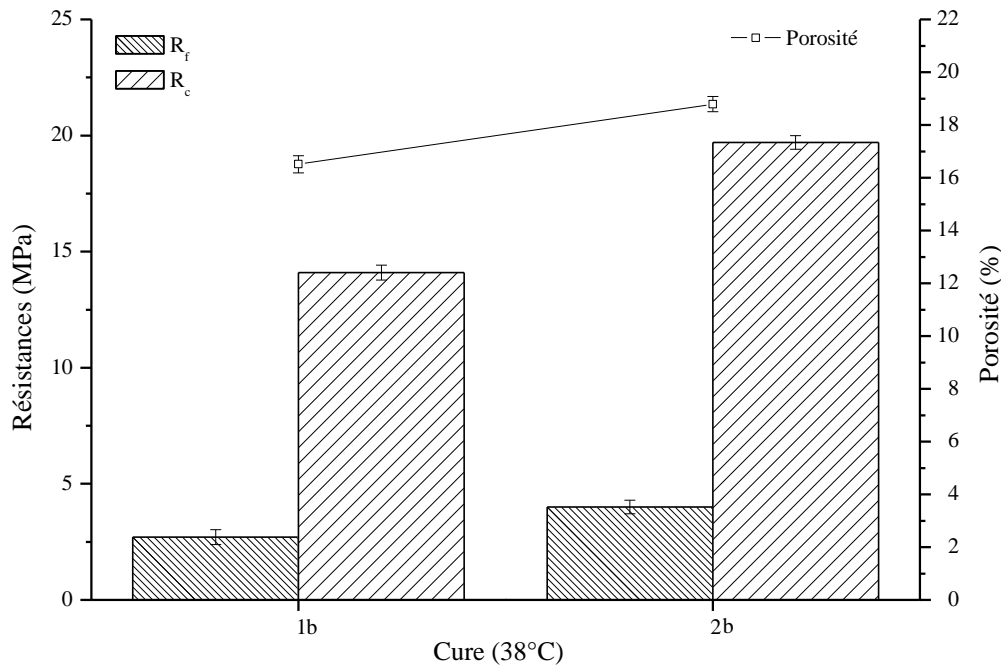


Figure 3.25 : Résistances en flexion et en compression et porosité des mortiers séchés à 38°C suivant les différentes cures.

Les résistances augmentent lorsque la durée de la conservation humide passe de 14 à 3 jours et le séchage de 14 à 25 jours (respectivement de 49 et 40% pour les résistances en flexion et en compression), en revanche, cette augmentation des résistances est accompagnée par une augmentation de la porosité (12%) qui n'était pas observée pour les cures 1 et 2. Ce comportement peut s'expliquer par la présence de gaylussite dans les échantillons séchés avec la cure 1b. En effet, les cristaux de gaylussite, contenant plus de molécules d'eau, occupent plus d'espace (i.e. plus grands/encombrants) que ceux de pirssonite mais leur dureté est inférieure (respectivement 2,5-3 et 3-3,5 pour la gaylussite et la pirssonite sur l'échelle de Mohs [191]). De plus, pour des durées de

séchage équivalentes (entre cure 1 et 1b et entre cure 2 et 2b), les résistances obtenues à 38°C sont systématiquement inférieures à celles obtenues à 45°C.

Outre la nature des produits formés, il se peut que l'arrangement spatial des produits de la réaction et de leur réseau poreux soit à l'origine du comportement mécanique observé. L'analyse de la microstructure des mortiers a donc été réalisée (MEB et porosimétrie au mercure). Les micrographies obtenues sur des échantillons de mortiers, quelles que soient les conditions de séchage, sont présentées sur les Figures 3.26 et 3.27, pour respectivement des températures de séchage de 45 et 38°C.

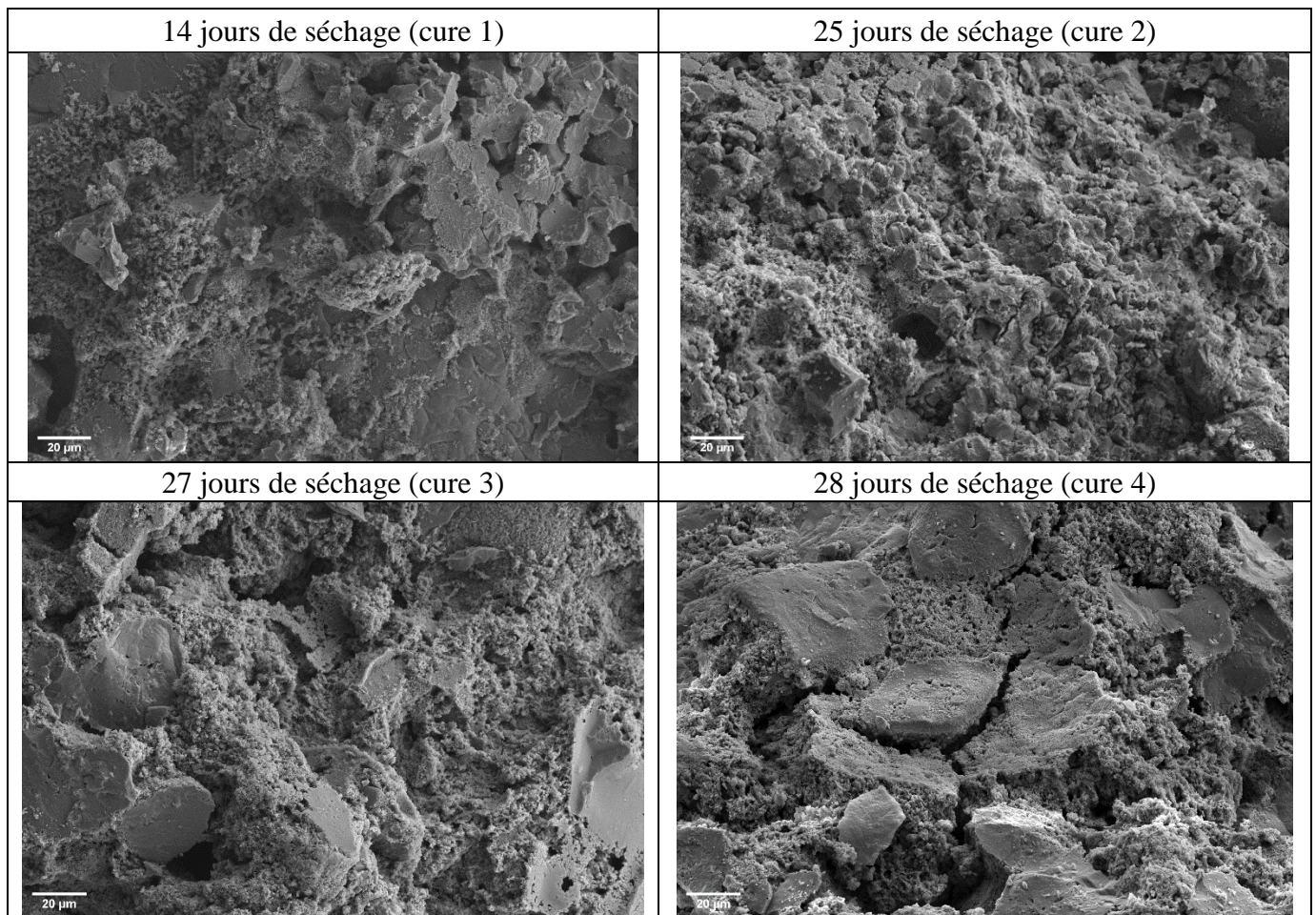


Figure 3.26 : Observations MEB de surfaces de fractures de mortiers W/R 0,45 séchés à 45°C en fonction de la durée de séchage.

Les microstructures observées (Figure 3.26) présentent les deux types de phases cristallisées, précédemment identifiées lors de l'étude de l'influence du rapport W/R (§III.2.1) des mortiers ayant suivi la cure 1. Notons qu'ici il sera impossible de distinguer la pirssonite de la gaylussite puisque leur rapport Na/Ca est identique. Il est donc seulement possible d'attribuer les zones denses à de la pirssonite mais aussi à de la gaylussite si celle-ci a été identifiée (Cure 1b) et les zones granuleuses à du filler calcaire ayant plus ou moins réagit avec l'hydroxyde de sodium. Dans les mortiers séchés à 45°C, la taille des zones denses varie : elle est plus importante lorsque les échantillons sont séchés

dès le premier et le second jour après la mise en contact du filler calcaire avec l'hydroxyde de sodium (respectivement 50 et 35 μm pour les cure 4 et 3). Dans le cas des cures 2 et 1 (éprouvettes avec respectivement meilleure résistance mécanique et fin du processus réactionnel atteint), les dimensions des zones denses sont respectivement de 5 et 10 μm . Plus la taille des zones denses est petite plus la cohésion d'ensemble de la microstructure semble être renforcée. De plus, dans le cas d'un séchage trop précoce (Cure 4), des fissurations sont visibles.

Lorsque les échantillons sont séchés à 38°C (Figure 3.27) des modifications dans la microstructure sont observées par rapport à celles obtenues lors d'un séchage à 45°C.

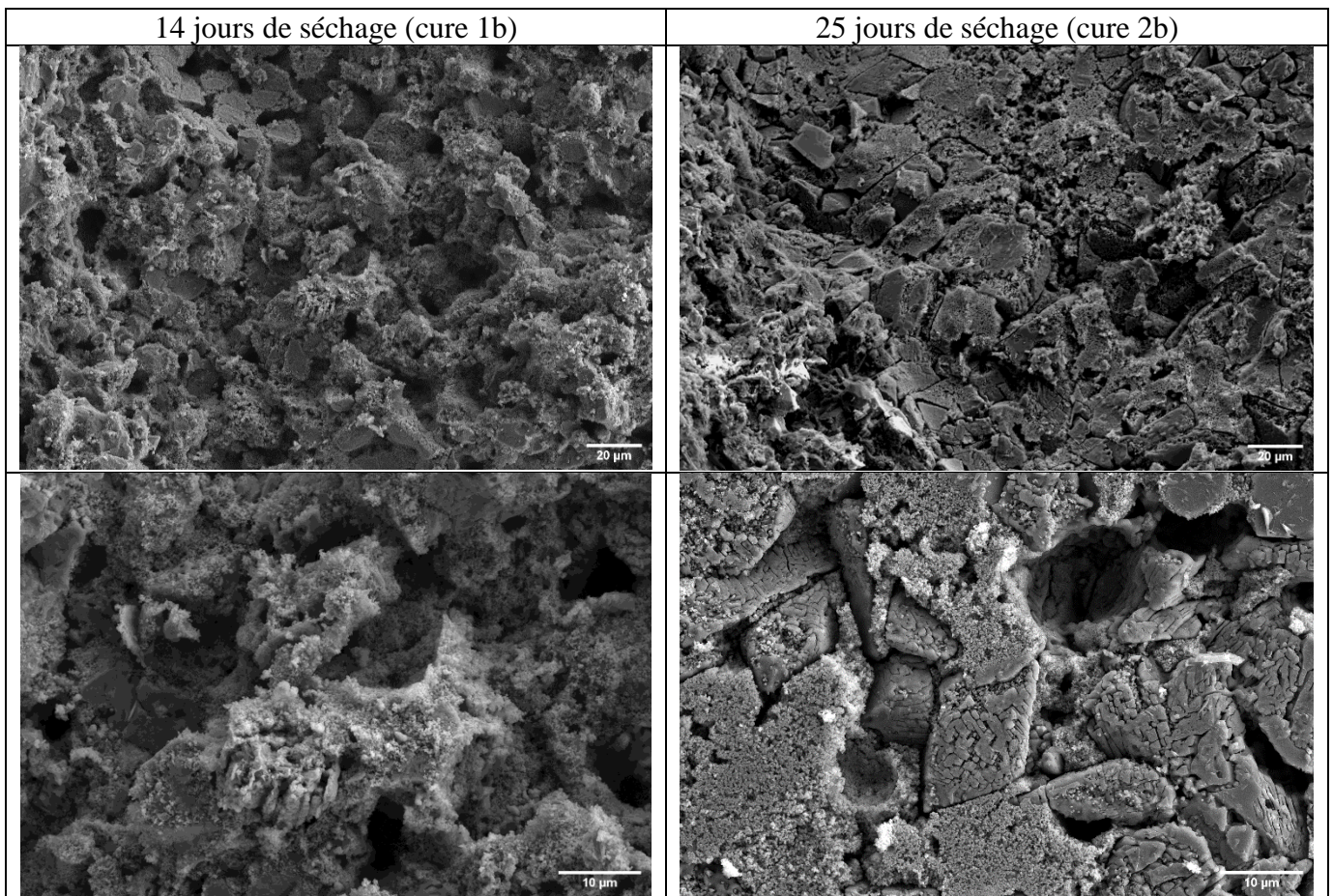


Figure 3.27 : Observations MEB de surfaces de fractures de mortiers W/R 0,45 séchés à 38°C en fonction de la durée de séchage.

Lorsque de la gaylussite est présente (Cure 1b), quelques zones denses sont encore visibles mais leur nombre semble être très limité. A plus petite échelle, la structuration semble être plus granulaire (petites particules regroupées et zones denses systématiquement recouvertes par de petits grains) que lorsque seulement de la pirssonite est présente. Dans le cas de la cure 2b (absence de gaylussite), les zones denses sont à nouveau facilement identifiables. Cependant elles sont moins bien connectées et leurs surfaces sont moins lisses. La répartition du réseau poreux semble être impactée par la microstructure des produits de la réaction et donc par les conditions de séchage.

La Figure 3.28 présente les résultats de porosimétrie au mercure obtenus pour les échantillons séchés à 45°C (Figure 3.28 a)) et pour les échantillons séchés à 38°C (Figure 3.28 b)). La distribution de la taille des pores des éprouvettes séchées à 45°C présente deux types de réseau poreux : un hétérogène (cure 4) et un bimodal (cure 1, 2 et 3). Quel que soit la durée du séchage, la taille maximale des pores détectés est d'environ 5 à 6 µm. Dans le réseau poreux hétérogène, la taille des pores d'entrée est répartie entre 0,06 et 6 µm. Dans les réseaux poreux bimodaux, la plus petite famille de pores, la plus nombreuse, est presque similaire, elle est centrée sur 0,13, 0,15 et 0,19 µm pour, respectivement les cures 2, 1 et 3. La taille d'entrée de la deuxième famille de pores varie plus avec la durée de séchage : 1,10, 1,45 et 2,50 µm pour, respectivement, les cures 2, 3 et 1. Globalement, nous constatons que le mortier qui a suivi la cure 2 et qui donne les plus grandes résistances présente la porosimétrie la plus fine.

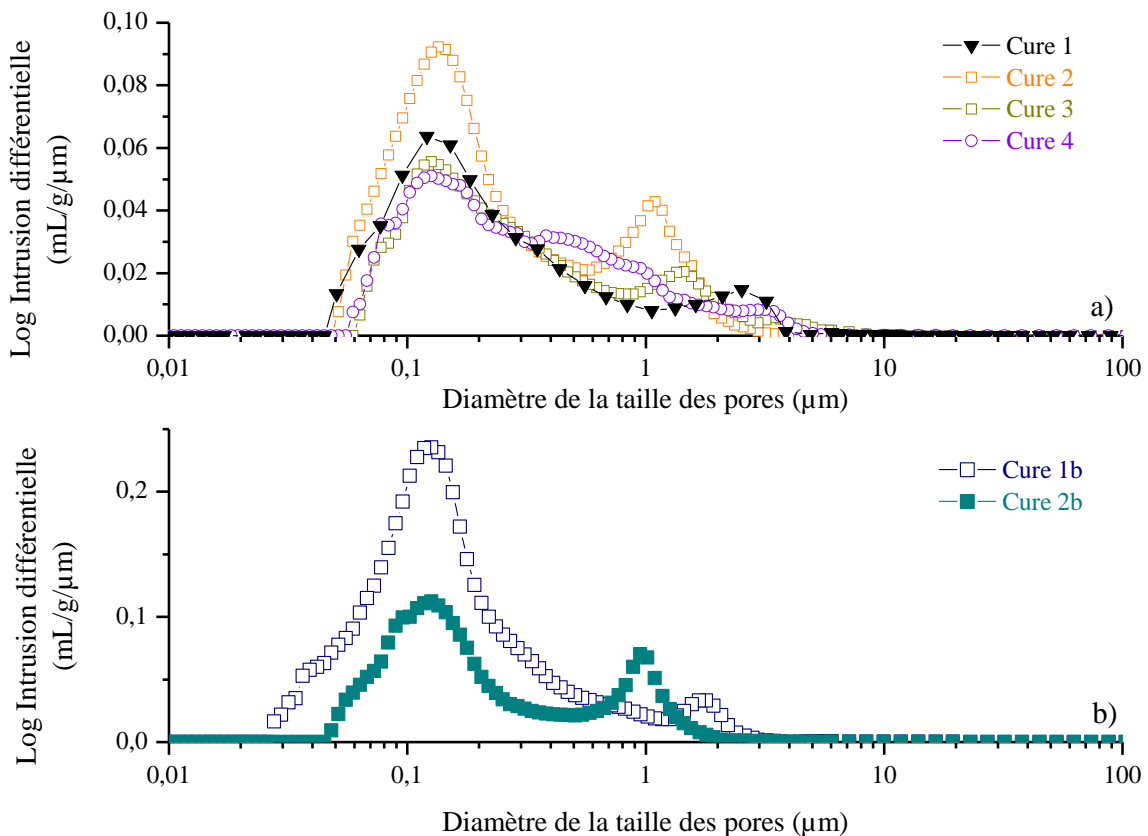


Figure 3.28 : Distribution de la taille des pores d'échantillons de mortier après leur cure : a) séchage à 45°C et b) séchage à 38°C.

La gamme de répartition du réseau poreux des éprouvettes séchées à 38°C est aussi plus fine dans le cas de la cure 2b que dans le cas de la cure 1b (respectivement 0,05 à 2,07µm vs 0,03 à 3µm) même si le réseau est bimodal dans les deux cas. La plus petite famille de pores capillaires, toujours la plus nombreuse, est centrée sur 0,13µm quelle que soit la durée de séchage. La deuxième famille présente des tailles d'entrée de pores variables en fonction de la durée de séchage. Une augmentation de celle-ci entraîne une réduction de la taille des pores accessibles : 1,70 et 1,00 µm pour, respectivement les

cures 1b et 2b. Pour des mêmes durées de séchage mais avec une température variable (comparaison des cures 1 et 1b et des cures 2 et 2b), la diminution de la température entraîne une diminution de la taille des pores de la deuxième famille identifiée (la plus grossière).

Compte tenu des microstructures précédemment observées, la première famille de pores (faiblement impactée voir pas impactée par les paramètres de cure) peut être attribuée à la porosité dans les zones granuleuses (c'est-à-dire entre les grains de calcaire n'ayant pas ou ayant partiellement réagi). La seconde famille (fortement impactée par les paramètres de cure) peut être attribuée à la porosité entre les zones denses, c'est-à-dire entre les phases cristallines de carbonates de calcium et sodium hydratés. Les résultats de porosimétrie au mercure corroborent les observations microstructurales et permettent de confirmer l'impact de la température et de la durée de séchage des éprouvettes sur leur comportement mécanique.

Synthèse des résultats : Afin d'optimiser le comportement mécanique des mortiers de calcaire alcali-activés, il est primordial de sécher les échantillons avec une température suffisante (45°C) pour éviter la formation de gaylussite, cause de diminution des résistances mécaniques. Ce séchage doit également intervenir à un moment bien précis du processus réactionnel : à la fin de la phase (I) lorsque la chaleur d'activation atteint une valeur minimale (soit après 3 jours de conservation en sacs étanches). Dans le cas de séchage précoce (cures 3 et 4), les cristaux de pirssonite sont plus gros avec de plus faibles liaisons (moins bonne cohésion) et des fissures peuvent apparaître. Dans le cas d'un séchage trop tardif (cure 1), de l'eau encore présente dans les mortiers et peut causer des contraintes internes entraînant ainsi la diminution des résistances mécaniques.

Conclusion III.2 :

Les paramètres influençant l'activation alcaline du calcaire sont variés et interviennent à différents moments du processus réactionnel : pendant la formulation (teneur en eau et température ambiante du laboratoire) mais également pendant la cure (durée et température de séchage). En effet, si les résistances mécaniques sont prioritairement prises en compte pour l'optimisation, il est opportun de formuler des mortiers avec un rapport W/R faible (0,45), d'avoir une température lors de la formulation supérieure ou égale à 23°C (augmentation des quantités de produits formés et diminution de la porosité) et de sécher les échantillons dès la fin de la phase (I) du processus réactionnel, soit à 3 jours, avec une température suffisante (45°C) pour éviter la formation de gaylussite. Dans ce cas, le mortier "optimisé" présentera un arrangement microstructural optimal (forte cohésion entre les différentes phases) avec une pâte composée, en proportions massiques relatives, de 3,5/1,1/1 de pirssonite/portlandite/calcite et une porosité de 18%, conduisant à des résistances en compression de 23MPa.

III.3 Modélisation thermochimique

L'étude du processus réactionnel de l'activation alcaline du calcaire par de l'hydroxyde de sodium a permis de montrer qu'il se déroulait en deux étapes lors de la phase humide (dissolution puis condensation/polycondensation) suivie d'une cristallisation (au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau lors de la phase de séchage) et qu'il conduisait à la formation de produits minéraux cristallisés (pirssonite et portlandite). Compte tenu de ces résultats il nous a semblé opportun de réaliser une modélisation thermochimique de ce système afin de vérifier les précédents résultats expérimentaux mais également d'effectuer une étude paramétrique (alcalinité, pH, W/R, ...). La méthodologie de modélisation géochimique développée par l'Institut Paul Scherrer (Software GEM-Skeletor [146–148]) permet de réaliser ce type de simulation numérique et a déjà été utilisée dans le cas de systèmes carbonates de calcium- solutions de silicate de sodium [165]. Elle est basée sur la minimalisation de l'énergie Gibbs (ou enthalpie libre) d'un système et est adaptée à la modélisation thermodynamique interactive de systèmes (géo)chimiques aquatiques hétérogènes, notamment ceux impliquant la métastabilité et la dispersion des phases minérales, les équilibres solution solide - solution aqueuse, et l'adsorption/échange d'ions.

III.3.1 Descriptif méthodologie

La simulation numérique combine le modèle thermodynamique GEMS (Gibbs Energy Minimization Software) avec une base de données thermodynamique spécifique (CEMDATA18 [233]) aux matériaux cimentaires et alcali-activés. Le mécanisme réactionnel mis en jeu est considéré comme étant un mécanisme de dissolution-précipitation. Les propriétés intrinsèques des réactifs et des produits, formés à l'issue de la réaction, nécessaires à la modélisation sont fournies par le biais de la base de données CEMDATA18 (cas de la calcite, de l'oxyde de sodium provenant de la dissociation de la soude et de la portlandite) et à partir des données thermodynamiques disponibles dans la littérature (cas de la gaylussite et de la pirssonite) [232]. Le Tableau 3.10 regroupe l'ensemble des données thermodynamique des réactifs et produits de la réaction d'alcali-activation du calcaire.

	ΔH°_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔG°_f (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Calcite	-1207	-1129	93
Oxyde de sodium	-470	-418	45
Portlandite	-984	-897	83
Pirssonite	-2956	-2658	239
Gaylussite	-3372	-3834	387

Tableau 3.10 : Données thermodynamiques des réactifs et produits de l'alcali-activation du calcaire.

Les données d'entrée du logiciel correspondent à la composition initiale du mortier. Le logiciel GEMS prédit alors la précipitation des phases formées à partir de la dissolution des phases anhydres

par calcul de l'indice de saturation à l'état d'équilibre thermodynamique comme l'illustre la Figure 3.29.

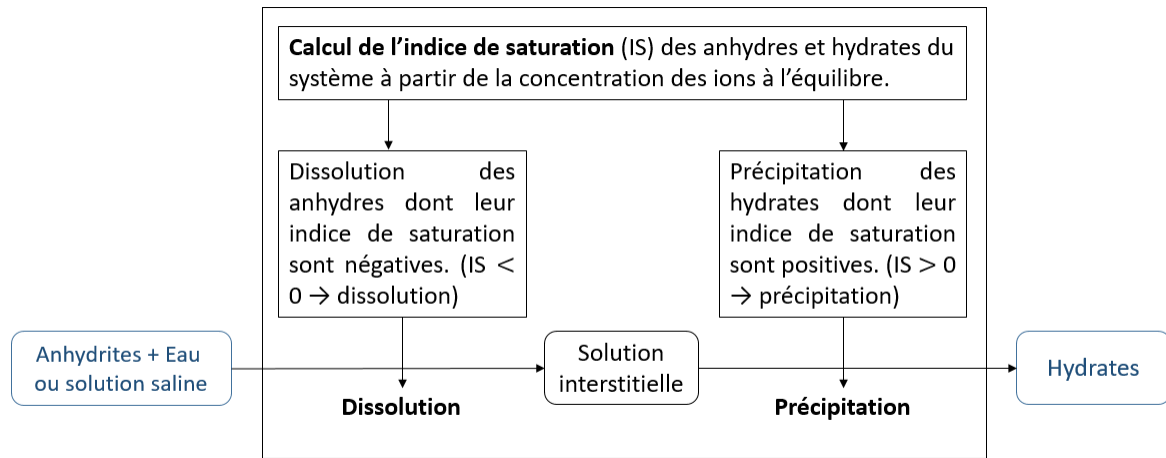


Figure 3.29 : Illustration du fonctionnement du logiciel GEMS : mécanisme dissolution-précipitation et indice de saturation.

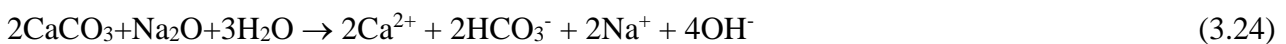
Seules les phases les plus stables seront précipitées et la composition du mortier à l'équilibre thermodynamique pourra donc être prédite sans prise en compte de l'évolution temporelle. Le logiciel fournit également la masse et le volume de minéraux ainsi que le pH et la composition ionique de la solution interstitielle. La validation du modèle se fait par comparaison de la composition prédite avec la composition calculée expérimentalement (§III.1.2.2) à l'état d'équilibre.

Tout d'abord les indices de saturation effectif (IS_{eff}) des réactifs et produits ont été déterminés, ils sont calculés à partir de l'équation suivante :

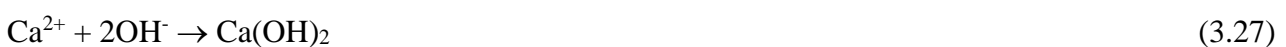
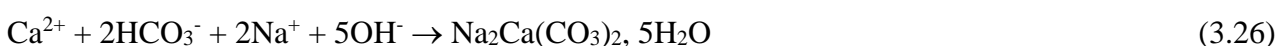
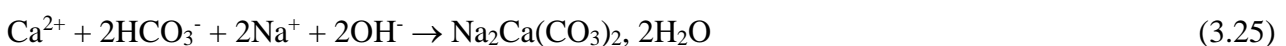
$$IS_{eff} = \frac{1}{n} \log \frac{K}{K_0} \quad (3.23)$$

où n représente le nombre d'ions, K le produit de solubilité calculé dans le matériau et K_0 le produit de solubilité standard.

Dans le système étudié, la réaction de mise en solution des ions des réactifs (ou phase de dissolution), dans la solution interstitielle, est la suivante :



La seconde étape du processus réactionnel (précipitation) peut s'exprimer, respectivement comme suit pour la pirssonite, la gaylussite et la portlandite :



A partir de ces équations, il est possible d'identifier le nombre d'ions mis en jeu et les coefficients K pour la pirssonite, la gaylussite et la portlandite, respectivement $K_{pirss} = [Na^+]^2 [Ca^{2+}]^1 [HCO_3^-]^2 [OH^-]^2$, $K_{gay} = [Na^+]^2 [Ca^{2+}]^1 [HCO_3^-]^2 [OH^-]^5$ et $K_{portl} = [Ca^{2+}]^1 [OH^-]^2$.

Les indices de saturation effectifs positifs déterminés par le logiciel sont ceux de la gaylussite et la portlandite. Il en résulte qu'à l'équilibre thermodynamique seule la portlandite et la gaylussite peuvent précipiter. Ceci permet d'affirmer l'attribution des bandes caractéristiques des ions carbonates lors du suivi FTIR, au cours des premiers 14 jours de conservation en sacs étanches (§III.1.1.2.1), à la gaylussite plutôt qu'à la pirssonite.

Cependant, puisque de la pirssonite se forme dans les mortiers d'après la caractérisation expérimentale, une énergie supplémentaire a dû être introduite dans le système pour celle-ci puisse précipiter. Elle correspond à la phase de séchage des mortiers et confirme les résultats expérimentaux obtenus lors du suivi du processus réactionnel (§III.1.1). Son introduction a été réalisée graduellement et a permis de constater que la pirssonite commence à pouvoir précipiter (IS_{eff} positif) lorsque 29,35kJ sont ajoutés soit à partir d'une température de 38°C. Afin que seule la pirssonite et la portlandite aient des indices de saturation effectifs positifs (cas des mortiers séchés à 45°C), l'énergie ajoutée a été de 30,16kJ. Ceci confirme également les données expérimentales obtenues par Bury and Redd dans le système carbonate de sodium-carbonate de calcium-eau [184].

III.3.2 Validation du modèle

Afin de valider le modèle, la composition chimique des mortiers à 28 jours, obtenues via la méthodologie proposée (§III.1.2.2, Tableau 3.5), est comparée avec celles obtenues via la simulation numérique. L'ensemble des données des formulations 0,45 et 0,50 (séchées dans les mêmes conditions, i.e. cure 1) sont présentées dans la Figure 3.30.

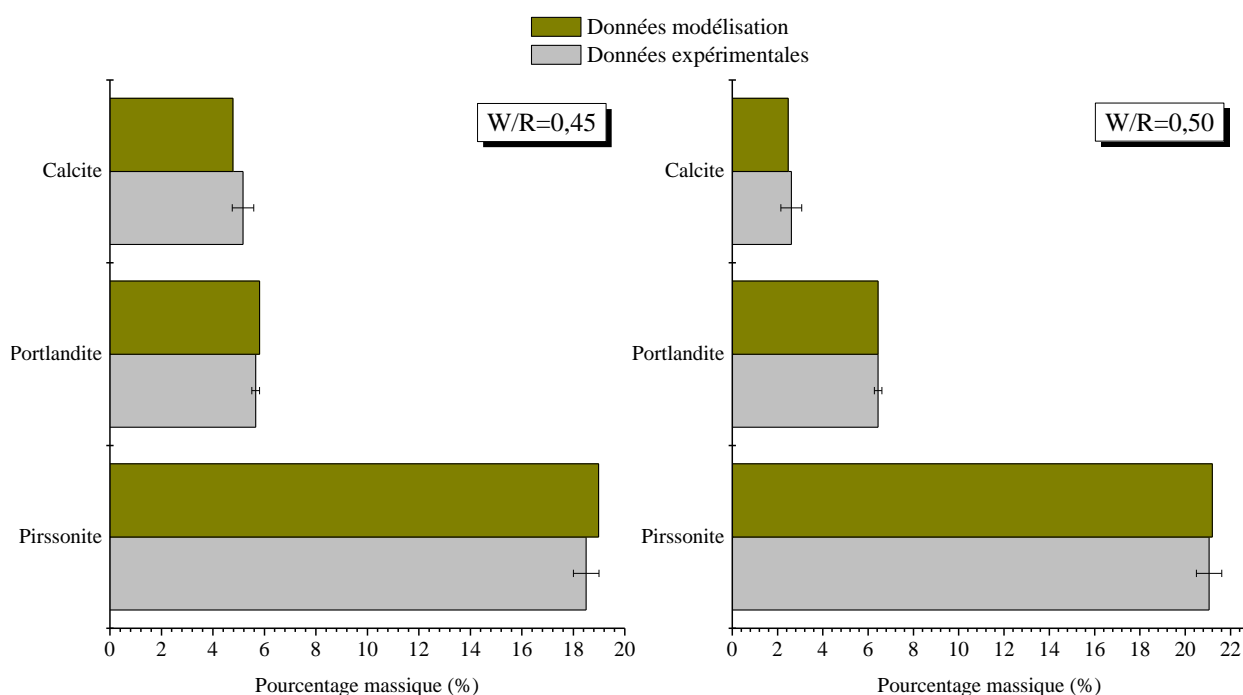


Figure 3.30 : Pourcentages massiques des phases constituant les mortiers obtenus expérimentalement (gris) et via la modélisation (vert) pour un rapport W/R égal à 0,45 et 0,50.

Les valeurs obtenues par la modélisation thermodynamique sont très proches de celles obtenues expérimentalement, quel que soit le rapport W/R étudié. De plus, les très faibles écarts entre modèle et expériences restent inférieurs aux écarts-types expérimentaux. Le calcaire étant en excès pour les mortiers 0,45 et 0,50, la réaction a continué jusqu'à l'épuisement de l'oxyde de sodium (réactif limitant) à l'équilibre thermodynamique. Ceci explique la présence de la calcite et l'absence de l'oxyde calcium sur la Figure 3.30.

Synthèse des résultats : Le modèle est donc validé et va maintenant pouvoir servir à étudier l'influence de divers paramètres de formulation sur le matériau final obtenu. Ceci confirme également les hypothèses et la méthodologie de quantification des produits de la réaction proposée au paragraphe III.1.2.2.

III.3.3 Influence de la solution d'activation

Sur la base de la validation du modèle, il a ensuite été possible de modéliser la composition massique et volumique du matériau sec en fonction de la variation de la concentration en Na_2O . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.31.

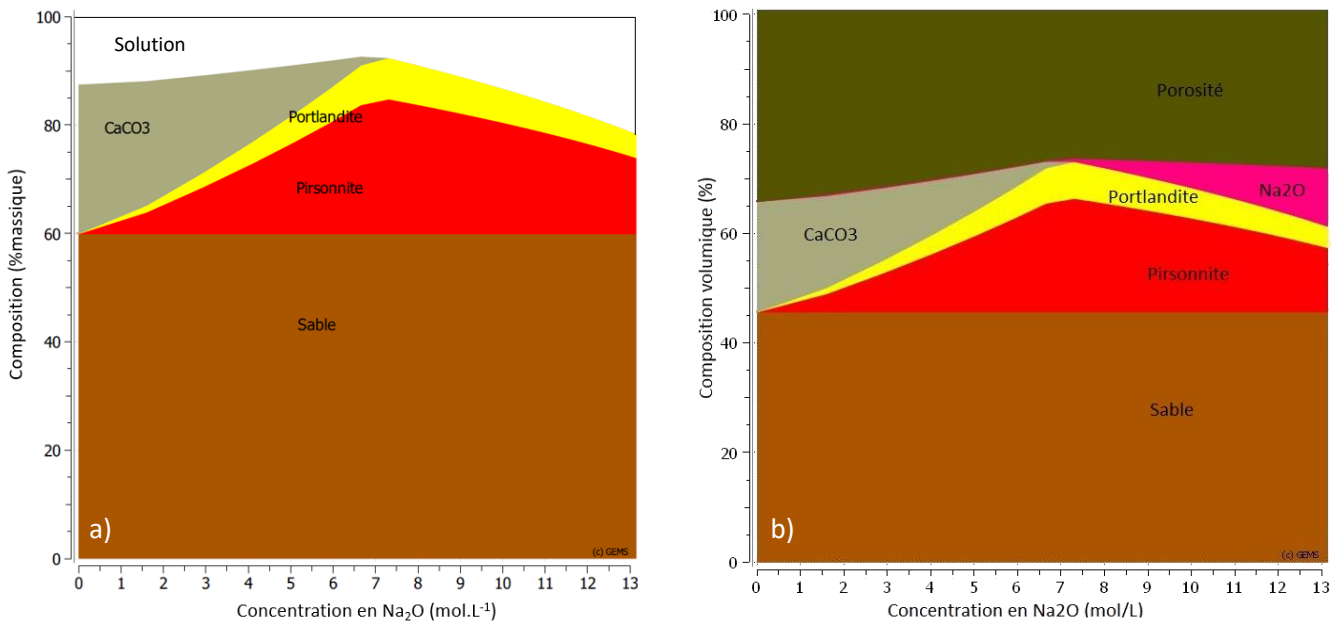


Figure 3.31 : Modélisation de la composition massique (a) et volumique (b) des mortiers en fonction de la concentration en Na_2O .

D'après la simulation numérique, la formation de la portlandite et de la pirssonite débute même pour de faibles concentrations en Na_2O . Leurs quantités augmentent au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en Na_2O , jusqu'à un optimum (i.e. pourcentage maximal obtenu) soit $[\text{Na}_2\text{O}] = 6,6 \text{ mol/L}$ (i.e. $[\text{NaOH}] \sim 13 \text{ mol/L}$) pour lequel de la calcite est encore présente (environ 1,5%). Ensuite vient le point où toute la calcite est consommée, soit la composition stœchiométrique. Il est atteint pour une $[\text{Na}_2\text{O}] = 7,3 \text{ mol/L}$ (ou $[\text{NaOH}] \sim 14 \text{ mol/L}$). Cette concentration est également identifiée, avec le calcul de l'avancement des réactions (Annexe G), comme celle permettant d'avoir

comme réactif limitant la calcite et la soude. Dans ces conditions, le mélange devrait devenir encore plus rigide (moins de phase liquide disponible) rendant impossible la mise en place des éprouvettes et pouvant ainsi entraîner une chute des résistances mécaniques. Cette rigidification avait été observée expérimentalement [195] (Figure 1.46, §I.4.3). Au-delà de ce point, les quantités de pirssonite et de portlandite diminuent au fur et à mesure que la concentration en Na_2O continue d'augmenter (carence de calcaire).

La prédiction, lorsque $[\text{NaOH}] = 13\text{mol.L}^{-1}$ (i.e. $[\text{Na}_2\text{O}] = 6,5\text{mol.L}^{-1}$), des quantités de sable, de pirssonite et de portlandite est très proche des quantités déterminées expérimentalement. Il peut cependant y avoir quelques écarts entre la modélisation et les résultats expérimentaux du fait que la cinétique du processus réactionnel n'est pas prise en compte et qui est, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre (§III.1.1.1), dépendante de la quantité d'eau initialement présente dans le mélange.

La Figure 3.32 présente l'évolution du pH de la solution interstitielle en fonction de la concentration en Na_2O .

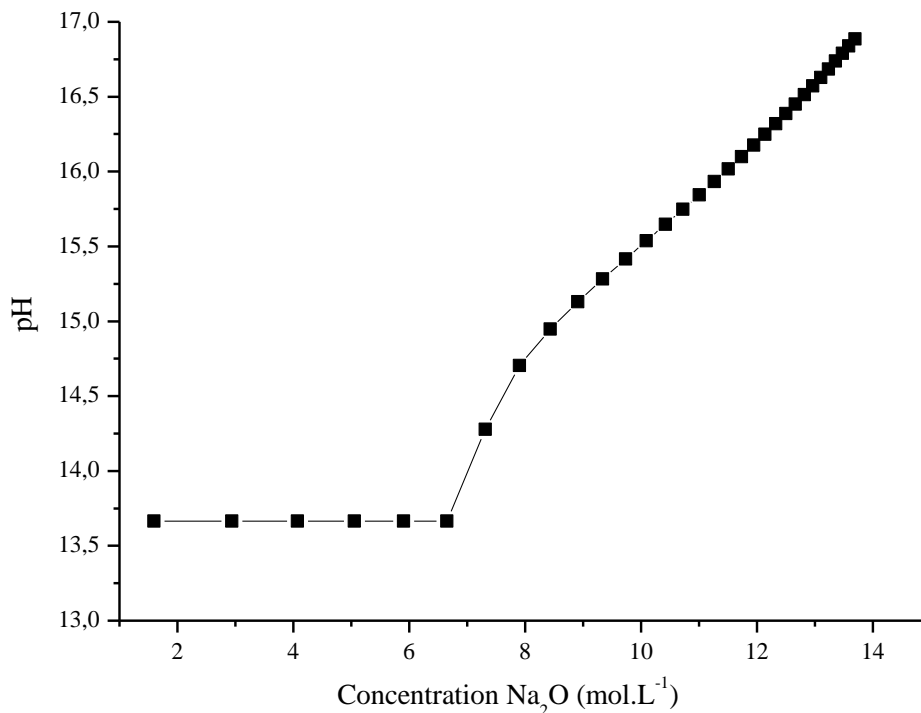


Figure 3.32 : *pH de la solution interstitielle en fonction de la concentration en Na_2O .*

Le pH reste stable (autour de 13,6) jusqu'à ce que la concentration en Na_2O dépasse $6,5\text{mol.L}^{-1}$. Il augmente ensuite fortement. Cette augmentation est liée à l'appauvrissement en calcite dans le matériau. En effet une fois toute la calcite consommée, l'apport de Na_2O ne sert alors plus pour l'activation alcaline, il ne fait que basifier le milieu. Ce qui justifie notre choix d'utiliser pour les essais d'une solution de soude 13M.

Synthèse des résultats : La prédiction de la composition des mortiers de calcaire alcali-activés en fonction de la teneur en Na_2O est cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude et confirme des observations faites lors des études préliminaires. Elle permet également de valider la concentration retenue pour cette étude comme étant celle qui permet d'obtenir une composition optimale en termes d'ouvrabilité et de résistances mécaniques qui n'est pas celle optimale en terme de quantités d'hydrates (point stœchiométrique où toute la calcite est consommée). En effet, l'optimum en termes de quantités d'hydrates n'est pas forcément bénéfique et peut même générer des problèmes de mise en œuvre, de résistances et de durabilité [234].

III.3.4 Influence du rapport W/R

Dans cette partie, la composition massique et volumique du mortier a été prédite pour une concentration en soude de 13mol.L^{-1} (comme réalisé expérimentalement) et une quantité de calcite maintenue constante. La Figure 3.33 présente les résultats obtenus pour des valeurs de W/R comprises entre 0 et 1.

La précipitation de la portlandite et de la pirssonite augmente au fur et à mesure que le rapport W/R augmente et ce jusqu'à ce que toute la calcite soit consommée (i.e. composition stœchiométrique), c'est-à-dire pour un rapport $\text{W/R} = 0,52$. Par la suite, les quantités de pirssonite et portlandite diminuent avec l'augmentation du rapport W/R (i.e. augmentation de l'eau). Il se peut que l'ajout de quantités d'eau trop importantes et non nécessaires au processus réactionnel entraîne une possible dissolution des produits de la réaction d'alcali-activation (Tableau 1.4, §I.4.3). Ceci sera à nouveau discuté dans le paragraphe suivant.

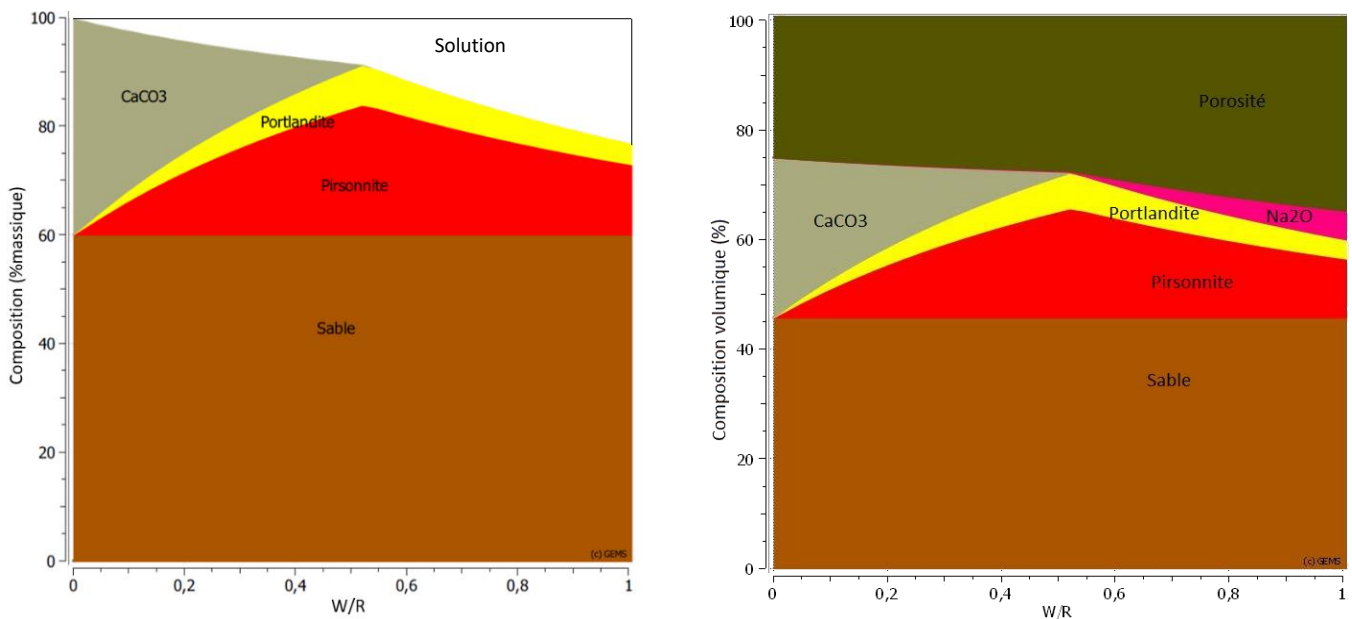


Figure 3.33 : Modélisation de la composition massique (a) et volumique (b) des mortiers en fonction du rapport W/R, lorsque $[\text{NaOH}] = 13\text{mol/L}$ et CaCO_3 maintenu fixe.

La prédiction de la composition des mortiers, pour des rapports W/R de 0,45 et 0,50, est cohérente avec celles obtenues expérimentalement (Tableau 3.5, §III.1.2.2), bien que les valeurs prédites soient systématiquement légèrement supérieures aux données expérimentales. Ici aussi, les écarts peuvent être induits par la non prise en compte de la cinétique réactionnelle qui est dépendante de la quantité d'eau initialement présente dans le mélange.

L'évolution du pH de la solution interstitielle en fonction du rapport W/R est présentée dans la Figure 3.34.

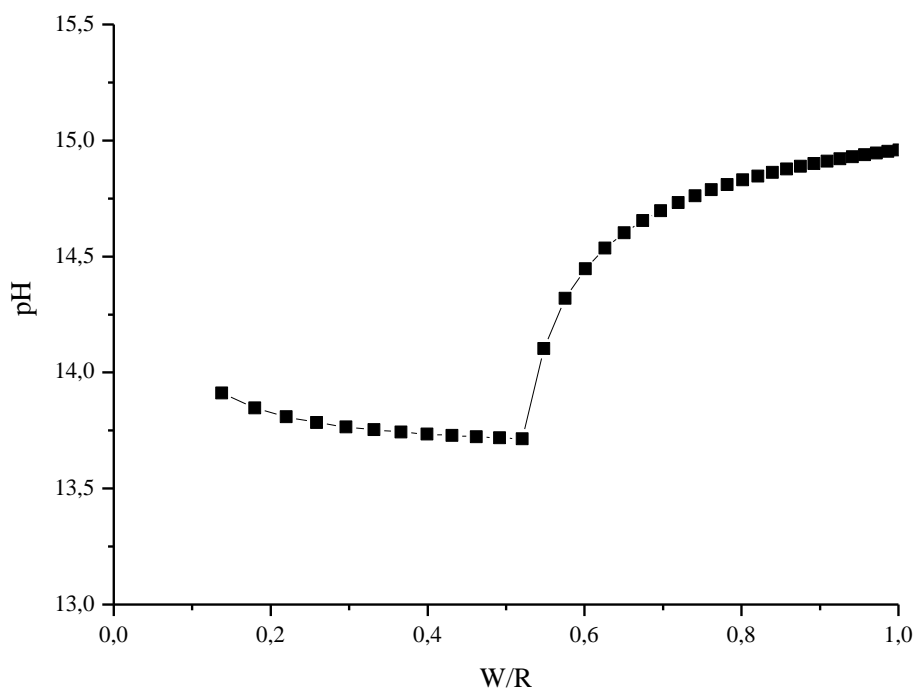


Figure 3.34 : pH de la solution interstitielle en fonction du rapport W/R.

Le pH de la solution interstitielle est relativement stable jusqu'à un rapport W/R égal à 0,52 et se situe entre 14 et 13,7. Au-delà de W/R=0,52 le pH suit une courbe exponentielle inverse. Il augmente avec l'augmentation du rapport W/R puis semble tendre à une stabilisation vers une valeur proche de 15 (valeur similaire à la valeur de pH de la solution d'activation, §II.1.3). Cette envolée de pH se produit dès que la calcite n'est plus en excès. Ceci démontre que la présence de calcite, même non réagie, est bénéfique au système puisqu'elle permet de limiter la basification de la solution interstitielle.

Synthèse des résultats : La prédiction de la composition des mortiers de calcaire alcali-activés en fonction du rapport W/R est cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus. Elle permet également de démontrer que la présence de calcite en excès est bénéfique à la limitation de la basification de la solution interstitielle. Il semble donc que l'optimum en termes de quantités

d'hydrates (point stœchiométrique où toute la calcite est consommée) ne soit pas bénéfique au système $\text{CaCO}_3\text{-NaOH}$.

Conclusion III.3 :

Grace à la méthodologie de quantification expérimentale développée (§III.1.2.2), il a été possible de valider l'utilisation du modèle thermodynamique GEMS pour prédire la composition en hydrates des mortiers de calcaire alcali-activés en fonction de différents paramètres. Celui-ci a permis de valider les choix expérimentaux retenus pour cette étude ($[\text{NaOH}] = 13\text{M}$, $\text{W/R}=0,45$ et $0,50$). De plus, il a été mis en évidence la nécessité de formuler des mortiers avec des paramètres permettant d'avoir de la calcite en excès (limitation basification de la solution interstitielle). Bien que les différentes simulations soient très cohérentes avec les données expérimentales, elles ne prennent pas en compte, à ce stade la cinétique réactionnelle qui joue un rôle prépondérant quant aux comportements observés. Celle-ci pourra être envisagée dans de futures investigations : la cinétique de dissolution du calcaire devra être introduite (valeurs expérimentales) pour que les quantités de pirssonite et de portlandite puissent être calculées à des instants donnés. La cinétique de l'alcali-activation sera alors obtenue en considérant une succession d'équilibres thermodynamiques au cours du temps d'hydratation.

III.4 Impact environnemental et durabilité de la formulation optimisée

Il a été possible de déterminer les paramètres de formulation (expérimentalement et par modélisation thermodynamique) ainsi que les paramètres de séchage optimums dans le but d'obtenir une résistance mécanique maximale associée à une porosité minimale (i.e. optimisation de leur arrangement microstructural). Pour rappel, la formulation optimisée est obtenue avec une solution d'hydroxyde de sodium à 13M , un rapport W/R de $0,45$ et une cure composée d'une phase de conservation en sacs étanches de 3 jours suivie d'une phase de séchage à 45°C . Le but étant de développer de nouveaux matériaux de construction à impact environnemental réduit, il paraît maintenant opportun de vérifier qu'il est réduit, et dans quelle mesure, par rapport à différents mortiers utilisés dans le secteur de la construction mais également de s'assurer qu'il présente une durabilité satisfaisante.

III.4.1 Impact environnemental

La détermination de l'impact environnemental de ce nouveau matériau de construction sera basée sur les bilans carbone liés à la production des matières premières nécessaires à leur fabrication. A titre comparatif, les mêmes bilans seront présentés pour différents matériaux de construction. Le procédé de fabrication des mortiers sera considéré comme identique et donc ne sera pas comptabilisé afin de simplifier les calculs. Les opérations nécessaires au passage des matières brutes (par exemple des opérations de broyage, tamisage, traitement thermique etc...) en matières transformées ont quant à

elle été prises en compte pour estimer le bilan carbone de la production des matières premières. L'ensemble des bilans carbone sont regroupés dans le Tableau 3.11 et exprimés en kg CO₂/tonne.

	Ciment	Plâtre	Filler calcaire	Soude liquide	Eau	Sable
CO ₂ (kg/t)	629-765	138	54,2	587 à 3180	0,132	2,6 à 13,9

Tableau 3.11 : Bilan carbone de production des principaux constituants des mortiers.

Les émissions de CO₂ des matières premières pouvant être considérées comme des précurseurs (i.e. fines réactives) présentent une grande variabilité. Ceci s'explique par le nombre et la nature des différentes étapes nécessaires à leur production :

- pour le ciment, le cru (mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile) doit être cuit à haute température (1450°C), broyé avec d'autres additions minérales. Ce processus global de production peut varier en fonction de la zone géographique [235]. En 2017, la production d'une tonne de ciment CEM I a engendré la production de 765kg de CO₂ [236]. Cette valeur tend à diminuer (629kg de CO₂/t en 2018) compte-tenu des efforts réalisés par les cimentiers et des progrès dans les processus mis en œuvre [30],
- le plâtre, issu du traitement du gypse, présente un bilan inférieur au ciment et à la chaux du fait du remplacement de l'étape de calcination à haute température par une étape de cuisson à 150°C, les étapes d'extraction puis de concassage et broyage étant toujours présentes. Son bilan carbone est d'environ 138kg CO₂/tonne [237],
- dans le cas du calcaire, la seule opération de transformation nécessaire à son utilisation est une étape de broyage mais la demande en énergie pour cette étape est moindre que celle nécessaire pour broyer des laitiers de haut fourneau par exemple [166]. Le bilan carbone de la production du filler calcaire utilisé pour cette étude nous a été transmis par le fournisseur (OMYA) et tient compte des opérations de transformation, il est de 54,2kg de CO₂/tonne et est également joint en Annexe L [162].

Le bilan carbone des activateurs (i.e. soude ou eau) est également très différent (facteur 10000) :

- dans le cas de la soude, il est variable en fonction du type de soude produite (liquide ou solide), de son procédé de fabrication et de la région du monde dans laquelle elle a été produite. Dans le cas de la soude liquide, le bilan carbone varie entre 1,915 et 3,18kg CO₂/kg pour la zone Australie [238,239], il a été estimé à 1,232kg CO₂/kg en Corée [240] alors que dans la zone Europe il est compris entre 0,587 et 0,750kg CO₂/kg [6,241] pour un même processus de fabrication (électrolyse de la saumure).
- pour l'eau, nous nous sommes basés sur les données issues de la Base Carbone® de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). La valeur est de 0,132kg CO₂/m³ [6].

Pour terminer, le bilan carbone du sable peut varier en fonction de sa nature : 0,0139kg CO₂/kg pour du sable de basalte et de rivière [238] et 0,0026kg CO₂/kg pour du sable provenant de la mer [240].

Le bilan carbone du filler calcaire, choisi comme précurseur est le plus bas mais le bilan de l'activateur (i.e. soude liquide) est très élevé. Il semble donc nécessaire de prendre en compte la composition des différents mortiers (i.e. quantités des différents constituants) et leur masse volumique. De plus, il est nécessaire d'intégrer l'étape de séchage à 45°C dans le bilan carbone des mortiers de calcaire alcali-activés par de l'hydroxyde de sodium puisque celle-ci est nécessaire pour améliorer leurs performances mécaniques. L'impact environnemental de différents séchages ont été soit obtenues auprès des fabricants de béton préfabriqué soit calculé à partir d'une base de données d'inventaire de cycle de vie. Ils sont estimés à 39,97 et 38,5kg CO₂/m³ pour respectivement des séchages de 24 heures à 50 et 85°C [238,240]. Bien que la température de séchage varie de 35°C, l'impact environnemental peut être considéré comme similaire (variation inférieure à 4%). A partir de ces données, Perez-Cortes and al. [169,170] ont calculé qu'un séchage à 60°C pendant 24h était responsable de l'émission de 0,017kg de CO₂/kg. Bien que dans cette étude le séchage soit réalisé à 45°C, il est raisonnable de penser que l'impact environnemental est du même ordre de grandeur. Cette valeur sera donc utilisée dans les calculs. Le détail du calcul est donné en Annexe M. La Figure 3.35 présente les bilans CO₂ du mortier optimisé (MAA optimisé (calcaire+soude)) et de différents mortiers (cimentaire (OCP), géopolymères (cendres volantes, métakaolin) et MAA (laitiers, calcaire+silicate sodium)).

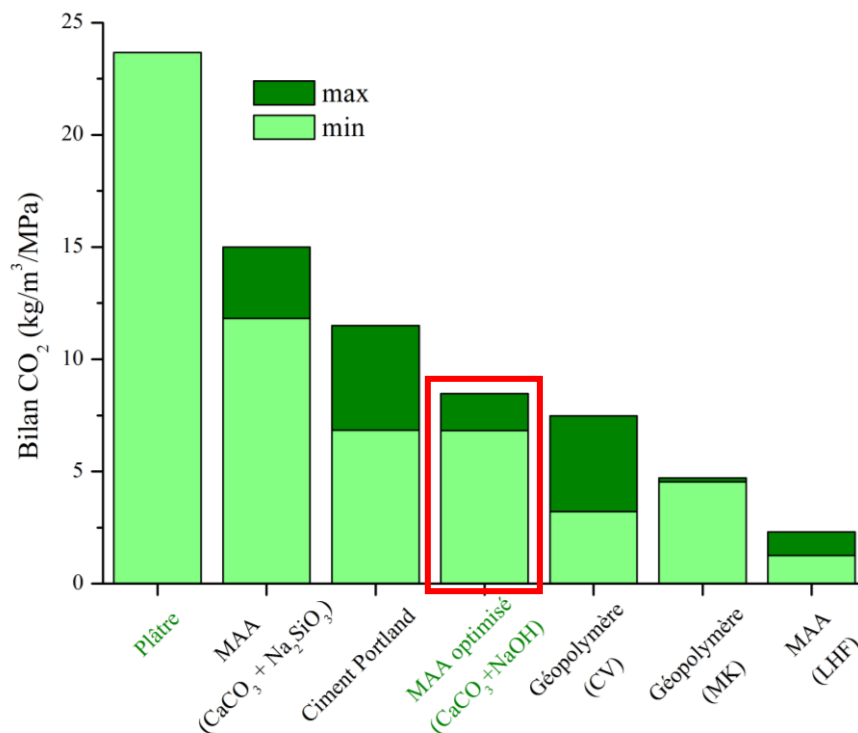


Figure 3.35 : Bilan CO₂ pour différents types de mortiers : noms en vert : bilans calculés à partir des données précédemment citées et noms en noir : bilans issus de la littérature [107,164,238,240].

Le bilan carbone nécessaire à la production des matières premières du MAA calcaire optimisé est compris entre 6,82 et 8,47kg CO₂/m³/MPa (en fonction de la valeur prise pour la contribution de la soude). Il est supérieur à ceux des géopolymères et des MAA à base de laitiers (bilan de plus faible) et inférieur à ceux du plâtre, des MAA (calcaire+silicate de sodium) et inférieur voir similaire à celui des OCP. Dans ces cas, le gain est de respectivement 64-72%, 28-55% et 0-41%. De plus, la disponibilité des laitiers et cendres volantes, co-produits respectifs de l'industrie sidérurgique et des déchets des centrales à béton, devrait diminuer dans les années à venir.

Synthèse des résultats : Le bilan carbone de production des matières premières nécessaires à la réalisation du mortier de calcaire alcali-activé comparativement à d'autres mortiers peut être considéré comme globalement diminué et des améliorations sont envisageables : par exemple, l'utilisation d'autres sources de calcaire provenant de déchets à haute teneur en carbonate de calcium comme des déchets de l'industrie agroalimentaire (coquilles d'œufs, de crustacés) ou des déchets de carrières de pierres (résidus de taille de marbre et pierres décoratives). Il est également possible de considérer que le bilan carbone de la production de soude pourra, dans les années à venir, être diminué soit par optimisation du procédé de production et/ou utilisation d'énergies renouvelables (solaire éolien) à grande échelle.

III.4.2 Durabilité

Nous avons démontré que l'activation du calcaire est capable de produire de mortiers dont les résistances mécaniques et l'ouvrabilité sont compatibles avec plusieurs utilisations dans la construction. Néanmoins, les produits d'activation formés (pirssonite et portlandite) sont des matières solubles en milieu humide ce qui peut compromettre l'emploi du matériau dans ce milieu. Nous avons donc jugé nécessaire d'estimer la durabilité de ce nouveau matériau face à l'eau. Dans ce but, un test de lixiviation spécifique a été mis au point pour réaliser un vieillissement accéléré. Il comporte deux phases :

- la première consiste à immerger les éprouvettes prismatiques 4x4x16cm dans de l'eau,
- la seconde à effectuer leur séchage en étuve à 45°C.

La Figure 3.36 schématise le cycle de cet essai suivi par les échantillons de mortier alcali-activés après leur cure (i.e. 28 jours).

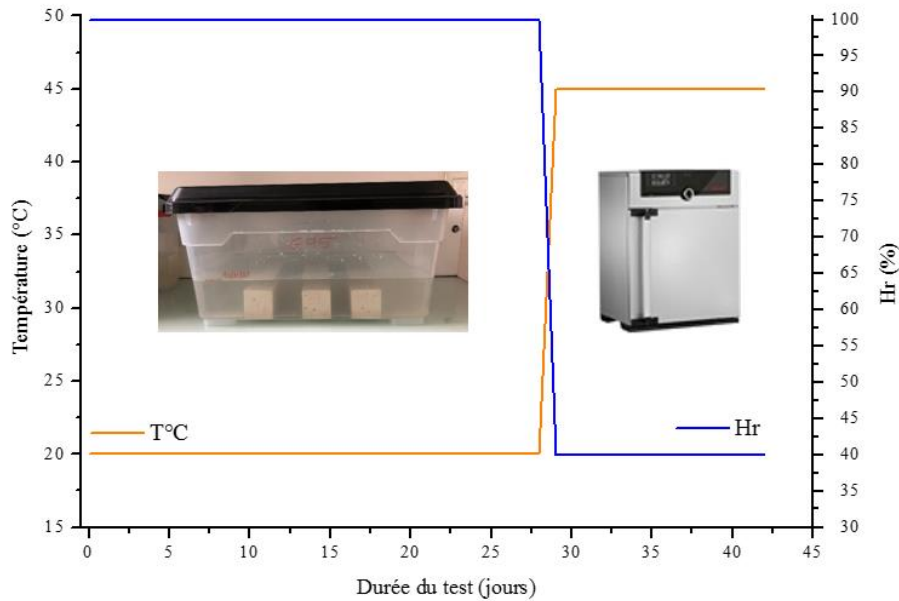


Figure 3.36 : Représentation schématique et conditions de température et d'humidité des deux phases du test de lixiviation développé.

Durant la phase d'immersion de 28 jours, trois éprouvettes prismatiques sont plongées dans de l'eau (deux fois leur masse totale avant immersion), dans une caisse hermétiquement fermée, conservée dans une pièce à température ambiante. L'évolution du pH de l'eau a été suivie durant toute cette phase. Après la phase d'immersion, les échantillons ont été déposés verticalement (face 4x4cm) sur du papier absorbant pendant 1h30 afin d'enlever le surplus d'eau présent à leur surface. Ils ont ensuite été transférés dans une étuve ventilée maintenue à 45°C pour y être séchés pendant 14 jours. La masse des échantillons a été suivie, une fois par jour, pendant toute la durée du test de lixiviation (i.e. 42 jours). Elle a permis de déterminer une variation massique, exprimée en pourcentage, selon la formule suivante :

$$\Delta M = \frac{m_t - m_{28}}{m_{28}} \times 100$$

où m_t représente la masse d'un échantillon à l'instant t exprimée en grammes et m_{28} la masse à 28 jours, soit avant le début de l'essai de lixiviation, du même échantillon exprimée en grammes.

A la fin du test, les résistances mécaniques des éprouvettes lixiviées ont été à nouveau évaluées.

La Figure 3.37 représente la variation de masse des échantillons de mortier optimisé (W/R=0,45 et conservation selon la cure 2, soit 3 jours de conservation en sacs étanches puis 25 jours de séchage à 45°C) pour l'ensemble du test de lixiviation ainsi que l'évolution du pH durant la phase d'immersion.

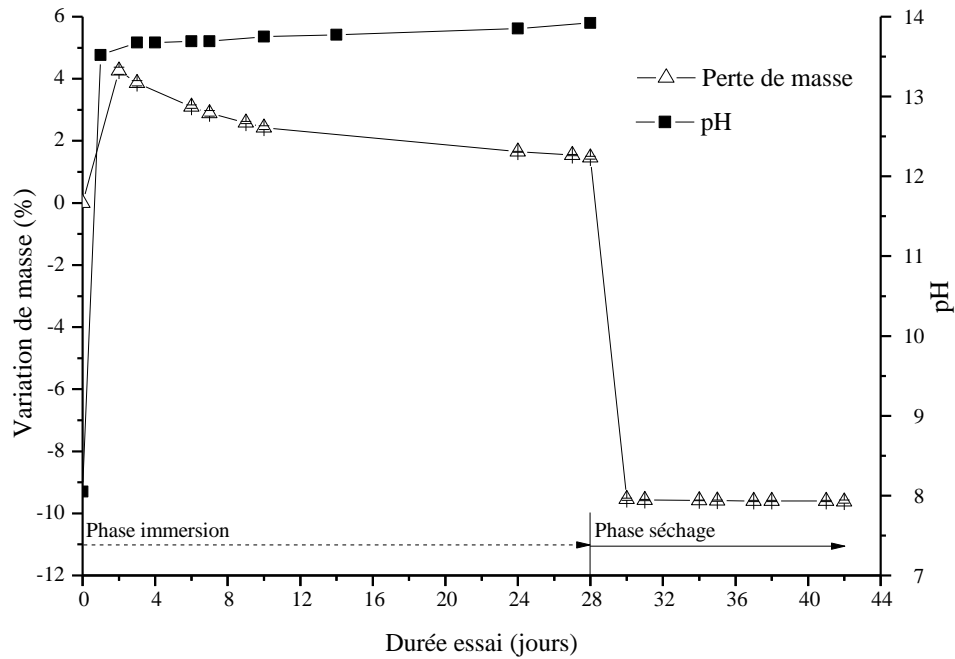


Figure 3.37 : Evolution de la masse des éprouvettes et du pH de l'eau durant le test de lixiviation du mortier ($W/R = 0,45$; cure 2).

Le pH de l'eau et la masse des éprouvettes augmentent très rapidement durant les 3 premiers jours d'immersion. Le pH passe de 8 à 13,5 et la masse augmente de 4%. Durant cette période, le mortier semble absorber de l'eau via sa porosité ouverte tout en relarguant des alcalins, provenant de la dissolution des constituants du mortier. Durant le reste de la phase d'immersion, l'évolution du pH ralentit (pour atteindre un $pH=14$) et les échantillons perdent de leur masse, sans pour autant atteindre leur masse initiale (+ 1,5% par rapport au début de l'immersion). Un certain équilibre semble s'être établi entre l'absorption d'eau par les échantillons et leur dissolution.

Lors de la deuxième phase du test de lixiviation, les échantillons présentent une forte perte de masse (-9,5% par rapport à leur masse au début du test) dès 2 jours de séchage à 45°C. Cette perte de masse reste ensuite inchangée jusqu'à la fin du test. Cette forte variation peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau absorbée par le mortier qui a remplacé les phases carbonatées dissoutes ainsi que par la perte de grains de sable en surface des éprouvettes suite à la dissolution de la phase liante (dépôts de grains fins visibles dans le fond du bac, Figure 3.38 a)). Après la phase de séchage, malgré la perte de masse mesurée, les éprouvettes conservent une cohésion et restent manipulables à la main sans casse et/ou perte de matière (Figure 3.38 b)).

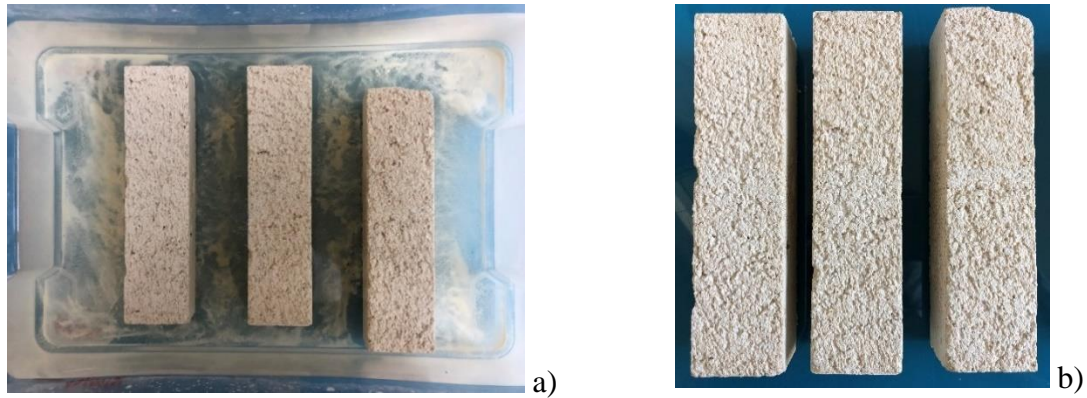


Figure 3.38 : Epreuves de mortier de la formulation optimisée : a) à la fin de l'étape d'immersion dans l'eau, b) après séchage à 45°C.

Les éprouvettes ont ensuite été testés en flexion et compression : leurs résistances ont chuté de 70% par rapport à celles du mortier non lixivié. Ceci confirme donc une altération par l'eau des produits de la réaction qui conféraient leur résistance mécanique aux mortiers.

Afin d'identifier quel pourraient être ces modifications, des analyses thermiques ont été réalisées sur des échantillons prélevés dans les éprouvettes de mortier optimisé ayant subi l'ensemble de l'essai de lixiviation (Figure 3.39.). A titre indicatif, les courbes d'ATG-ATD obtenues sur des échantillons de mortier optimisé avant l'essai de lixiviation sont également reportées sur la Figure.

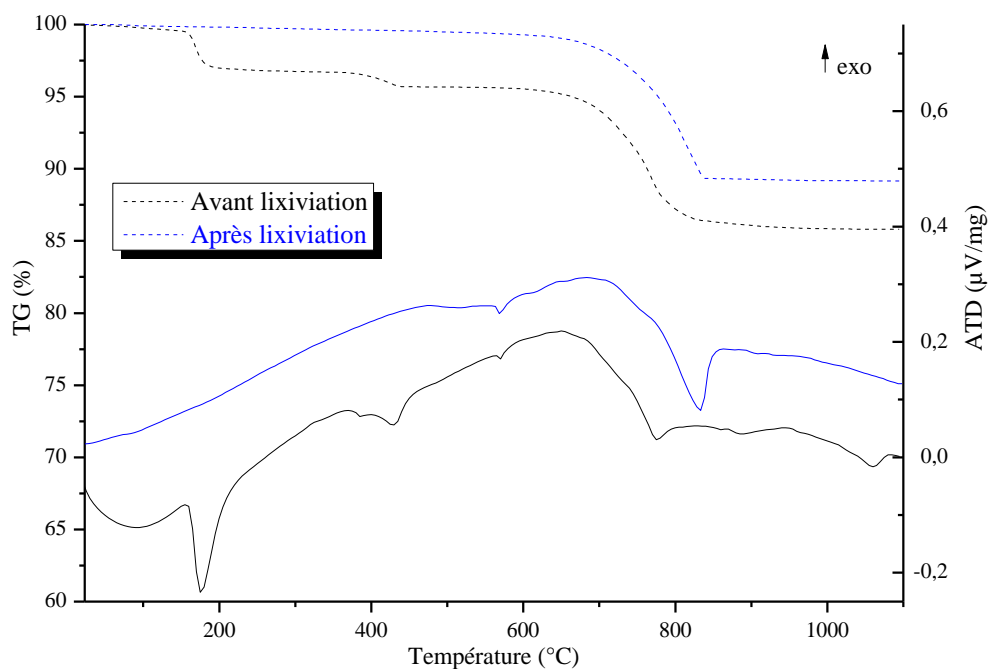


Figure 3.39 : Courbes d'ATG-ATD obtenues sur des échantillons de mortier optimisé avant et après test de lixiviation.

La courbe d'ATG, après lixiviation, présente seulement une perte de masse associée à un pic endothermique de dissociation situé au-delà de 800°C. A cette température, la réaction de dissociation correspond à une réaction de décarbonatation, jusqu'ici associée à la calcite. Le pic de la transformation allotropique du quartz, à 567°C, est également toujours visible. Tous les autres pics

précédemment identifiés (lorsque le mortier n'a pas subi de test de lixiviation) ont totalement disparu et confirment donc la dissolution de la pirssonite et de la portlandite durant l'essai de lixiviation.

Synthèse des résultats : L'essai de lixiviation mis au point consiste en un essai d'exposition longue et sévère à l'eau qui, malgré l'optimisation du mortier alcali-activé (mise en œuvre/résistance) génère la perte quasi totale des propriétés mécaniques et entraîne le largage de produits alcalins au milieu auquel il a été exposé. Les produits de la réaction d'alcali-activation (pirssonite et portlandite), conférant les capacités liantes au mortier, ont totalement disparu. L'utilisation du mortier optimisé ne semble donc pas être adaptée dans des environnements où il y a contact avec l'eau.

Conclusion III.4 :

Bien que l'impact environnemental du mortier alcali-activé soit globalement réduit par rapport à d'autres types de mortier et qu'il puisse encore être réduit via la valorisation de déchets à haute teneur en carbonate de calcium, celui-ci ne présente plus de propriétés mécaniques suffisantes après un essai de lixiviation mis au point au laboratoire. La perte de la quasi-totalité de la résistance des mortiers est liée à la dissolution des produits de la réaction d'alcali-activation (pirssonite et portlandite). De plus, le milieu environnant se basifie (pH atteint 14) au fur et à mesure de l'essai jusqu'à atteindre un équilibre. Cette modification du milieu est également à prendre en compte car elle pourrait engendrer des dégradations environnementales supplémentaires. A ce stade, l'utilisation du mortier alcali-activé peut donc être envisagée pour des applications en intérieur.

CONCLUSION CHAPITRE III

L'étude de l'activation alcaline du calcaire par de l'hydroxyde de sodium a permis d'identifier le processus réactionnel mis en jeu et les produits formés au cours de cette réaction. Le processus réactionnel global est constitué de deux étapes quasi identiques à celles observées dans les matériaux alcali-activés. La première étape est attribuée au mouillage et à la dissolution de la calcite accompagnée de la précipitation immédiate de portlandite (réaction rapide et exothermique) et d'un début de mise en place des liaisons caractéristiques de carbonates de calcium et sodium hydratés (i.e. gaylussite et pirssonite). Leur structuration (consommation d'eau) va se poursuivre au cours de la seconde étape ainsi que la dissolution du calcaire. Avec le temps, la solution et les espèces ioniques disponibles vont s'appauvrir et la réaction va ralentir. La finalisation de la structuration (i.e. précipitation) de la pirssonite (au détriment de la gaylussite) n'est achevée qu'après un séchage à 45°C, durant au moins 14 jours, via l'évaporation de l'eau résiduelle ne servant pas à la formation des produits hydratés.

Les pâtes contenues dans les mortiers sont alors constituées, en proportions massiques relatives, de respectivement 3,5/1,1/1 et 8/2,5/1 de pirssonite/portlandite/calcite pour des formulations avec un rapport eau/réactif (W/R) de 0,45 et 0,50. Ces rapports massiques ont pu être obtenus via une méthodologie de quantification (de l'eau libre et liée, des produits de la réaction et des réactifs restants) fiable et reproductible basée sur le suivi des pertes de masses durant la cure et les courbes d'ATG-ATD des mortiers formulés. Celle-ci a permis d'utiliser un outil de modélisation (logiciel de simulation thermodynamique GEMS) pouvant prédire la composition en hydrates des mortiers de calcaire alcali-activés en fonction de différents paramètres, tels que la concentration en soude et le rapport W/R. Celui-ci a permis de valider les choix expérimentaux retenus pour cette étude ([NaOH] = 13, W/R=0,45 et 0,50). De plus, il a été mis en évidence la nécessité de formuler des mortiers avec des paramètres permettant d'avoir de la calcite en excès (limitation basification solution interstitielle).

Expérimentalement, il a été montré qu'il était opportun de réduire la quantité d'eau lors de la formulation (W/R minimal), de formuler à une température ambiante supérieure ou égale à 23°C et de sécher les échantillons à une température suffisante (i.e. 45°C) et ce dès leur démoulage (i.e. 3 jours). Dans ces conditions, la quantité d'hydrates formés augmente et de la calcite n'ayant pas ou très peu réagit est toujours présente. L'arrangement microstructural est ainsi optimisé (bonne cohésion entre les différentes phases présentes). Il entraîne une diminution globale de la porosité et permet d'atteindre des résistances en compression allant jusqu'à 26MPa (à 28 jours).

Avec ces paramètres de formulation, il a été montré que l'impact environnemental du mortier de calcaire alcali-activé était réduit par rapport à ceux obtenus pour des mortiers de calcaire alcali-activés avec des solutions de silicate de sodium, des mortiers de plâtre et des mortiers cimentaires (respectivement entre 64-72%, 28-55% et 0-41%). Cette diminution pourra également être améliorée via la valorisation de déchets à haute teneur en carbonate de calcium et/ou la diminution de l'impact environnemental de la production de soude.

Cependant, après un essai de lixiviation afin de tester la durabilité lors d'une exposition à l'eau, le mortier de calcaire alcali-activé optimisé, ne présente plus de propriétés mécaniques suffisantes du fait de la dissolution des produits de la réaction d'alcali-activation (i.e. pirssonite et portlandite). Ces dissolutions engendrent également une forte basification du milieu environnant qu'il sera nécessaire de prendre en compte. A ce stade, son utilisation doit être envisagée pour des applications en intérieur.

Quatrième partie
Etude de l'activation alcaline du calcaire avec
ajout de composé siliceux

Comme nous l'avons vu précédemment, les produits de l'activation du calcaire par de l'hydroxyde de sodium (pirssonite et portlandite) dans les mortiers sont susceptibles de se dissoudre dans l'eau et d'entraîner une chute brutale des résistances mécaniques. Pour répondre à cette problématique, nous avons choisi d'introduire un composé siliceux dans la formulation des mortiers. Il s'agit d'un verre issu du recyclage de bouteilles en verre vert qui est soluble à 43,2% dans de la soude fortement concentrée (§II.1.2.2). Dans ce chapitre nous nous intéresserons donc à l'influence de cet ajout sur la réaction d'alcali-activation du calcaire. Dans un premier temps, des paramètres de formulation, tels que la quantité de verre broyé introduite et la teneur en eau des mélanges, ont été étudiés afin de déterminer une formulation optimisée d'un point de vue mécanique. Par la suite, nous avons étudié les modifications engendrées en termes de cinétique du processus réactionnel et de produits formés. Pour terminer, nous avons vérifié si la résistance à l'eau du mortier optimisé était significativement améliorée.

IV.1 Influence de la quantité de verre broyé et de la teneur en eau sur les propriétés des mortiers

Plusieurs paramètres ont été maintenus fixes afin de mettre principalement en évidence le rôle de l'ajout de verre broyé, majoritairement composé d'oxyde de silicium, de sodium et de calcium ; le reste des oxydes présents est considéré comme des impuretés et représente 3,9% de la masse totale (Tableau 2.2, §II.1.2). Les particules ont des tailles inférieures à 100 μ m (Figure 2.5, §II.1.2). Pour toutes les formulations, la solution d'activation est une solution d'hydroxyde de sodium à 13M (dilution d'une solution mère fournie par Sigma Aldrich), le rapport filler/sable est maintenu égal à 1/3 et la cure suivie est la cure 1 (14 jours en sacs étanches puis 14 jours à 45°C). Elle a été choisie pour laisser la possibilité à d'autres processus réactionnels de se produire, même si les mortiers sans verre broyé présentent de meilleures résistances lorsqu'ils suivent la cure 2 (3 jours en sacs étanches puis 25 jours en étuve à 45°C).

Les paramètres variables sont la teneur en eau des mélanges (rapport W/R=0,45 et 0,50) et la quantité de verre ajouté faisant varier le rapport SiO₂/Na₂O de 0 à 0,82. La dissolution du SiO₂ par la soude permet la libération du Na₂O et du CaO contenus dans le verre broyé. L'ensemble de ces quantités d'oxydes ont donc été intégrées dans le dénominateur (R) du rapport W/R, ce qui a entraîné une augmentation de la quantité d'eau introduite afin de maintenir les rapports W/R constants.

Pour chaque formulation, les quantités relatives de matières réellement introduites au malaxeur ainsi que les principaux rapports ont été recalculés lors de la mise en œuvre des mortiers afin d'estimer

l'impact de la précision des pesées et des éventuelles pertes de matière pendant les transvasements entre les récipients de pesée et le bol du malaxeur. Elles sont données dans le Tableau 4.1.

Formulation	Composition réelle (%wt)							Rapports réels	
	SiO ₂	CaCO ₃	SiO ₂	CaO	Impuretés	Na ₂ O	H ₂ O	W/R	SiO ₂ /Na ₂ O
	sable	filler	verre	verre	(sable, filler et verre)	(NaOH et verre)	(NaOH et eau)		
0,45	60,10	20,49	0,00	0,00	2,73	4,95	11,70	0,46	0
0,45_0,35	56,90	19,39	2,09	0,34	2,70	5,94	12,65	0,46	0,35
0,45_0,62	54,40	18,54	4,01	0,66	2,69	6,41	13,32	0,45	0,63
0,45_0,82	51,85	17,67	5,79	0,95	2,67	7,07	14,00	0,44	0,82
0,50	58,72	20,02	0,00	0,00	2,67	5,58	13,01	0,51	0
0,50_0,35	55,41	18,89	2,24	0,37	2,64	6,44	14,02	0,50	0,35
0,50_0,62	52,58	17,94	4,47	0,73	2,63	7,24	15,14	0,50	0,62
0,50_0,82	49,09	16,74	6,55	1,07	2,59	8,01	15,95	0,49	0,82

Tableau 4.1 : Compositions des mortiers testés avec ajout de verre broyé.

Il est intéressant de constater que cet impact est très faible, en effet, les rapports W/R_(réels) des formulations réalisées sont très proches des rapports W/R_(théoriques) puisque la variation n'excède pas $\pm 0,01$. Il en est de même pour les rapports SiO₂/Na₂O.

IV.1.1 Etude des propriétés des mortiers à l'état frais et durant la cure

La consistance des différents mortiers (Tableau 4.1) a été déterminée par l'affaissement au mini-cône (§II.2.2). La Figure 4.1 présente les résultats obtenus en fonction de la quantité de verre ajoutée (rapport SiO₂/Na₂O) et ce pour les deux rapports W/R étudiés.

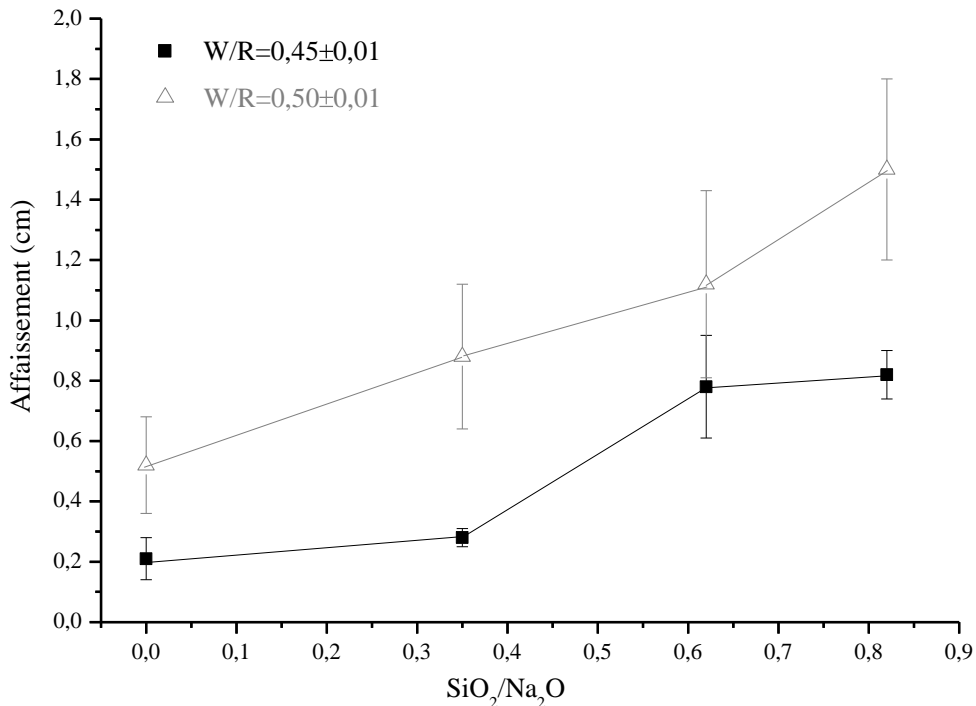


Figure 4.1 : Affaissement des mortiers au mini-cône en fonction de la teneur en verre ajoutée.

Quel que soit le rapport W/R, l'affaissement des mortiers augmente lorsque la quantité de verre ajoutée augmente (augmentation rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Cela s'explique par la différence de quantité relative d'eau introduite dans les mélanges pour maintenir un rapport W/R constant. En effet, l'ajout de verre entraîne une augmentation de la quantité des réactifs et donc une augmentation de la quantité d'eau dans les formulations. Pour la même raison (l'augmentation de la quantité d'eau), lorsque le rapport W/R augmente, pour un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ donné, l'affaissement augmente également. Cette augmentation est visible quel que soit la quantité de verre ajoutée (pour tous les rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$).

Sur ce point, le comportement à l'état frais des mortiers alcali-activés avec verre broyé est similaire à celui des mortiers cimentaires : d'une part, si le liant augmente et le rapport eau/liant reste constant la quantité relative d'eau dans le mélange augmente et consécutivement l'ouvrabilité est améliorée, d'autre part, plus le rapport eau/liant augmente plus l'ouvrabilité est importante. Ce type de comportement a également été observé pour des liants verre-soude [242]. Le choix de maintenir, dans les mortiers alcali-activés, un rapport W/R constant et non une quantité d'eau totale constante semble pertinent, pour qu'à l'état frais, la solution d'activation (contenant l'eau) puisse être en quantité suffisante pour mouiller et donc faciliter la réaction de l'ensemble des grains fins des réactifs (i.e. filler et verre). De plus, compte tenu du faible affaissement des mortiers sans verre broyé (0,2 et 0,5cm pour, respectivement les mortiers 0,45 et 0,50), l'ajout de verre et donc d'eau dans les formulations est bénéfique en terme d'ouvrabilité (assurant une plus facile mise en place et un meilleur serrage) et pourrait impacter positivement le comportement mécanique des éprouvettes. Toutefois, bien que l'affaissement augmente, l'affaissement maximal ne dépasse pas 0,9 et 1,7cm pour respectivement les mortiers 0,45_0,82 et 0,50_0,82. Ces dernières valeurs sont comparables à celles de la classe de consistance S1 pour des bétons hydrauliques [243].

Juste après les mesures d'affaissement, les éprouvettes de mortier ont été confectionnées (§II.2.2) puis conservées 14 jours en sacs étanches (dont les 3 premiers jours dans leur moule) et 14 jours en étuve à 45°C (cure 1). Durant la cure, la perte de masse des éprouvettes de mortier a été suivie (Figure 4.2), au cours du temps, afin d'estimer les quantités d'eau évaporées lors de la cure. Les écarts types calculés entre les différents échantillons d'une même formulation sont très faibles, ils restent inférieurs à 0,3% (non visibles sur la Figure du fait de leur faibles valeurs). Ce résultat montre la bonne homogénéité des mortiers des différentes formulations mises en œuvre.

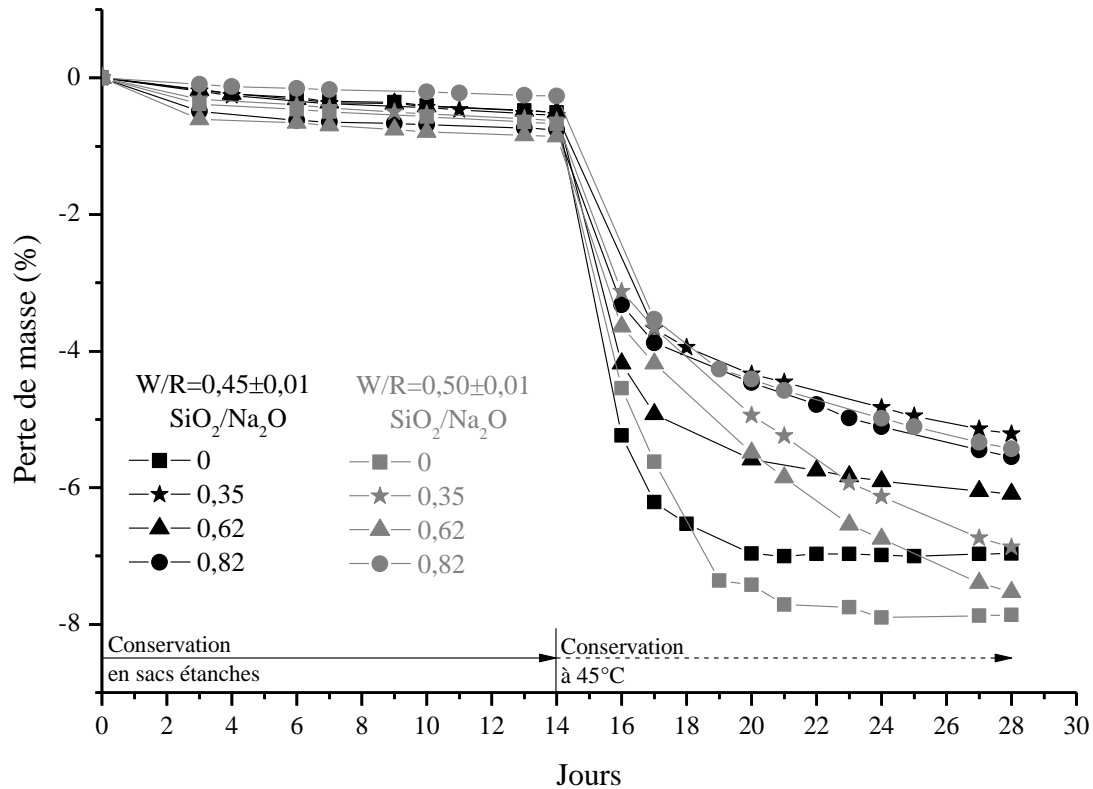


Figure 4.2 : Perte de masse des éprouvettes de mortier avec et sans verre broyé durant leur cure.

Durant la conservation en sacs étanches, la perte de masse des échantillons, quel que soit les paramètres de formulation, n'excède pas 0,8%. Cette faible perte de masse correspond à une faible quantité d'eau qui s'évapore du mortier et se condense sur les parois internes du sac de conservation sans qu'elle soit récupérable à la fin de la cure humide. Durant les premiers jours de séchage à 45°C, la perte de masse augmente fortement et des comportements différents commencent à se distinguer au fur et à mesure du séchage :

- Les formulations sans verre broyé dont la perte de masse est la plus importante durant les premiers jours de séchage suivie d'une stabilisation après 6 jours à 45°C. Les éprouvettes de ces formulations (0,45 et 0,50) présentent une perte de masse finale respectivement de 6,97 et 7,86% (quantités inférieures aux quantités d'eau initiales). Cet écart entre les deux formulations est directement lié à leur teneur en eau initiale (respectivement 11,70 et 13,01%, Tableau 4.1) et est caractéristique du départ de l'eau libre non engagée au processus réactionnel,
- Les formulations avec du verre broyé dont le séchage est plus lent et les pentes des courbes de perte de masse sont plus douces, quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. A 14 jours à 45°C, aucune de ses formulations ne présente une perte de masse stabilisée et les valeurs sont systématiquement inférieures à celles obtenues pour les formulations avec un rapport W/R identique sans verre broyé ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0$). Les formulations 0,45_0,35, 0,45_0,62 et 0,45_0,82 ($\text{W/R}=0,45\pm 0,01$) ont respectivement des pertes de masses finales d'environ 5,2,

6,1 et 5,5%. Les formulations 0,50_0,35, 0,50_0,62 et 0,50_0,82 ($W/R=0,50\pm 0,01$) ont respectivement des pertes de masses finales d'environ 6,9, 7,5 et 5,4%. Ces quantités d'eau évaporées sont significativement inférieures à celles initialement introduites (Tableau 4.1). De plus, la diminution de la perte de masse des échantillons au cours du séchage ne semble pas être directement proportionnelle à la quantité de verre ajoutée. Toutefois, les formulations avec un rapport $SiO_2/Na_2O=0,82$ présentent des pertes de masse parmi les plus faibles.

La diminution globale de la perte de masse des formulations avec addition de verre broyé par rapport à celles sans verre broyé semble indiquer qu'une partie supplémentaire de l'eau initialement introduite a servi aux réactions d'activation et/ou à la formation de nouveaux produits hydratés dans les mortiers susceptibles d'impacter leurs propriétés à l'état durci. De même, la progression de la perte de masse pendant le séchage, caractérisée par de pentes plus douces, indique une modification du réseau poreux des mortiers avec l'ajout du verre et une plus grande capacité des nouveaux produits formés de retenir l'eau par rapport aux produits cristallins formés par l'activation alcaline dans les mortiers sans verre broyé.

Synthèse des résultats : L'ajout de verre dans les formulations entraîne l'augmentation de la quantité d'eau relative puisque le rapport W/R est maintenu constant ; ce qui permet d'améliorer leur ouvrabilité. Une plus grande partie de l'eau initialement contenue dans les mortiers avec verre broyé semble également être retenue lors de la phase de séchage de la cure, indiquant ainsi la formation de nouveaux produits hydratés.

IV.1.2 Etude des propriétés des mortiers à l'état durci

Les résistances à la flexion et à la compression des différents mortiers (Tableau 4.1) a été déterminée sur des éprouvettes 4x4x16cm à la fin de la cure, soit à 28 jours (§II.4.1.1). La Figure 4.3 présente les résultats obtenus en flexion (Figure 4.3 a)) et en compression (Figure 4.3 b)) en fonction de la quantité de verre ajoutée (rapport SiO_2/Na_2O) et ce pour les deux rapports W/R étudiés. Les résistances en flexion et en compression sont modifiées lorsque du verre broyé est ajouté quel que soit le rapport W/R .

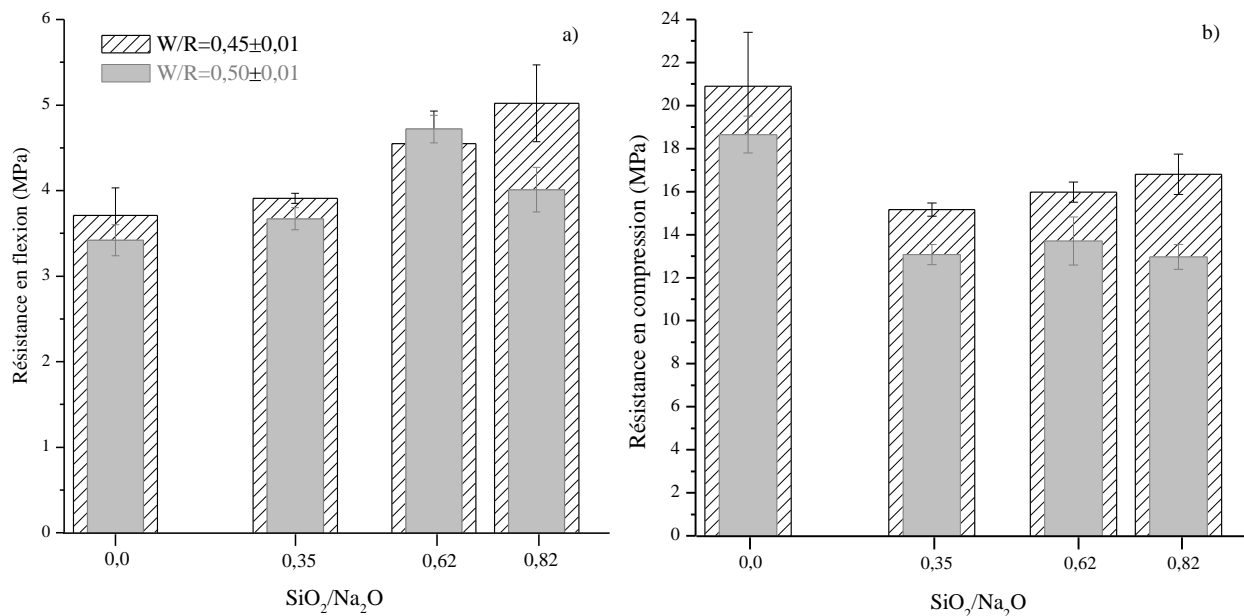


Figure 4.3 : Résistances mécaniques des mortiers avec et sans verre broyé : a) résistances en flexion et b) résistances en compression.

Dans le cas des mortiers avec un rapport $W/R=0,45\pm 0,01$, les résistances en flexion augmentent légèrement avec l'augmentation du rapport SiO_2/Na_2O alors que les résistances en compression diminuent. L'augmentation par rapport à la formulation sans verre est comprise entre 5 et 35% en résistance en flexion et la diminution entre environ 19 et 27% en compression. Dans le cas des mortiers avec un rapport $W/R=0,50\pm 0,01$, un comportement est similaire est observé. Le gain de résistance en flexion, avec l'ajout de verre, est compris entre 7 et 38% et la perte de résistance en compression est comprise entre 26 et 30%. Il convient toutefois de noter que ces augmentations/diminutions sont parfois comprises dans les limites des écart types mesurés.

L'ajout de verre, quel que soit le rapport W/R , permet un maintien de la résistance en flexion dès lors qu'une faible quantité de verre est ajoutée ($SiO_2/Na_2O=0,35$) ainsi qu'une amélioration pour de plus grandes quantités ($SiO_2/Na_2O=0,62$ et $0,82$). Les résistances en compression chutent lors de l'ajout de verre mais elles sont maintenues (à un niveau inférieur aux mortiers sans verre) voire légèrement améliorées avec l'augmentation de la quantité de verre.

Les résistances obtenues à 28 jours sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans des systèmes similaires, c'est-à-dire avec présence d'espèces silicatées, soit dans l'activateur [164], soit dans les précurseurs [168]. La Figure 4.4 présente les résistances obtenues, par Ortega-Zavala and al., sur des mortiers de calcaire alcali-activés par des solutions silicatées et formulés avec du sable calcaire comparativement aux résistances obtenues sur les mortiers développés au cours de cette étude.

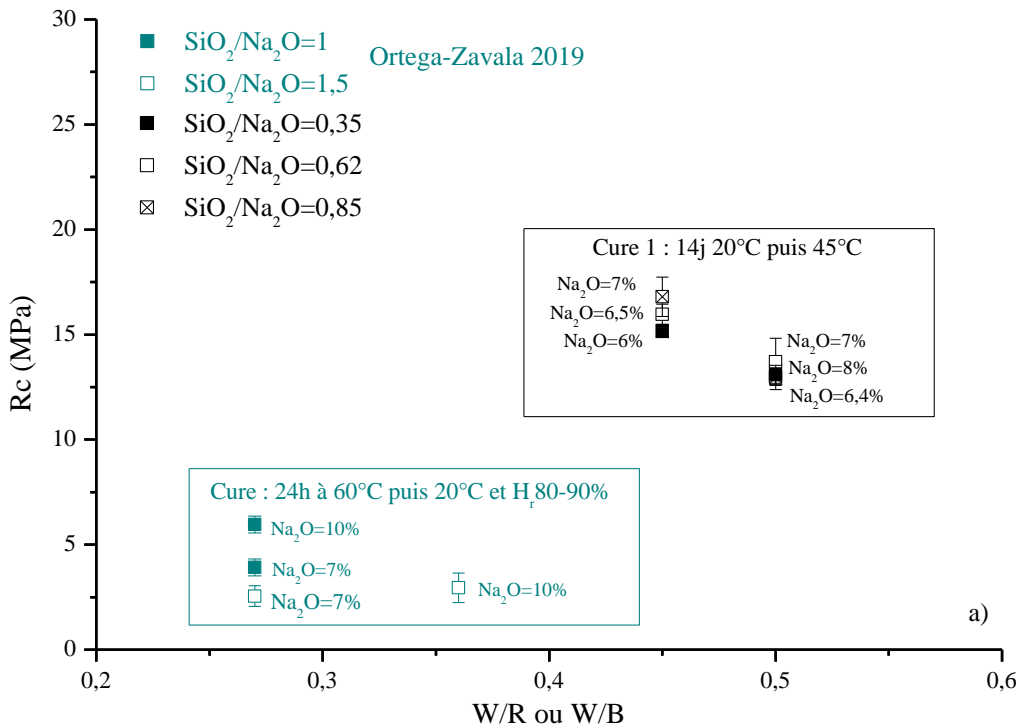


Figure 4.4 : Comparaison de la résistance à la compression à 28 jours obtenue sur des mortiers de calcaire avec ajout de verre broyé activés par une solution de soude (noir) avec celle obtenue sur les mortiers de calcaire activés par des silicates de sodium (bleu : données issues de la littérature) en fonction du rapport W/R ou W/B.

Les principales différences dans les paramètres de formulation portent sur la nature du sable et les conditions de cure (précisées dans la Figure 4.4). La présence de sable calcaire, notamment la partie fine ($<5\mu\text{m}$), doit pouvoir offrir des sites de nucléation supplémentaires et accélérer la réaction, renforçant ainsi la microstructure de la pâte [135] et donc améliorer les performances mécaniques. Cependant, les résistances en compression, obtenues par Ortega-Zavala and al., ne dépassent pas les 6MPa même pour des pourcentages en Na₂O supérieurs et des rapports W/B inférieurs à ceux utilisés dans nos travaux. Ces faibles résistances ont été attribuées, comme dans le cas de l'activation du calcaire seul, à la présence d'humidité (H_r 80-90%), responsable de contraintes internes [164]. Sur le long terme (i.e. 365 jours), ce type de conservation a tout de même conduit à l'obtention de résistances satisfaisantes puisque ces mortiers ont pu atteindre entre 15 et 20MPa (valeurs proches de celles obtenues à 28 jours pour les mortiers de cette étude), pour respectivement 7 et 10% de Na₂O.

Dans le cas où les silicates proviennent d'un des précurseurs [168], les résistances en compression obtenues à 28 jours sont équivalentes voir supérieures (~17%) à celles obtenues sur les mortiers de nos travaux (Tableau 4.2).

Nature sable	Ballinas and al.		Cousture					
	calcaire		siliceux					
% calcaire	45	15	87	77	69	86	74	65
% verre	55	85	13	23	31	14	26	35
% Na ₂ O	8	6	6	6,4	7,1	6,4	7,2	8
W/B ou W/R	0,38	0,41	0,45			0,50		
Cure	24h à 60°C puis 20°C		14j à 20°C puis 45°C					
Rc 28jours (MPa)	13,15	20,01	15,16	15,97	16,8	13,08	13,71	12,96

Tableau 4.2 : Résistances à la compression à 28 jours de mortiers de calcaire et verre activés avec du NaOH.

En absence d'humidité, la partie fine du sable calcaire permet effectivement de renforcer la matrice via la présence de sites de nucléation supplémentaires bien qu'elle ne soit pas comptabilisée dans le pourcentage de calcaire pouvant participer à la réaction. Au vu des résultats de la littérature, les performances de nos mortiers pourraient être améliorées par un séchage plus précoce et maintenu jusqu'à l'évaporation totale de l'eau ne servant pas au processus réactionnel (i.e. stabilisation de la masse en fin de cure), l'utilisation d'un sable calcaire, voir l'augmentation du pourcentage de verre.

Les masses volumiques et la porosité des échantillons de mortiers avec et sans verre ont ensuite été déterminées par l'essai de porosité accessible à l'éthanol (§II.4.1.2), 3 jours après la fin de la cure. Le Tableau 4.3 regroupe les masses volumiques obtenues pour les différents mortiers élaborés et la Figure 4.5 présente l'évolution de la porosité en fonction de la teneur de verre broyé ajoutée.

Masse volumique (kg/m ³)	W/R	
	0,45	0,50
SiO ₂ /Na ₂ O		
0	2050±15	2005±14
0,35	2071±6	2021±9
0,62	2065±20	1981±19
0,82	1996±7	1978±5

Tableau 4.3 : Masses volumiques des mortiers testés avec et sans verre broyé.

La masse volumique des échantillons augmente dès qu'une faible quantité de verre broyé est ajoutée, puis elle diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de verre ajouté quel que soit le rapport W/R jusqu'à devenir inférieure à celle des mortiers sans verre broyé. Les formulations avec un rapport SiO₂/Na₂O=0,35 présentent un comportement particulier, caractérisé par une optimisation du squelette granulaire, qui pourrait expliquer en partie la relative faible perte de masse lors du séchage à 45°C de ces formulations par rapport aux autres formulations dont la teneur en verre broyé est supérieure (Figure 4.2).

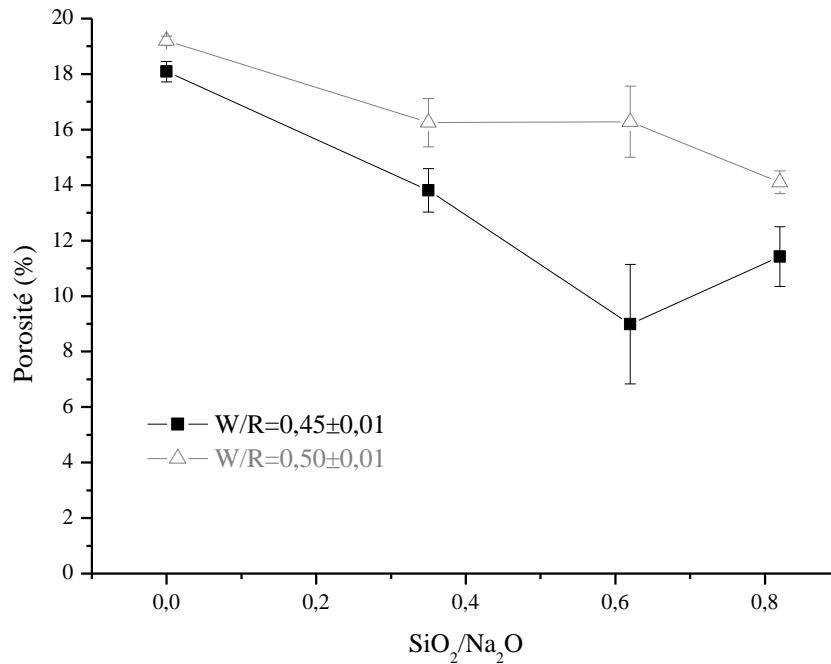


Figure 4.5 : Porosité des mortiers avec et sans verre broyé.

La porosité totale diminue au fur et à mesure que du verre broyé est ajouté quel que soit le rapport W/R utilisé lors de la formulation des mortiers. Cette diminution associée à l'augmentation de la quantité d'eau initiale dans les formulations (Tableau 4.1) et à la diminution de la perte de masse pendant le séchage (Figure 4.2) indique clairement la présence de nouveaux produits qui doivent venir colmater la porosité entre les produits de la réaction d'alcali-activation du calcaire (pirssonite et portlandite), affiner le réseau poreux du mortier et augmenter la capacité de fixation de l'eau (par adsorption et/ou par liaison chimique). La diminution de porosité est plus prononcée pour les mortiers avec un rapport $W/R=0,45\pm 0,01$ mais ne s'accompagne pas pour autant d'un gain de résistance en compression (Figure 4.3), seulement d'un gain de résistance en flexion. Ce qui indique que les nouveaux produits n'ont pas les mêmes capacités cohésives que ceux formés par l'activation du calcaire sans verre broyé (pirssonite et portlandite). Apparemment, ces nouveaux produits sont plus efficaces face aux contraintes de traction, engendrées par la flexion des éprouvettes, et moins efficaces face aux contraintes de compression et de cisaillement engendrées par la compression des éprouvettes. Ce comportement est différent de celui observé pour les produits hydratés cimentaires traditionnels. Néanmoins, la porosité et les résistances mécaniques des mortiers avec ajout de verre broyé sont meilleures lorsqu'ils sont formulés avec un rapport $W/R=0,45\pm 0,01$. Ceci peut s'expliquer par leur teneur en eau initiale inférieure à celle des mortiers avec un rapport $W/R=0,50\pm 0,01$, comme cela a déjà été montré dans la partie portant sur l'activation alcaline du calcaire seul (§III.2.1). Aucune comparaison n'a pu être effectuée, concernant les porosités et les masses volumiques, avec des données issues de la littérature car elles sont, à ce jour, inexistantes.

Synthèse des résultats : De manière générale, l'ajout de verre broyé dans les mortiers de calcaire alcali-activés entraîne une amélioration de la résistance en flexion accompagnée d'une diminution de la résistance à la compression (entre 19 et 30%), quel que soit le rapport W/R. Il entraîne aussi une diminution de la porosité indiquant clairement la formation de nouveaux produits qui n'ont pas les mêmes capacités cohésives que les produits de l'alcali-activation du calcaire sans verre (pirssonite et portlandite). En revanche, ces nouveaux produits modifient le réseau poreux et le processus de séchage des éprouvettes conduisant à une augmentation de la capacité de fixation de l'eau dans le mortier. Or, comme démontré dans le chapitre précédent, la présence d'eau libre (ne servant pas au processus réactionnel) peut être néfaste pour les résistances mécaniques. Enfin, du point de vue de l'impact environnemental, l'utilisation de verre broyé (provenant du recyclage de bouteilles) comme source de silicate dans les mortiers alcali-activés semble pouvoir être une alternative satisfaisante à l'utilisation de solutions silicatées dont le bilan carbone reste relativement élevé.

IV.1.3 Etude de l'arrangement microstructural

La microstructure des mortiers avec l'ajout de verre broyé, plus précisément celle de la matrice, pour les deux rapports W/R étudiés a été observée par microscopie électronique à balayage dans le but de mettre en évidence la formation présumée de nouvelles phases et, également d'étudier l'arrangement spatial entre les différents produits formés par l'activation alcaline. A titre comparatif, des observations analogues sur les mortiers sans verre broyé sont également présentées. Les résultats sont présentés dans les Figures 4.6 et 4.7 suivantes pour respectivement les rapports $W/R=0,45\pm 0,01$ et $0,50\pm 0,01$. Quels que soient les paramètres de formulation (W/R et SiO_2/Na_2O), la pirssonite (cristaux denses) et le calcaire qui a peu ou pas réagi (zones granuleuses) sont toujours visibles dans la pâte. Lorsque du verre broyé est ajouté, quelle que soit le rapport SiO_2/Na_2O , une nouvelle microstructure est alors identifiable et confirme donc la formation d'un nouveau produit très probablement hydraté. Ce type de microstructure a également été observée par Firdous and al. [165] lors de l'activation de calcaire par des solutions de silicate de sodium et a été identifiée comme étant potentiellement des C-S-H (qui sont différents de ceux observés dans les matériaux cimentaires). Sa structure pelucheuse et à peau fine peut également faire penser à la microstructure en nid d'abeille des produits de la réaction alcali-silice (gel ASR composé de $Na_2SiO_3.H_2O$) [244]. Globalement, la répartition spatiale des différentes phases est relativement homogène : le nouveau produit se situe principalement dans les zones granuleuses (calcite) et donc autour des grains denses (pirssonite) mais sans forcément de contact direct avec eux. Il permet de remplir les vides entre les autres phases de la pâte sauf pour la formulation 0,50_0,82. De plus, du fait de sa microporosité, la présence de cette nouvelle phase entraîne la présence de nouvelles porosités (beaucoup plus petites) au sein de la pâte.

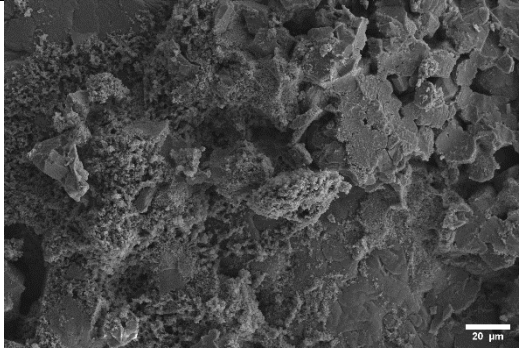
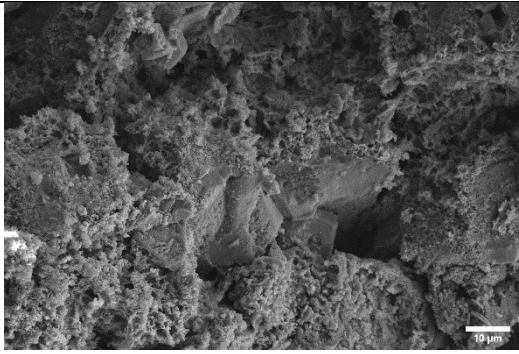
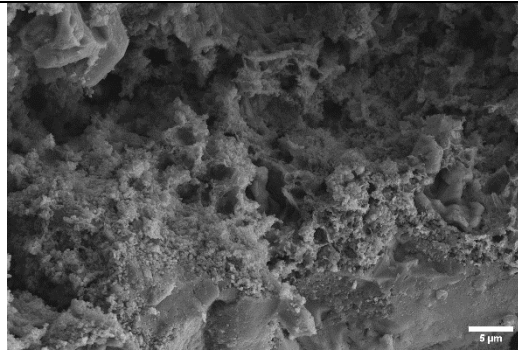
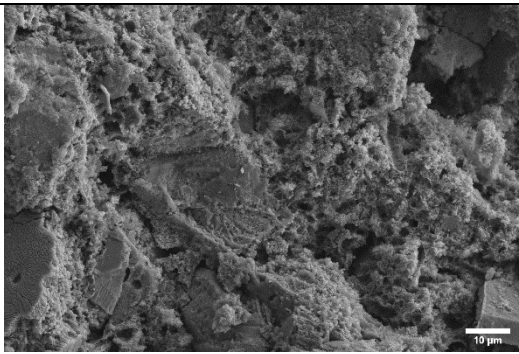
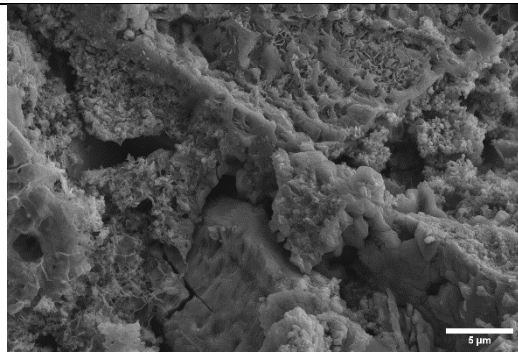
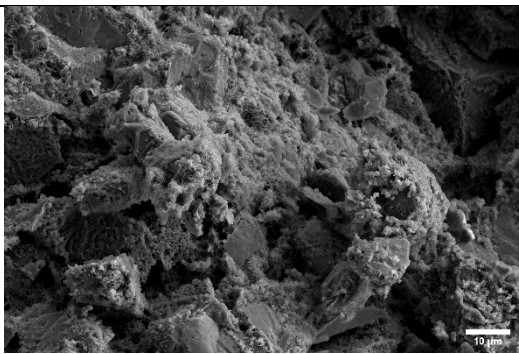
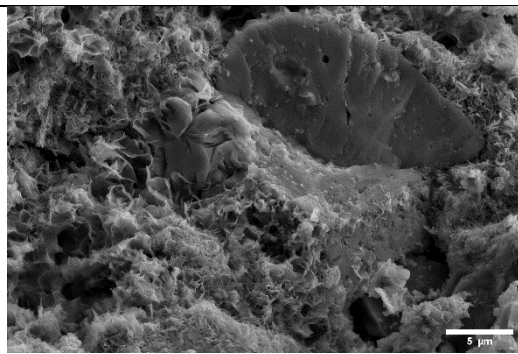
SiO ₂ /Na ₂ O	Vue globale	Nouvelle structure
0		
0,35		
0,62		
0,82		

Figure 4.6 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers, $W/R=0,45\pm 0,01$, avec et sans verre broyé.

La présence de ce nouveau produit et les modifications de la microstructure de la pâte corroborent la diminution de la porosité des mortiers (Figure 4.5) ainsi que le ralentissement de la perte de masse pendant le séchage à 45°C (Figure 4.2). La localisation de ce nouveau produit pourrait également expliquer la variation des résistances en flexion et en compression. En effet, la présence de ce nouveau

produit autour des cristaux de pirssonite, de portlandite et de calcite permet une augmentation de la compacité de la pâte.

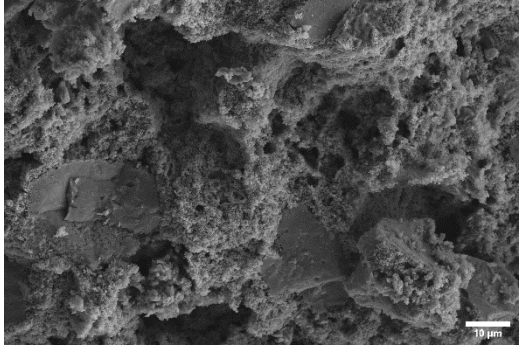
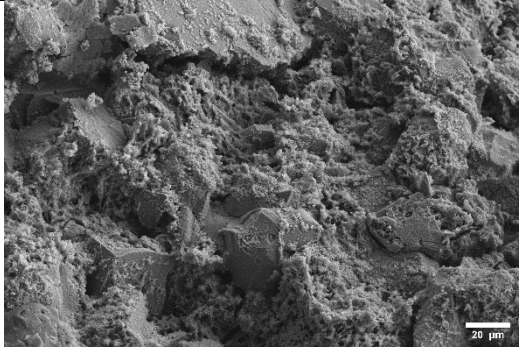
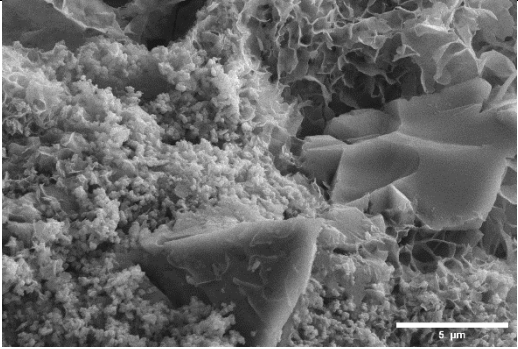
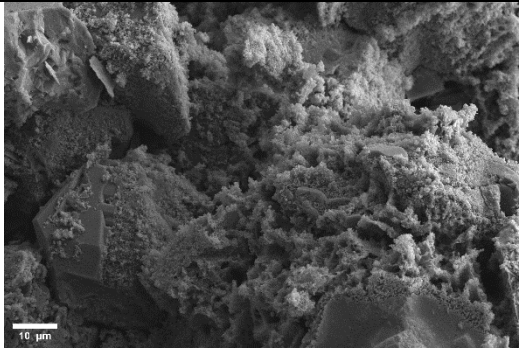
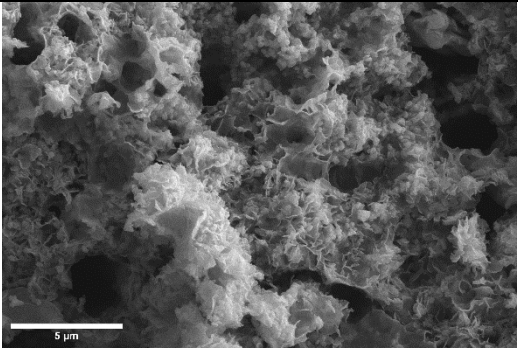
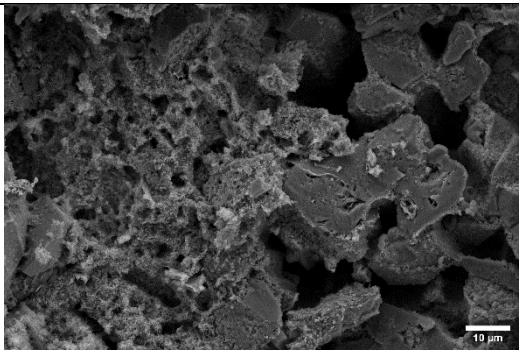
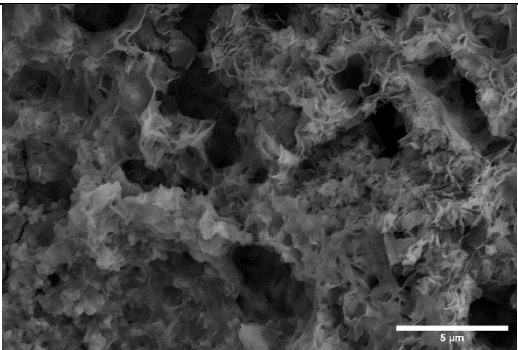
SiO ₂ /Na ₂ O	Vue globale	Nouvelle structure
0		
0,35		
0,62		
0,82		

Figure 4.7 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers, $W/R=0,50\pm 0,01$, avec et sans verre broyé.

Cependant, si ce nouveau produit s'apparente aux produits de la réaction alcali-silice, il ne devrait pas apporter la même capacité de cohésion que les autres produits de l'activation alcaline justifiant la chute de la résistance en compression lorsque le verre broyé est ajouté. Néanmoins, plus le rapport SiO₂/Na₂O augmente, plus la quantité de ce nouveau produit augmente permettant d'augmenter la

compacité de la pâte et, par ce biais, maintenir au même niveau (voire procurer une légère amélioration, Figure 4.3) cette plus faible résistance en compression. Par ailleurs, si ce nouveau produit s'apparente à un produit de caractère gélif (contenant de la silice provenant de la dissolution du verre), celui-ci peut conférer une certaine cohésion à la pâte permettant de maintenir puis d'améliorer la résistance en flexion des mortiers au fur et à mesure que la quantité de verre augmente.

Dans la formulation 0,50_0,35, des particules de verre broyé (arrêtes acérées) sont visibles indiquant que le verre broyé ne réagit pas complètement. Même si celles-ci ne sont pas visibles dans les autres micrographies des mortiers avec verre, nous pouvons penser que des particules de verre peuvent également être présentes car leur dissolution dans une solution de soude à 13M est seulement partielle (§II.1.2). Dans le cas de la formulation 0,50_0,82, un « zonage » est clairement visible dans la pâte (cristaux denses avec de grands pores d'un côté et phases granuleuses-nouveau produit de l'autre). Cet arrangement particulier est probablement dû à la trop grande quantité d'eau responsable de phénomène de dilution locale (séparation trop importante entre les grains pour qu'ils puissent créer des pontages entre eux et générer des liaisons suffisamment fortes) et pourrait expliquer les résistances mécaniques plus faibles de cette formulation de mortier comparativement aux autres formulations.

Afin d'identifier le nouveau produit, précédemment observé au MEB, des analyses EDX complémentaires ont été réalisées dans un des mortiers confectionné (0,45_0,82, contenant le plus de verre). Un spectre global (Figure 4.8) a tout d'abord été réalisé afin d'identifier les différents éléments présents dans la pâte.

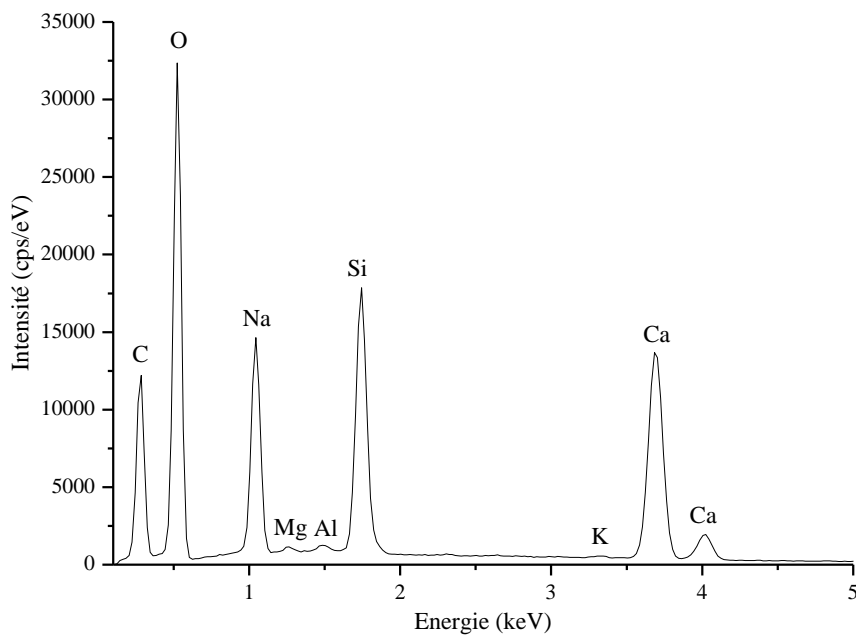


Figure 4.8 : Spectre EDX global de la pâte du mortier 0,45_0,82.

Les éléments détectés sont le carbone (provenant principalement de la résine époxy qui a servi à la préparation de l'échantillon mais aussi des carbonates présents dans la pâte), l'oxygène, le sodium, le silicium, le calcium et, en faible quantité, le magnésium, l'aluminium et le potassium. L'ensemble de ces éléments chimiques ont été introduits dans la confection du mortier via la solution de soude, le filler calcaire, le verre broyé et le sable normalisé. Sur la base de cette identification, trois cartographies ont ensuite été réalisées dans différentes zones de la pâte. Il est à noter que l'oxygène est présent sur toute la surface de l'échantillon analysé compte tenu que les autres éléments chimiques présents sont sous forme d'oxyde. L'ensemble des cartographies élémentaires ainsi que les images en contraste chimique sont donnés en Annexe N.

Dans la Figure 4.9, seul les principaux éléments (caractéristiques des réactifs) sont représentés, à savoir le sodium (en vert), le calcium (en rouge) et le silicium (en bleu).

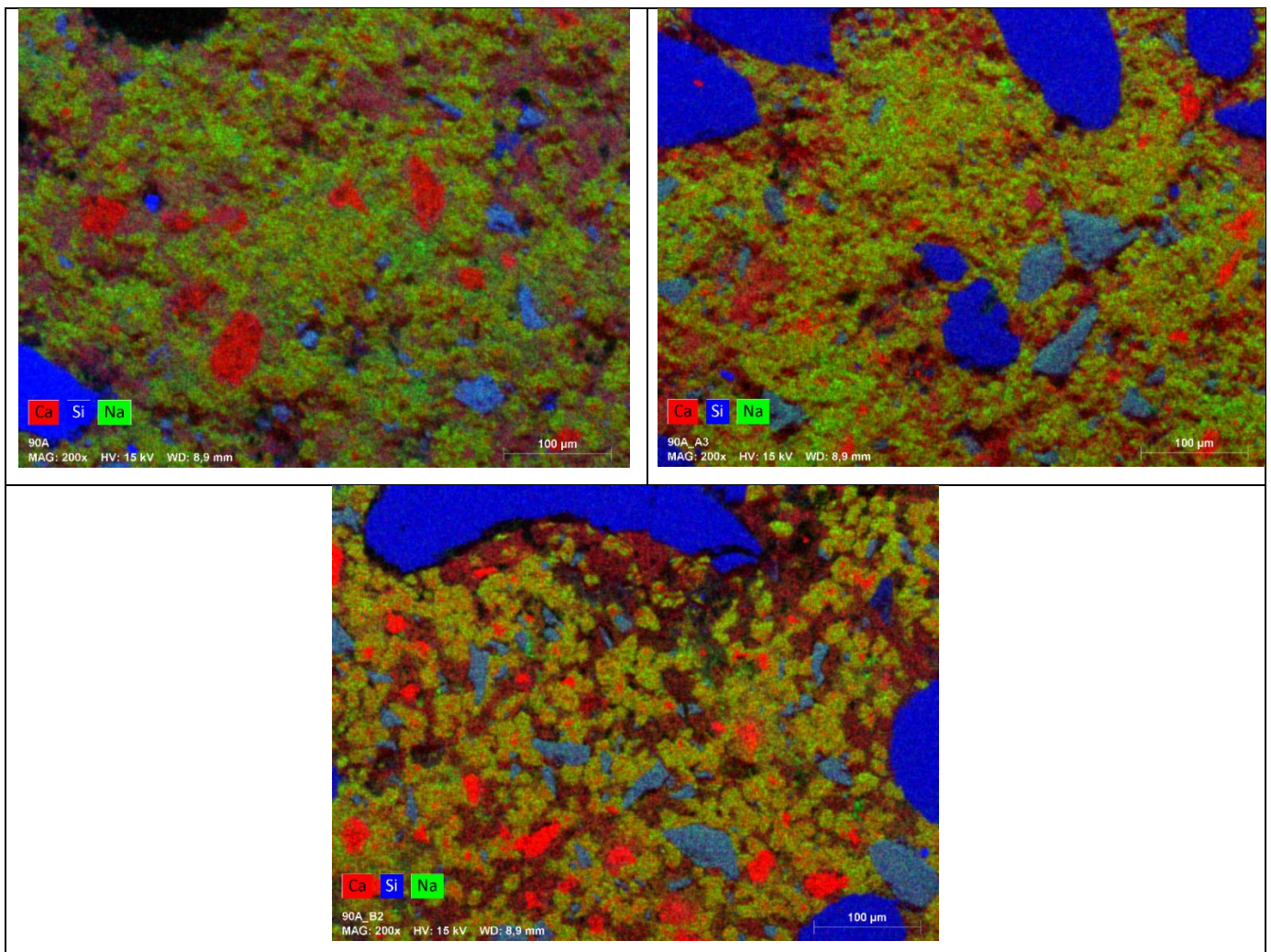


Figure 4.9 : Cartographie EDX de trois zones caractéristiques (première ligne = zones A1 et A3, deuxième ligne = zone B2) de la pâte du mortier 0,45_0,82.

Plusieurs types de structures peuvent être identifiées :

- de petites structures riches en calcium (rouges), de faibles dimensions (<50µm) caractéristiques du filler ayant peu ou pas réagi ou de la portlandite formée,

- de petites structures anguleuses et de taille inférieure à 100 μm , riches en sodium et silicium (bleues claires tachetées) qui correspondent probablement à des grains de verre broyé ayant très peu voire pas réagit,
- de larges structures, sans forme particulière, riches en sodium et calcium (vertes), surement caractéristiques de la pirssonite,
- de petites structures éparpillées, riches en sodium, calcium et silicium (bordeaux), correspondantes très probablement au nouveau produit précédemment observé,
- et de structures de dimensions millimétriques, aux bords arrondis, riches seulement en silicium (bleu foncé), attribuables aux grains de sable.

Ces cartographies confirment la présence des principaux produits identifiés lors de l'étude de la réaction d'alcali-activation du calcaire (pirssonite, portlandite, calcaire) mais également d'un nouveau produit contenant des oxydes de silicium, calcium et sodium et de particules de verre résiduelles. Ceci confirme que le nouveau produit formé est probablement un gel de type silico-calco-sodique (ceci sera rediscuté au §IV.2.1) et que toutes les particules de verre ne sont pas dissoutes par la solution de soude (comme précédemment observé, Figure 4.7).

La répartition des différentes phases dans les zones A1 et A3 semble être relativement homogène et cohésive. Par contre, la zone B2, semble plus disparate du fait de la présence de nombreux grains de filler et de verre broyé qui n'auraient pas ou peu réagi (i.e. réactifs intacts et donc pas de liaison chimique). La présence de ce type de zones, potentiellement responsables d'une moins bonne cohésion pourrait également expliquer la baisse des résistances mécaniques précédemment observées (Figure 4.3) sur les échantillons de mortier contenant du verre broyé.

En raison du fort impact de l'ajout de verre broyé sur l'arrangement microstructural, le réseau poreux de la pâte est également modifié de manière importante. Afin de quantifier cet impact, des essais au porosimètre mercure ont été effectués sur les formulations avec un rapport W/R de 0,45 (échantillons présentant le meilleur compromis résistance-porosité) pour l'ensemble des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. La répartition de la taille des pores de ces mortiers est présentée dans la Figure 4.10.

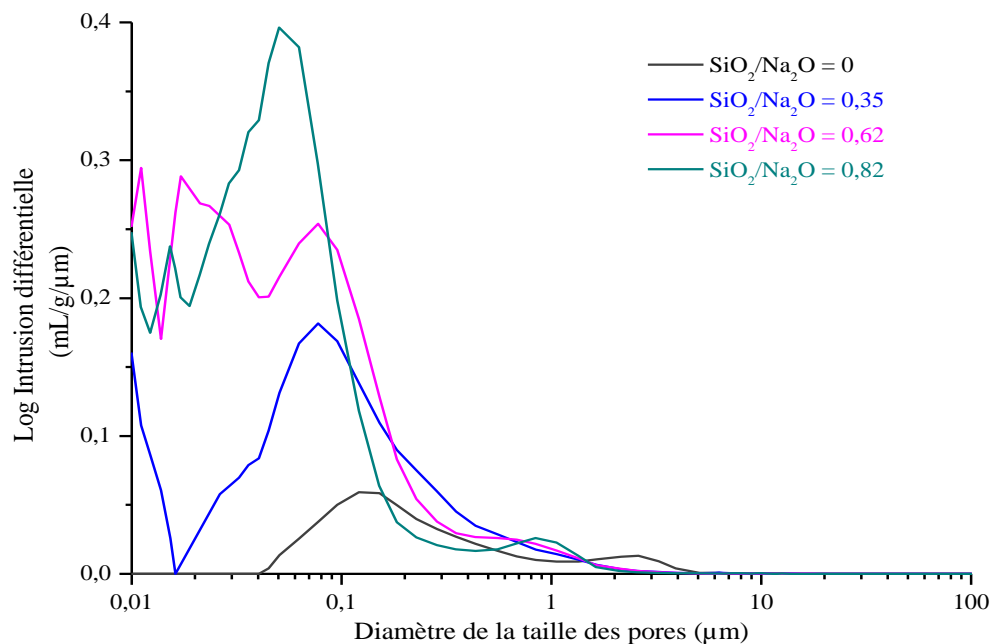


Figure 4.10 : Distribution de la taille des pores dans des mortiers avec et sans verre broyé pour un rapport $W/R=0,45$.

La distribution de la taille des pores des mortiers permet de distinguer trois types de réseau poreux : un bimodal ($SiO_2/Na_2O = 0$ et $0,35$), un trimodal ($SiO_2/Na_2O = 0,62$) et un quadrimodal ($SiO_2/Na_2O = 0,82$). La taille maximale des pores détectés diminue dès que du verre est ajouté à la formulation : elle passe de 5 à $2,5\mu m$. La taille des plus petits pores détectés dans les mortiers sans verre broyé (centrée sur $0,125\mu m$ et correspondant aux porosités entre les grains de calcite) est également modifiée, elle diminue au fur et à mesure de l'ajout de verre, passant respectivement à $0,077$ puis à $0,050\mu m$. Ces modifications dans la répartition des tailles de pores, confirment que la nouvelle phase probablement hydratée se développe dans des zones poreuses, à proximité des zones granuleuses (comme précédemment observé, Figures 4.6 et 4.7). Les plus grandes porosités sont alors comblées et entraînent une diminution de la porosité totale (Figure 4.5) alors que de nouvelles familles de pores apparaissent ($<0,1\mu m$) pour les formulations contenant du verre broyé :

- une seule famille centrée sur $0,010\mu m$ pour la formulation $0,45_0,35$,
- deux familles centrées sur $0,011$ et $0,017\mu m$ pour la formulation $0,45_0,62$,
- deux familles centrées sur $0,010$ et $0,015\mu m$ pour la formulation $0,45_0,82$.

Ces tailles correspondent aux nouvelles porosités amenées par la formation de la nouvelle phase microporeuse (dont la microstructure est en nid d'abeille, Figures 4.6 et 4.7).

Synthèse des résultats : Les observations microstructurales des mortiers alcali-activés ont mis en évidence la présence d'une nouvelle phase dès que du verre broyé est ajouté (quel que soit le rapport SiO_2/Na_2O) et pour les deux rapports W/R . Elle est principalement composée de sodium, silicium, calcium et bien évidemment d'oxygène et génère des changements dans l'arrangement microstructural de la pâte et son réseau poreux permettant d'expliquer les propriétés à l'état durci des

mortiers. Lorsque la quantité de verre est trop faible ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,35$), la quantité de nouvelle phase n'est pas suffisante pour améliorer la cohésion de la pâte et du fait de sa microstructure particulière de nouveaux petits pores sont créés. Lorsque la quantité de verre est importante ainsi que la quantité d'eau (formulation 0,50_0,82) une ségrégation dans la pâte peut se produire (cohésion de la pâte fortement dégradée), nuisant ainsi fortement aux résistances mécaniques.

Conclusion IV.1 :

L'étude de l'ajout de verre broyé dans les formulations de mortiers montre que la quantité de verre ajouté, exprimée par le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, ainsi que la quantité d'eau, exprimée par le rapport W/R, jouent un rôle important sur l'ensemble des propriétés à l'état frais et durci des mortiers. A l'état frais, l'augmentation de ces deux rapports entraîne une amélioration de l'ouvrabilité essentiellement due à l'augmentation de la quantité d'eau dans la formulation mais, très probablement aussi, à un meilleur arrangement spatial des particules dans la pâte. Une partie de cette eau participe à la formation d'un nouveau produit probablement hydraté, microporeux et moins dense (type gel plutôt que cristallisé) que les produits formés par l'activation du calcaire sans verre broyé (i.e. pirssonite, portlandite) et la calcite restante. Ce nouveau produit est composé principalement d'oxydes de sodium, de silicium et de calcium et loge essentiellement dans les porosités entre les cristaux de pirssonite et de la calcite ayant peu ou pas réagi, remplissant ainsi une partie des vides et diminuant consécutivement la porosité totale mais générant, en même temps, une nouvelle porosité beaucoup plus fine ($<0,1\mu\text{m}$) dans la pâte. La formation de ce nouveau produit et les modifications dans les arrangements microstructuraux engendrées par sa présence dans la pâte sont responsables des variations dans les résistances mécaniques des mortiers, à savoir une légère amélioration de la résistance en flexion et une diminution globale de la résistance en compression lorsque du verre broyé est ajouté. Deux types de comportement, en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, peuvent être mis en évidence : un impact globalement négatif lorsque $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,35$ car la dose de verre introduite est trop faible pour que la quantité du nouveau produit permette l'amélioration de la compacité de la pâte et un impact positif sur la résistance en flexion parallèlement au maintien de la résistance en compression lorsque $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 0,62$, sauf, dans le cas où la quantité d'eau dans la formulation contenant le plus de verre est importante (W/R=0,50 et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,82$), dans lequel une dilution locale ainsi qu'une hétérogénéité apparaissent entraînant une cohésion dégradée dans la pâte avec des répercussions défavorables sur les résistances mécaniques. Un compromis entre la quantité d'eau et la quantité de verre doit donc être respecté afin d'arriver au meilleur arrangement microstructural et ainsi obtenir un comportement mécanique optimisé avec une porosité totale minimale. Dans notre étude, ce compromis est observé pour la formulation 0,45_0,62 qui présente les meilleures performances parmi les formulations étudiées.

IV.2 Etude de la nature des produits formés et du processus réactionnel

Comme nous venons de le voir, l'ajout de composé siliceux (verre broyé) entraîne la création d'un nouveau produit probablement hydraté, impactant l'arrangement microstructural des pâtes et leur réseau poreux et donc les propriétés à l'état durci des mortiers. Une identification plus poussée de ce nouveau produit de la réaction d'activation a donc été entreprise. Parallèlement le processus réactionnel a été suivi afin de déterminer comment et dans quelle mesure l'ajout de verre broyé modifie l'activation alcaline du calcaire.

IV.2.1 Identification des produits de la réaction

Le nouveau produit formé par l'activation alcaline est très probablement un produit hydraté compte tenu de la quantité d'eau supplémentaire fixée par les mortiers avec verre broyé, comme le démontre le suivi de la perte de masse (Figure 4.2). Il est composé d'oxyde de silicium, de sodium et de calcium comme le démontrent les cartographies EDX (Figure 4.9) et présente une structuration microporeuse, en nid d'abeille (fine et pelucheuse) comme le démontrent les observations réalisées au MEB. Afin d'affiner son identification, diverses techniques de caractérisation supplémentaires (DRX, analyses thermiques et FTIR), ont été utilisées.

La Figure 4.11 présente les diffractogrammes obtenus pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ allant de 0 à 0,62 et un W/R de 0,45.

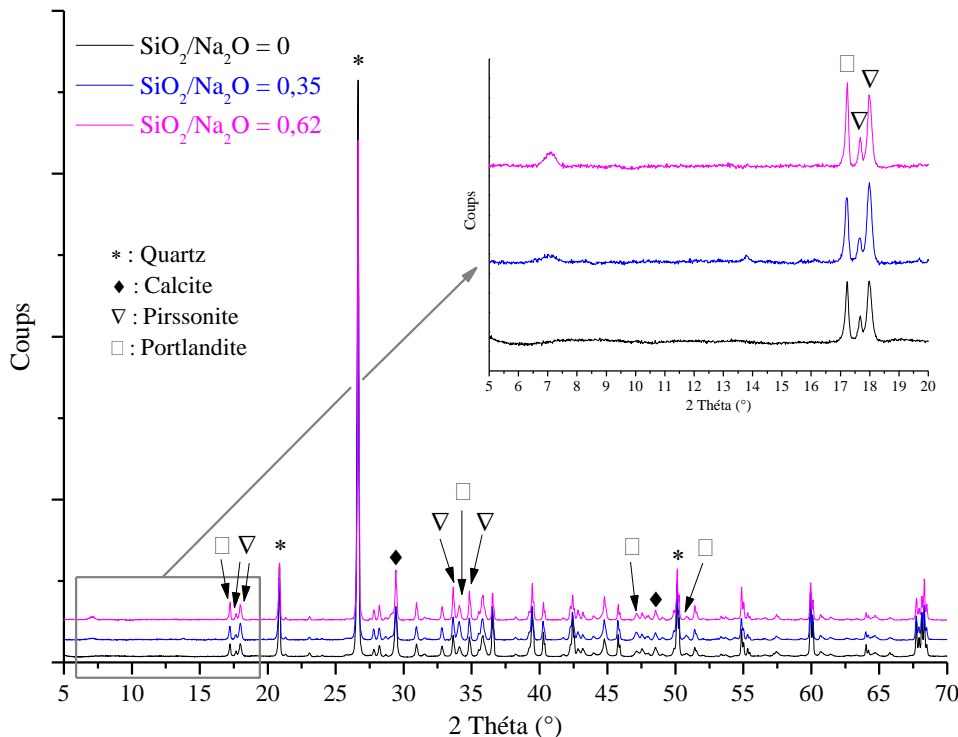


Figure 4.11 : Diffractogrammes des mortiers formulés avec un ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variant de 0 à 0,62 et un rapport W/R=0,45.

Seuls les principaux pics de chaque phase cristalline identifiées ont été référencés. Les phases cristallines identifiées, pour l'ensemble des mortiers caractérisés, sont le quartz (JCPDS 46-1045), la calcite (JCPDS 05-0586), la pirssonite (JCPDS 24-1065) et la portlandite (JCPDS 44-1481).

Dès que du verre est ajouté, un halo à large bande et de faible intensité, situé à $2\theta=7,00$ et $7,10^\circ$, suivant la quantité de verre, apparait et augmente avec l'augmentation de la quantité de verre. Du fait de sa forme, il correspond à une phase amorphe ou mal-cristallisée et, du fait de son positionnement aux angles faibles, il peut être assimilé à une structure de silicate hydraté dont la principale distance réticulaire serait de l'ordre de $12,44-12,62 \text{ \AA}$ [245].

Les Figures 4.12 et 4.13 présentent, quant à elles, respectivement les courbes moyennes d'ATG-ATD pour les mortiers confectionnés avec des rapports W/R de 0,45 et 0,50 et les différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ étudiés.

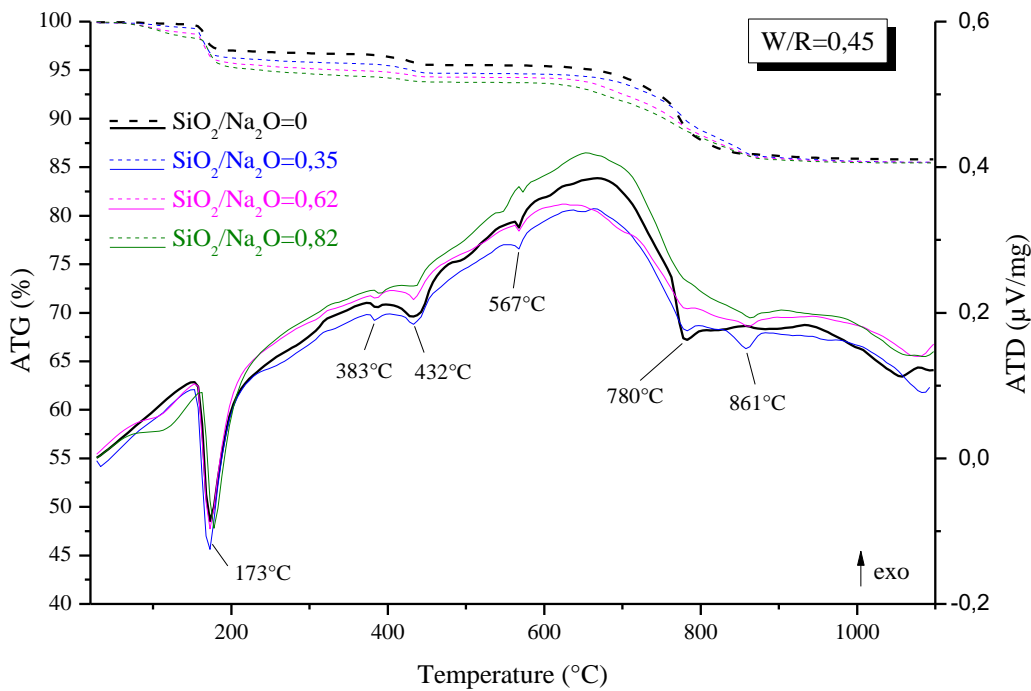


Figure 4.12 : Analyses thermiques des mortiers avec un rapport $W/R=0,45$ et des ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variant de 0 à 0,82 : courbe en pointillées ATG et courbe en trait plein ATD.

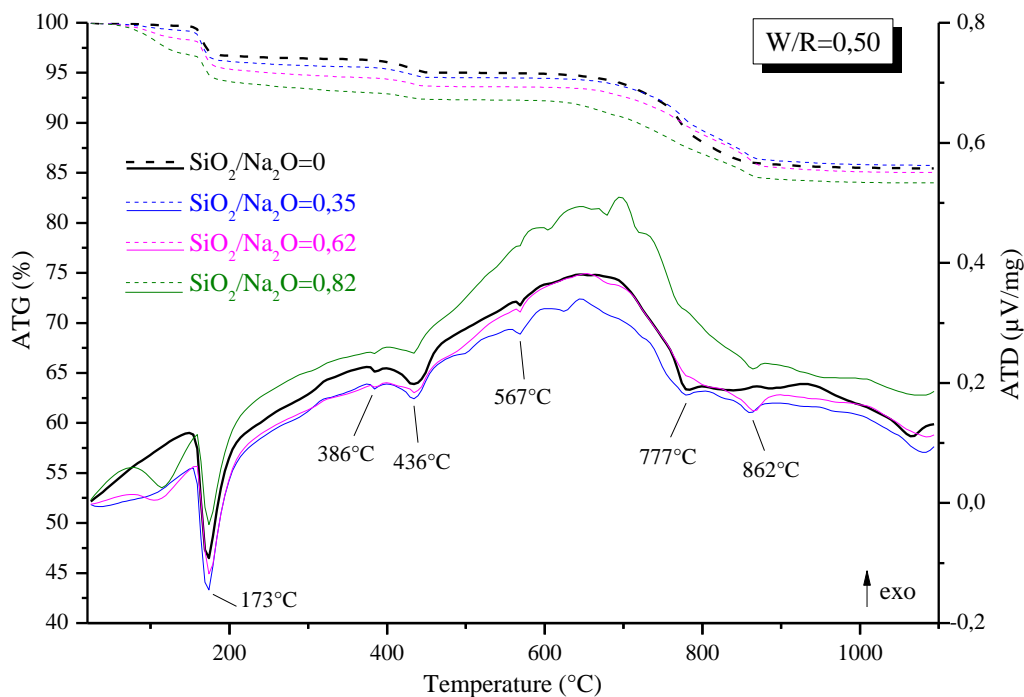


Figure 4.13 : Analyses thermiques des mortiers avec un rapport $W/R=0,50$ et des ratio SiO_2/Na_2O variant de 0 à 0,82 : courbe en pointillées ATG et courbe en trait plein ATD.

Quels que soient les rapports W/R et SiO_2/Na_2O , différentes réactions de dissociation sont identifiées : la déshydratation de la pirssonite à $173^\circ C$, la déshydratation de la portlandite à $432-436^\circ C$, la décarbonatation de la nyerereite entre 776 et $780^\circ C$ et la décarbonatation de la calcite qui n'a pas réagi au-dessus de $800^\circ C$. Elles sont accompagnées de deux réactions de transformations cristallographiques: celle relative au passage de la nyerereite forme basse température vers la forme haute température autour de $383-386^\circ C$ et celle relative à la transformation allotropique du quartz vers $567^\circ C$ du fait de la présence de sable normalisé dans les mortiers. Les températures des réactions de dissociation et de transformations cristallographiques sont conformes à celles de la littérature [178,189,222].

Lorsque le rapport SiO_2/Na_2O est supérieur ou égal à 0,62, un nouveau pic endothermique, associé à une perte de masse apparait. Il se situe respectivement vers 108 et $113^\circ C$ pour les mortiers avec un rapport W/R de 0,45 et 0,50 et devient de plus en plus visible lorsque la quantité de verre augmente. Il confirme la formation d'un nouveau produit de la réaction (précédemment observé à l'échelle microstructurale) ainsi que le caractère hydraté de celui-ci. Aux vues des faibles températures de déshydratation, ce nouveau produit pourrait donc être attribué à des phases de type gel contenant du silicium, du calcium et du sodium (ou gels silico-calco-sodiques) comme déjà observé dans des matériaux alcali-activés à base de laitiers [144,246], de verre [163] et de calcaire [163,165] pouvant incorporer de l'aluminium [247] (dans ce cas, le pic de déshydratation se décale vers des températures plus élevées). Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX.

A partir des courbes d'ATG, les pertes de masses liées aux déshydratations des produits de la réaction ont pu être mesurées. Elles permettent de calculer les quantités d'eau liée dans le nouveau produit, la pirssonite et la portlandite en utilisant la méthodologie proposée dans le chapitre précédent (§III.1.2.2, équations 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13) avec une légère modification du fait de la présence du nouveau produit. L'équation 3.11 devient l'équation suivante :

$$\Delta m_{bound w} = \Delta m_{pirss w} + \Delta m_{portl w} + \Delta m_{new w} \quad (4.1)$$

où $\Delta m_{new w}$ est la masse relative d'eau liée dans le nouveau produit. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta m_{new w} = \Delta m_{new (TGA)} [(100 - \Delta m_{free w})/100] \quad (4.2)$$

où $\Delta m_{new (TGA)}$ est mesurée entre 25 et 125°C sur les courbes d'ATG (présentées en détail dans l'Annexe O) en supposant que toute la quantité d'eau non-engagée dans la formation des produits d'activation (eau libre) est évaporée lors du séchage des mortiers à 45°C. La quantification des produits de la réaction n'est à ce stade pas encore possible puisque la formule chimique exacte de la nouvelle phase n'est pas connue. Cependant à partir des quantités d'eau relatives aux produits de la réaction, il sera possible d'estimer la part de chacun d'entre eux dans la composition de la pâte des mortiers. Le Tableau suivant regroupe les pertes de masses (moyenne et écart type sur 3 mesures) mesurées sur les courbes d'ATG-ATD ainsi que la répartition de l'eau dans les produits formés.

W/R		0,45				0,50			
SiO ₂ (GG)/Na ₂ O		0	0.35	0.62	0.82	0	0.35	0.62	0.82
$\Delta m_{X(TGA)}$ (%)	Nouveau produit	0,00 ± 0,00	0,48 ± 0,18	0,98 ± 0,20	1,38 ± 0,12	0,00 ± 0,00	0,64 ± 0,06	1,42 ± 0,18	2,66 ± 0,48
	Pirssonite	3,30 ± 0,09	3,76 ± 0,35	3,95 ± 0,05	4,13 ± 0,03	3,60 ± 0,02	3,69 ± 0,06	3,92 ± 0,04	4,05 ± 0,05
	Portlandite	1,20 ± 0,02	1,09 ± 0,08	0,79 ± 0,05	0,73 ± 0,01	1,41 ± 0,05	1,15 ± 0,03	1,04 ± 0,08	0,92 ± 0,05
Eau libre : $\Delta m_{free w}$ (%)		6,97 ± 0,05	5,21 ± 0,09	5,07 ± 0,21	5,55 ± 0,31	7,86 ± 0,18	6,87 ± 0,07	7,53 ± 0,19	5,43 ± 0,23
Eau liée (% wt)	$\Delta m_{new w}$	0,00 ± 0,00	0,45 ± ± 0,17	0,93 ± ± 0,19	1,30 ± ± 0,11	0,00 ± 0,00	0,59 ± ± 0,05	1,32 ± ± 0,17	2,56 ± ± 0,42
	$\Delta m_{pirss w}$	3,07 ± 0,09	3,56 ± ± 0,33	3,75 ± ± 0,05	3,90 ± ± 0,02	3,31 ± 0,02	3,44 ± ± 0,06	3,62 ± ± 0,03	3,91 ± ± 0,09
	$\Delta m_{portl w}$	1,12 ± 0,02	1,04 ± ± 0,08	0,75 ± ± 0,05	0,69 ± ± 0,01	1,29 ± 0,04	1,07 ± ± 0,03	0,96 ± ± 0,08	0,89 ± ± 0,07
	$\Delta m_{bound w}$	4,18 ± 0,11	5,05 ± ± 0,57	5,43 ± ± 0,15	5,89 ± ± 0,13	4,61 ± 0,06	5,10 ± ± 0,02	5,90 ± ± 0,27	7,36 ± ± 0,38
Eau totale : $\Delta m_{free w} + \Delta m_{bound w}$ (%)		11,15 ± 0,14	10,26 ± ± 0,61	10,50 ± ± 0,31	11,44 ± ± 0,24	12,47 ± 0,15	11,98 ± ± 0,08	13,42 ± ± 0,20	12,79 ± ± 0,20

Tableau 4.4 : Pertes de masses dues à la déshydratation des produits de la réaction d'activation et répartition de l'eau libre et liée dans les mortiers.

Pour toutes les formulations étudiées, les valeurs de perte de masse mesurées sur les 3 échantillons de chaque formulation présentent une très faible fluctuation et des écarts types faibles ($\leq 0,5-0,6\%$) ce qui confère une certaine fiabilité à ces mesures. La quantité d'eau totale calculée ($\Delta m_{free w} + \Delta m_{bound w}$)

w) est toujours inférieure à la quantité d'eau initiale dans le mélange (Tableau 4.1). Cette différence s'amplifie dès que du verre broyé est ajouté à la formulation, elle est respectivement de $0,55 \pm 0,14$; $2,39 \pm 0,61$; $2,82 \pm 0,31$; $2,56 \pm 0,24\%$ pour les formulations 0,45_0, 0,45_0,35, 0,45_0,62, 0,45_0,82 et de $0,54 \pm 0,15$; $2,04 \pm 0,08$; $1,72 \pm 0,20$ et $3,16 \pm 0,20\%$ pour les formulations, 0,50_0, 0,50_0,35, 0,50_0,62 et 0,50_0,82. Elle est probablement due à une réaction incomplète dans le processus d'activation alcaline. Cela avait été montré dans le cas de l'activation alcaline du calcaire seul (§III.1.2.2). Il semblerait que la présence de verre amplifie ce phénomène et/ou ralentisse le processus réactionnel et pourrait donc expliquer la non stabilisation de la masse des échantillons contenant du verre à la fin de la cure (Figure 4.2).

Avec l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, la perte de masse en eau du nouveau produit augmente, l'effet étant encore plus prononcé dans le cas des formulations avec un rapport $W/R=0,50$. Cette augmentation s'accompagne également d'un accroissement de la perte de masse en eau de la pirssonite (principalement dépendante du rapport W/R pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ supérieurs ou égaux à 0,62). En revanche, la perte de masse en eau de la portlandite diminue avec l'accroissement du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, quel que soit le rapport W/R . Nous pouvons donc en déduire que la portlandite participe au processus réactionnel de formation de la nouvelle phase hydratée.

De plus, comme des particules de verre n'ayant pas ou peu réagi ont été mises en évidence lors des observations microstructurales (Figures 4.7 et 4.9), le R de ces formulations a été surestimé par rapport à celui des mortiers sans verre broyé. Tout le SiO_2 , Na_2O et CaO du verre n'a pu être alcali-activé du fait de la dissolution partielle du verre. Globalement l'augmentation de la quantité de verre aurait dû entraîner une diminution des produits classiques d'activation (pirssonite, portlandite), pouvant expliquer la chute des résistances mécaniques, notamment celle observée en compression. Or, au vu des résultats du Tableau 4.4, la quantité de pirssonite augmente et est accompagnée d'une augmentation de la quantité du nouveau produit. Il est possible que les propriétés intrinsèques, liées à la nature du nouveau produit formé, suite à l'incorporation de verre, modifient le comportement mécanique des mortiers.

Pour compléter ces analyses, l'ensemble des échantillons ont également été caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (technique plus adaptée aux phases amorphes). La Figure 4.14 présente les spectres (moyenne de 3 mesures) obtenus pour l'ensemble des formulations testées comparativement au spectre du verre, celui du calcaire ayant déjà été présenté dans la précédente partie de résultats (partie III).

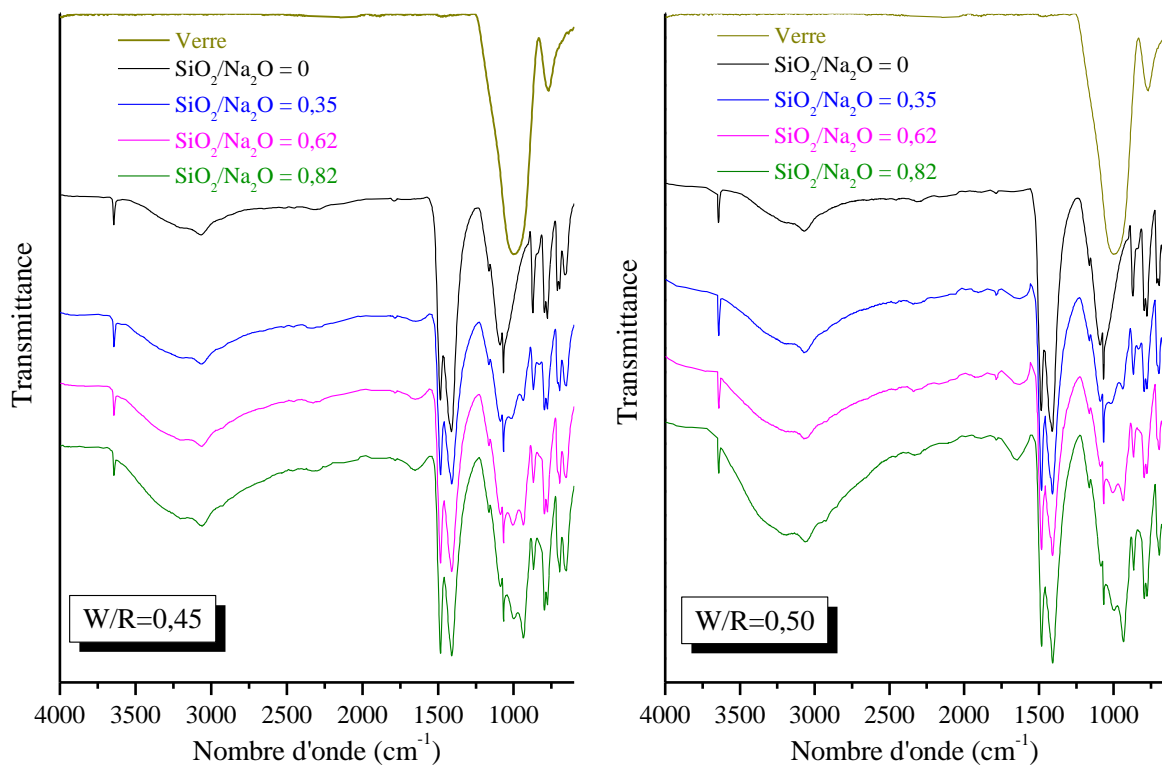


Figure 4.14 : Spectres FTIR de l'ensemble des mortiers formulés avec un ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variant de 0 à 0,82 et pour des rapports $W/R=0,45$ et $0,50$.

Les bandes caractéristiques du verre se situent à 997 et 771cm^{-1} . Elles sont toutes les deux caractéristiques des vibrations des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement vibrations d'étirement et de flexion ou rotation (bending) [248], indiquant la forte polymérisation du réseau [249].

Sur l'ensemble des spectres des mortiers, la bande caractéristique de la portlandite (3645cm^{-1}), la large bande de vibration de la liaison O-H dans les molécules d'eau (région $3500-3000\text{cm}^{-1}$), les bandes caractéristiques de la pirssonite (double pic à $1483-1408\text{cm}^{-1}$ pour les formulations avec verre, double pic à $1487-1412\text{cm}^{-1}$ puis 1068 et 655cm^{-1} pour les formulations sans verre), du sable normalisé (1164 , 1091 , 1058 , double pic à $796-778$ et 694cm^{-1}) et certaines du filler calcaire n'ayant pas réagi (1795 , 873 et 713cm^{-1} seulement pour les formulations sans verre) ont été identifiées. Elles sont conformes à celles de la littérature [178,179,218,220,221].

Cependant, dès que du verre broyé est ajouté à la formulation, des changements se produisent :

- un léger décalage des pics caractéristiques de la pirssonite (indiqué ci-dessus),
- une augmentation de la large bande caractéristique des liaisons O-H dans les molécules d'eau indiquant la forte présence de molécules d'eau adsorbées et indique une solide rétention de celles-ci dans les phases en formation [248], elle est accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande centrée sur 1640cm^{-1} , relative à la vibration de flexion des liaisons H-O-H de la molécule d'eau [219]. Ces modifications confirment l'incorporation de l'eau dans les produits de la réaction [124] et donc la caractère hydraté de la nouvelle phase,

- une diminution du pic caractéristique de la portlandite (au fur et à mesure que la quantité de verre augmente et quel que soit le rapport W/R) qui confirme sa participation à la formation de la nouvelle phase,
- l'apparition de deux nouveaux pics autour de 1005 et à 936 cm^{-1} . Le premier lié au décalage de la bande principale du verre indiquant la dépolymérisation de son réseau de silice [250,251] et/ou l'incorporation de calcium dans les oligomères qui ensuite polymérisent en chaînes de silicates donnant naissance à un gel de C-S-H (de composition différentes de celle des C-S-H obtenus dans les ciments Portland) et/ou à de petites quantités de N-A-S-H pouvant provenir de la faible quantité d'alumine présente dans le verre [112]. Le second est caractéristique des vibrations d'étirement des liaisons Si-O-Si liées aux chaînes dépolymérisées silicatées (unités tétraédriques SiO_4) dans les C-S-H [124]. Ces deux bandes caractéristiques, se situant dans la région de vibration des liaisons Si-O-Si (étirement asymétrique et/ou symétrique), sont caractéristiques de structures de types C-S-H [219]. Leur hauteur augmente avec l'augmentation de la quantité de verre ajouté, quel que soit le rapport W/R. Ils ont également été identifiés lors de l'activation alcaline de calcaire par une solution de silicate de sodium [165] et/ou dans le cas où du verre est utilisé comme précurseur [112,123,124]. Leur positionnement varie en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, elles se décalent vers des nombres d'ondes de plus en plus faibles. Ce décalage est à attribuer à l'incorporation de calcium dans les C-S-H [112] et/ou de cations Ca^{2+} et Al^{3+} en remplacement des ions Si^{4+} dans les gels de silice [123] et/ou à la présence dans le système d'ions Na^+ [250],
- la disparition du pic à 711 cm^{-1} , caractéristique du filler calcaire, indiquant une consommation supplémentaire de celui-ci avec l'ajout de verre.

La composition du nouveau produit de la réaction (C-S-H incorporant des cations Al^{3+} et Na^+) est relative à une structure de type gel (avec forte capacité d'adsorption d'eau) qui confère une cohésion à la pâte pouvant compenser partiellement les pertes de performances mécaniques. Ceci se traduit par le maintien puis l'augmentation de la résistance en flexion (grâce à l'effet « collant » des produits siliceux) mais également par un maintien global de la résistance en compression, voir une toute légère amélioration (toutefois insuffisante pour compenser la chute du fait de l'ajout de verre broyé). Ceci est approximativement d'autant plus valable que la quantité de verre augmente dans la formulation (compte tenu des forts écarts-types mesurés, Figure 4.4, §IV.1.2).

Synthèse des résultats : Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier le nouveau produit formé, lorsque du verre broyé est ajouté à l'alcali-activation du calcaire, ont permis de démontrer que celle-ci est une phase amorphe hydratée de type gel silicaté incorporant des cations Ca^{2+} , similaire aux gels de C-S-H, mais incorporant aussi des cations Al^{3+} voir Na^+ et que la

portlandite participe à sa formation. Il ne semble pas y avoir de différence dans la nature de la nouvelle phase formée lorsque le rapport W/R varie et lorsque la quantité de verre ajoutée augmente si ce n'est sur la quantité de cette nouvelle phase. L'augmentation de la quantité de cette nouvelle phase (i.e. produits silicatés) permet d'expliquer le comportement mécanique observé : les produits silicatés sont plus efficaces que les produits alcali-activés du calcaire pour la résistance en flexion. L'augmentation du R (avec l'augmentation de la quantité de verre broyé) se traduit par une augmentation de cette résistance. Ils sont cependant moins efficaces que les produits alcali-activés du calcaire en compression mais permettent de maintenir cette résistance au même niveau (26-30% plus faible que le mortier sans verre) avec l'augmentation du R (et de la quantité de verre broyé correspondante).

IV.2.2 Cinétique réactionnelle

Tout comme lors de l'étude de l'activation du calcaire, le suivi de la chaleur d'hydratation a été effectué pendant 14 jours sur des pâtes ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 0,62 (meilleur compromis résistance à la compression-porosité). La Figure 4.15 présente les résultats obtenus pour les deux rapports W/R testés. Quel que soit le rapport W/R l'allure générale des courbes est similaire lorsque du verre est ajouté.

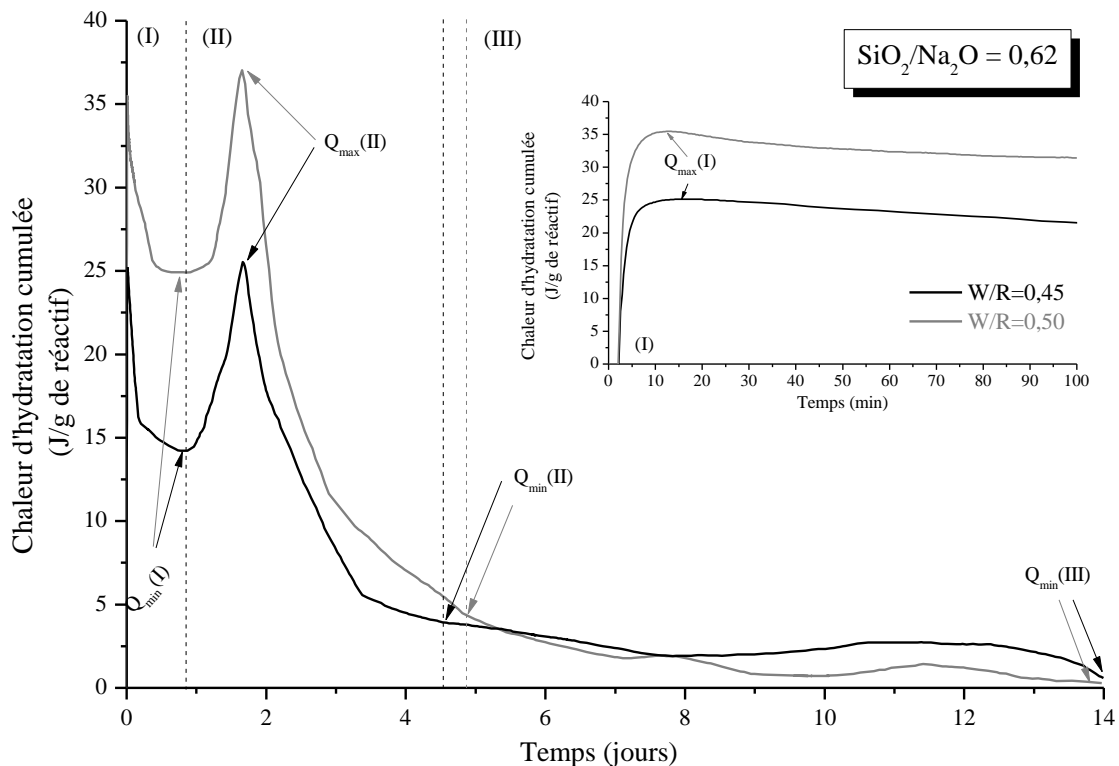


Figure 4.15 : Chaleur d'hydratation obtenue durant 14 jours sur des pâtes avec verre broyé ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,62$) et des W/R=0,45 et 0,50.

Elles présentent trois phases notées (I), (II) et (III), soit une phase supplémentaire par rapport aux formulations sans verre (Figure 3.1, §III.1.1.1). Pour chacune d'entre elles des valeurs

caractéristiques ($Q_{\max}(\text{I})$, $Q_{\min}(\text{I})$, $Q_{\max}(\text{II})$, $Q_{\min}(\text{II})$ et $Q_{\min}(\text{III})$) ont été définies. Elles sont indiquées sur la Figure 4.15 et regroupées dans le Tableau suivant.

		W/R	
		0,45	0,50
(J/g)	$Q_{\max}(\text{I})$	25,14 (16min)	35,47 (13min)
	$Q_{\min}(\text{I})$	14,23 (0,87 jour)	24,90 (0,85 jour)
	$Q_{\max}(\text{II})$	25,38 (1,65 jours)	37,03 (1,65 jours)
	$Q_{\min}(\text{II})$	3,92 (4,5 jours)	4,12 (5 jours)
	$Q_{\min}(\text{III})$	0,60 (14 jours)	0,00 (14 jours)

Tableau 4.5 : Valeurs caractéristiques de la chaleur dégagée (J/g) relatives aux phases (I), (II) et (III) pendant le suivi de la chaleur d'activation des pâtes avec $W/R=0,45$ et $0,50$ et un rapport $SiO_2/Na_2O=0,62$.

Juste après le début de l'enregistrement, la chaleur mesurée augmente moins rapidement et atteint son maximum plus tardivement que dans le cas du calcaire seul : 16 au lieu de 8 minutes et 13 au lieu de 10 minutes pour respectivement les formulations avec un rapport W/R de 0,45 et 0,50. De plus, les valeurs de $Q_{\max}(\text{I})$ sont inférieures à celles mesurées sur des pâtes sans verre (25,14 au lieu de 36,33 J/g et 35,47 au lieu de 37,56 J/g pour respectivement les formulations avec un rapport W/R de 0,45 et 0,50). La chaleur mesurée diminue continuellement et tend à se stabiliser ($Q_{\min}(\text{I})$) entre la première demi-journée et le premier jour et demi de l'essai quel que soit le rapport W/R. L'ajout de verre semble ralentir le processus de dissolution du calcaire, l'effet est plus prononcé dans le cas de formulations avec un rapport $W/R=0,45$. Ce ralentissement dans le processus peut également expliquer l'amélioration de l'ouvrabilité des mortiers avec verre broyé précédemment observée (Figure 4.1, §IV.1.1).

Durant la deuxième phase, un deuxième pic est observable. La chaleur maximale mesurée atteint des niveaux équivalents au premier pic identifié durant la phase (I). Un pic équivalent, mais survenant de manière plus brutale, a été observé dans les systèmes de calcaire alcali-activés par une solution de silicate de sodium [165] (Figure 1.38, §I.4.2). Il était attribué à la formation de natron ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) et/ou de C-S-H peu cristallins. Dans notre système et compte tenu des caractérisations physico-chimiques précédemment réalisées sur les mortiers (§IV.1.2), il est probablement à attribuer à la formation de C-S-H peu cristallins (période ascendante) résultant de la réaction entre le verre et la portlandite (période descendante). Cette phase intervient dans les mêmes délais quel que soit le rapport W/R, cependant les chaleurs mises en jeu ($Q_{\max}(\text{II})$ et $Q_{\min}(\text{II})$) sont plus importantes pour les pâtes avec un rapport $W/R=0,50$. Ce résultat peut s'expliquer par la quantité totale de réactifs ($CaCO_3$, $SiO_{2(\text{verre})}$, $Na_2O_{(\text{NaOH+verre})}$ et $CaO_{(\text{verre})}$) de ces pâtes qui sont supérieures de 6% par rapport à celle des pâtes avec un rapport $W/R=0,45$. Notons également un léger décalage dans le temps (une demi-journée) de la fin de cette phase lorsque le rapport W/R est égal à 0,50, sûrement dû à la présence d'une plus grande quantité d'eau dans cette pâte (17%).

Durant la troisième et dernière phase (III), la chaleur mesurée diminue progressivement jusqu'à atteindre un niveau minimal (Q_{\min} (III)), proche de zéro, à la fin de l'essai quel que soit le rapport W/R. Cette phase peut être attribuée au ralentissement du processus réactionnel global probablement dû à la structuration du matériau (mise en place des différentes liaisons chimiques). Les ions encore éventuellement disponibles ne peuvent plus diffuser et/ou diffusent très lentement et donc la génération d'autres produits de la réaction ralentie puis s'arrête. Au bout de 14 jours, le processus réactionnel global semble être terminé (i.e. chaleurs mesurées très proches et/ou égales à zéro).

Afin d'identifier plus précisément ces processus, des mesures par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) dans le temps, ont été réalisées sur des échantillons de pâte confectionnés avec des rapports W/R de 0,45 et 0,50 et conservés à 20°C dans des flacons hermétiquement fermés. La Figure 4.16 présente les spectres du calcaire et du verre avant contact avec la solution d'activation et ceux obtenus sur les pâtes durant le suivi de la chaleur d'hydratation. Les spectres des pâtes sont différents de celui du calcaire et du verre, quel que soit la région du nombre d'onde. Les changements débutent à partir de l'enregistrement de la calorimétrie semi-adiabatique soit après 1 minute et 35 secondes de mise en contact du filler et de la poudre de verre avec la solution d'hydroxyde de sodium.

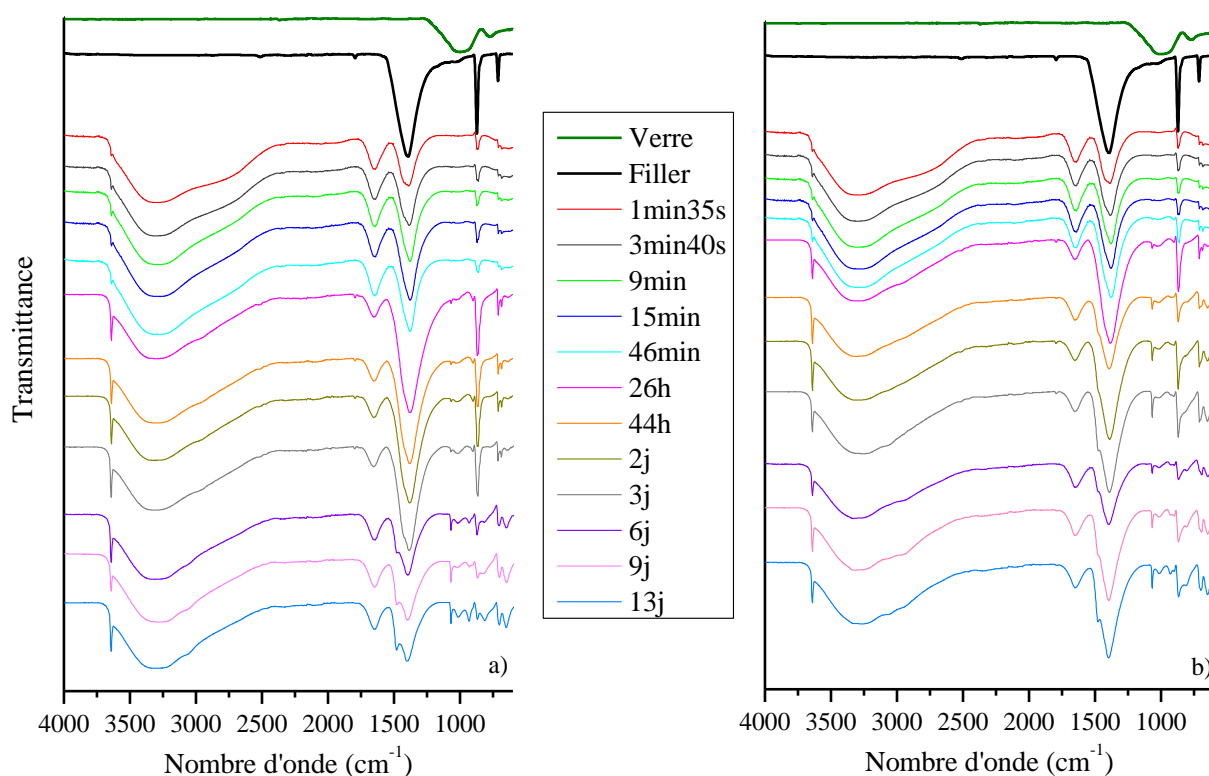


Figure 4.16 : Spectres FTIR du verre, du filler calcaire et des pâtes avec $W/R=0,45$ (a) et $0,50$ (b) et $SiO_2/Na_2O=0,62$ durant l'essai de chaleur d'hydratation.

Dans la région $4000-2000\text{cm}^{-1}$, quel que soit le rapport W/R, un pic (3645cm^{-1}) et une large bande (région $3630-2400\text{cm}^{-1}$) apparaissent dès la mise en contact des précurseurs avec la solution

d'activation (1 minute et 35 secondes) et reste visible jusqu'à la fin des mesures. Ils correspondent respectivement au pic principal de la portlandite [218] et aux vibrations d'étirement de la liaison O-H dans les molécules d'eau ou les groupes hydroxyles [252]. Il est cependant à noter que la hauteur du pic de la portlandite augmente très légèrement au cours du temps (entre 1min35s et 46min) puis fortement jusqu'à 26 heures de suivi. La présence de verre dans la pâte semble ralentir le processus de formation de la portlandite, étroitement lié au processus de dissolution du calcaire (précédemment observé lors du suivi de la chaleur d'hydratation durant la phase (I), Figure 4.13). Au-delà de 26 heures et jusqu'à 13 jours, la hauteur du pic de portlandite continue de varier mais de manière non linéaire (des augmentations mais également des diminutions sont observées) et avec un léger décalage dans le temps en fonction du rapport W/R (plus rapidement pour W/R=0,45). Durant cette période, une possible compétition entre deux phénomènes est à envisager : la formation de portlandite et sa consommation pour la formation de la nouvelle phase. Il est également à noter que la bande des liaisons O-H est plus large et qu'elle ne s'affine pas autant que celle observée dans les pâtes sans verre (Figure 3.3 §III.1.1.2.1), seul l'épaulement situé autour de 2850-2550cm⁻¹ disparaît après 46 minutes. Ceci indique la forte présence de molécules d'eau adsorbée et indique une solide rétention de celles-ci dans les phases en formation [248] lorsque du verre est présent.

Dans la région 2000-1000cm⁻¹, quel que soit le rapport W/R, deux nouveaux pics apparaissent immédiatement et restent présents jusqu'à la fin du suivi. Ce sont les mêmes que ceux observés lors du suivi des pâtes sans verre : un premier autour de 1640cm⁻¹ (vibration ν_2 de l'eau dans la gaylussite) [178,220] et le second à 1068cm⁻¹ (vibration ν_1 de l'ion carbonate dans la pirssonite [178,220,221] et/ou la gaylussite [178,220]). Cependant, le pic à 1640cm⁻¹, du fait de la présence de verre, peut également être attribué à la vibration de flexion des liaisons H-O-H de molécules d'eau [253] pouvant être de l'eau intercalaire dans les gels de C-S-H [219,254]. Dans le cas des pâtes contenant du verre, il est donc difficile de connaître la provenance exacte des molécules d'eau. Il est cependant probable, compte tenu de l'évolution de la chaleur d'hydratation, que durant les 2 premiers jours cette eau soit à attribuer à la gaylussite (comme dans le cas des pâtes sans verres, Figure 3.3, §III.1.1.2.1) puis par la suite à la combinaison gaylussite/nouvelle phase et pour finir seulement à la nouvelle phase. L'apparition du pic à 1068cm⁻¹ est fonction du rapport W/R : pour W/R=0,45 il est très faible durant les 46 premières minutes et seulement visible à partir de 15 minutes pour W/R=0,50. Ceci indique un ralentissement dans l'initiation du processus de formation de la pirssonite et/ou gaylussite. Par contre, au-delà de 46 minutes, il augmente au fur et à mesure démontrant que l'avancement du processus de formation de la pirssonite et/ou gaylussite est bien enclenché. Une bande, autour de 1023cm⁻¹ fait également son apparition, mais seulement à partir de 26 heures de réaction. Cette bande située respectivement à 1023 et 1019cm⁻¹ pour les rapports W/R=0,45 et 0,50 augmente au fur et à mesure

(jusqu'à 2 jours pour W/R=0,45 et 3 jours pour W/R=0,50). Par la suite, elle s'affine et se décale à 1013cm^{-1} tout en continuant d'augmenter. Elle se situe dans la région de vibration des liaisons Si-O-Si dans des structures de types gels de C-S-H [219] et est caractéristique de la formation de la nouvelle phase à partir de 26h de contact entre les précurseurs et la solution d'activation (début de la phase (II) du suivi de la chaleur d'hydratation, Figure 4.13). De plus, des changements sont également visibles dans les deux pics caractéristiques du calcaire de cette région quel que soit le rapport W/R : le plus faible, à 1795cm^{-1} , n'est plus visible dès les premières mesures. Le second, plus important, à 1394cm^{-1} , se décale au cours du temps vers des nombres d'ondes plus faibles (1378 et 1386cm^{-1} , respectivement pour les rapports W/R=0,45 et 0,50). Un épaulement (autour de 1480cm^{-1}) apparaît à partir de 2 jours et sa taille augmente au-delà de 6 jours de réaction. Cet épaulement avait été observé lors du suivi FTIR des pâtes sans verre mais au cours du séchage (Figure 3.8, §III.1.1.2.2). Il avait été identifié comme caractéristique de la vibration de l'ion carbonate ($\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$) de la pirssonite [178,179,220,221]. Cette accélération dans la formation de la molécule de pirssonite est probablement due au dégagement de chaleur, engendré par la présence du verre, entre 1 et 2 jours (phase (II) du suivi de la chaleur d'activation, Figure 4.15) qui doit augmenter la température et permettre la formation de la pirssonite plutôt que celle de la gaylussite. Les changements, dans les pics caractéristiques de la calcite, démontrent une progression dans la réaction de formation de la pirssonite, initialement ralentie du fait de la présence du verre mais par la suite accélérée.

Dans la région $1000-500\text{cm}^{-1}$, quel que soit le rapport W/R, les bandes caractéristiques du verre disparaissent immédiatement, après mise en contact de celui-ci avec la solution d'activation indiquant la dissolution complète de celui-ci. De plus, cinq nouveaux pics font leur apparition à des durées différentes et les deux pics caractéristiques de la calcite sont modifiés. Le premier pic à apparaître (dès 1 minute 35 secondes) est celui situé à 685cm^{-1} (vibration de l'ion carbonate ($\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$) de la gaylussite) [178,179,220,221]. Il reste présent jusqu'à 3 jours tout en changeant de taille (légère augmentation) et de forme dans le cas du rapport W/R=0,50 (devient un épaulement). Au-delà de 6 jours il disparaît quel que soit le rapport W/R indiquant la disparition de la gaylussite dans le système sûrement pour les mêmes raisons que celles précédemment citées, à savoir un échauffement local du fait de la présence de verre favorisant la formation de pirssonite. Le second à 903cm^{-1} (vibration de l'eau de la gaylussite [178,179,220] et/ou de la pirssonite [178,179] et le troisième à 640cm^{-1} (vibration de l'ion carbonate ($\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$) présent dans la gaylussite et/ou la pirssonite [178,179,220,221]) apparaissent simultanément entre 46 minutes et 26 heures. Ces pics restent présents jusqu'à la fin des mesures quel que soit le rapport W/R mais leur hauteur varie : celui à 903cm^{-1} a tendance à diminuer voir à devenir un simple épaulement tandis que celui à 640cm^{-1} a tendance à augmenter voir à fortement augmenter au-delà de 3 jours. Ceci indique également que la

gaylussite disparaît en faveur de la formation de pirssonite. Le quatrième et le cinquième pic, respectivement à 931 et 815cm^{-1} , apparaissent au-delà de 3 jours, quel que soit le rapport W/R. De plus, leur hauteur augmente au fur et à mesure du temps. Ils sont donc à associer à la création de la nouvelle phase (partie endothermique de la phase (III) du suivi de la chaleur d'hydratation) contenant des liaisons Si-O-Si caractéristiques des gels de type C-S-H [123,247] incorporant des cations Ca^{2+} et Al^{3+} . Les modifications sur les pics caractéristiques de la calcite à 872 et 713cm^{-1} se produisent dès 1min 35s quel que soit le rapport W/R. Le pic à 872cm^{-1} se dédouble puis l'épaulement (862cm^{-1}) disparaît au-delà de 46 minutes. Le pic à 713cm^{-1} se décale légèrement vers des nombres d'ondes plus faibles (710cm^{-1}) et diminue jusqu'à 46 minutes, ensuite il présente une forte augmentation à 26 heures et se repositionne à sa place initiale. Entre 44 heures et la fin des mesures, il se décale à nouveau vers des nombres d'ondes plus faibles (autour de 700cm^{-1}) et a tendance à s'élargir au-delà de 6 jours. Ces changements avaient déjà été observés dans le cas des pâtes sans verre (Figure 3.3, §III.1.1.2.1) et se situent dans la région de vibration de l'ion carbonate ($\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$) présent dans la gaylussite et/ou la pirssonite [178,179,220,221]. Ils indiquent donc un réarrangement et/ou une modification dans la molécule de calcite et une progression dans la réaction.

Après 14 jours (durée de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique), des échantillons de pâte ont été caractérisés par analyses thermiques (Figure 4.17) afin d'identifier les phases présentes dans la pâte.

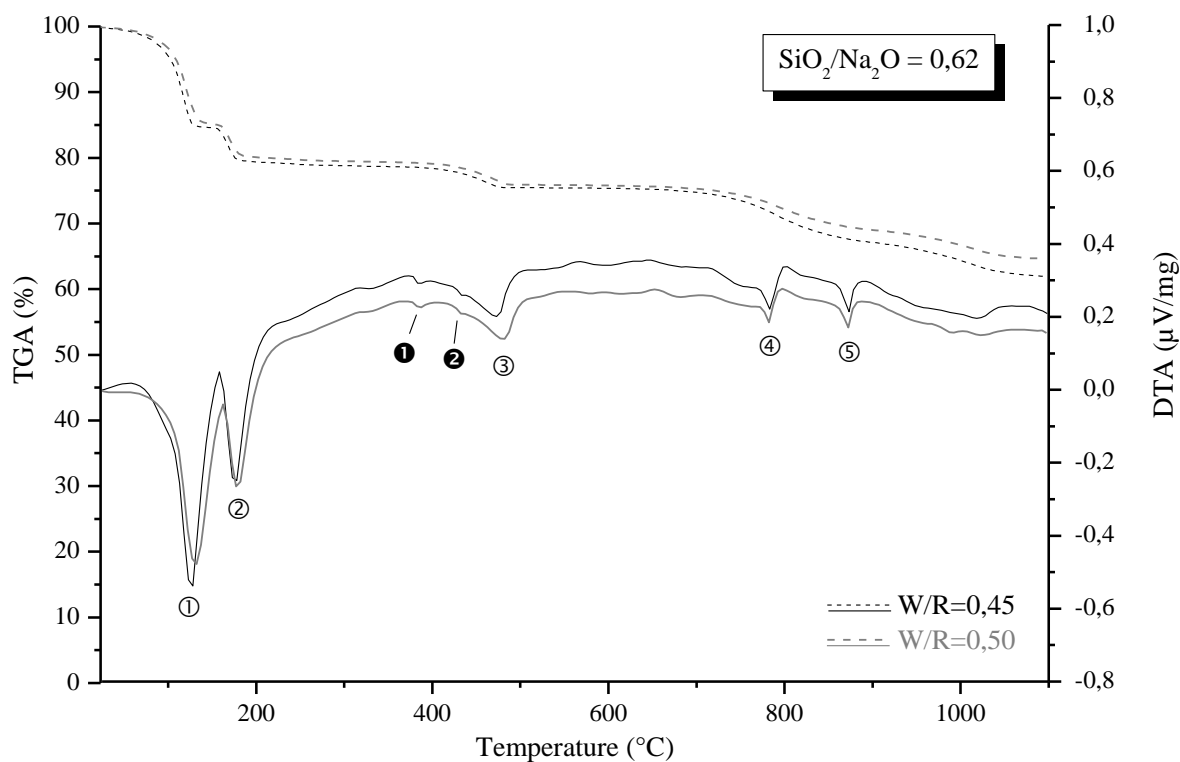


Figure 4.17 : ATG-ATD d'échantillons de pâtes avec verre broyé ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,62$) pour les deux rapports W/R obtenues à 14 jours.

Ces courbes sont similaires à celles obtenues sur des pâtes sans verre après les 14 jours de l'essai de calorimétrie semi-adiabatiques (Figure 3.7, §III.1.1.2.1). Quel que soit le rapport W/R, cinq pics endothermiques avec perte de masse associée (① à ⑤, réaction de dissociation) sont visibles ainsi que deux pics endothermiques sans perte de masse (❶ et ❷, transformation cristallographique). Les pics ❷, ③, ④ et ⑤, situés respectivement à 130, 473-482, 782 et 872°C, sont respectivement attribués à la déshydratation de la pirssonite, de la portlandite et aux décarbonatations de la nyerereite et du filler calcaire et sont en accord avec les données de la littérature [178,189,222]. Les pics ❶ et ❷, respectivement à 385 et 430°C, sont dus à des transformations cristallographiques ($\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$) dans la structure de la nyerereite issue de la précédente décomposition de la pirssonite [178].

Une légère différence est cependant notable : la température d'apparition du premier pic ①. Elle se décale vers des températures légèrement supérieures (respectivement 128 et 132°C pour les pâtes avec un rapport W/R de 0,45 et 0,50 et contenant du verre au lieu de 126 et 127°C pour les pâtes avec un rapport W/R de 0,45 et 0,50 sans verre). Dans le cas des pâtes sans verre (Figure 3.7, §III.1.1.2.1), ce pic était attribué à la déshydratation de la gaylussite. Ce décalage pourrait être attribué à une modification de la nature chimique des produits de la réaction. En effet, lors de la caractérisation physico-chimique des mortiers contenant du verre (§IV.1.2), des gels de C-S-H incorporant des cations Ca^{2+} , Al^{3+} voir Na^{+} étaient présents dans les produits de la réaction d'alcali-activation. Il a été observé que les températures de déshydratation des gels C-S-H sont généralement situées dans des plages de température comprises entre 50 et 200°C [246] voir jusqu'à 300°C pour des gels de C-S-H dans des matériaux contenant des laitiers de haut fourneau [215] ou les gels de type C-A-S-H [255]. Il est possible que l'incorporation des cations Ca^{2+} , Al^{3+} voir Na^{+} dans les gels de type C-S-H, engendre un décalage dans les températures de déshydratation. Les analyses thermiques tendent donc à confirmer la présence des phases identifiées lors du suivi FTIR pendant l'essai de calorimétrie.

Synthèse des résultats : Le processus réactionnel de l'alcali-activation du calcaire en présence de verre broyé se décompose en trois grandes phases. Il est donc proche de celui de la géopolymérisation. La première phase (I) est attribuée à la dissolution de la calcite, à la précipitation de la portlandite, accompagnée d'un début de structuration de liaisons caractéristiques de carbonates de calcium et sodium hydratés (i.e. gaylussite et pirssonite) comme dans le cas des pâtes sans verre, avec cependant un léger ralentissement temporel dû la présence du verre et plus précisément à sa dépolymérisation/dissolution. Ce phénomène participe également à l'amélioration de l'ouvrabilité des mortiers. La cinétique réactionnelle durant cette phase est étroitement liée au rapport W/R de la pâte (i.e. plus rapide dans les pâtes contenant le moins d'eau). Durant la phase (II) la dissolution du calcaire continue, la pirssonite se structure de plus en plus (au détriment de la gaylussite) et de nouvelles liaisons relatives à la formation/structuration de la nouvelle phase (réaction entre les oxydes

du verre dissous et la portlandite) se créent. Celle-ci voit sa quantité augmenter au cours du temps. La présence d'une plus grande quantité d'eau (i.e. pâtes avec un rapport W/R=0,50) entraîne un léger ralentissement dans la cinétique de formation de la nouvelle phase (dilution des espèces ioniques dans le système) mais également un léger allongement dans la durée totale de ce processus réactionnel (mobilité ionique facilitée). Durant la phase (III), le processus réactionnel global ralenti du fait de la structuration des phases (pirssonite, portlandite et phase amorphe hydratée de type gel silicaté incorporant des cations Ca^{2+} , Al^{3+} voir Na^+). La quantité de liquide encore présente dans le système n'est plus suffisante pour assurer une bonne mobilité des espèces ioniques potentiellement encore disponibles. Ce ralentissement est suivi d'un arrêt de la réaction après 14 jours de contact entre les précurseurs et la solution d'activation. A partir de ces résultats, la Figure 4.18 propose un schéma réactionnel pour la réaction d'alcali-activation de composés calcaires et siliceux en présence de soude, incorporant un croquis schématique de différentes structures plausibles de C-S-H [256] et de cristaux de pirssonite en formation [223].

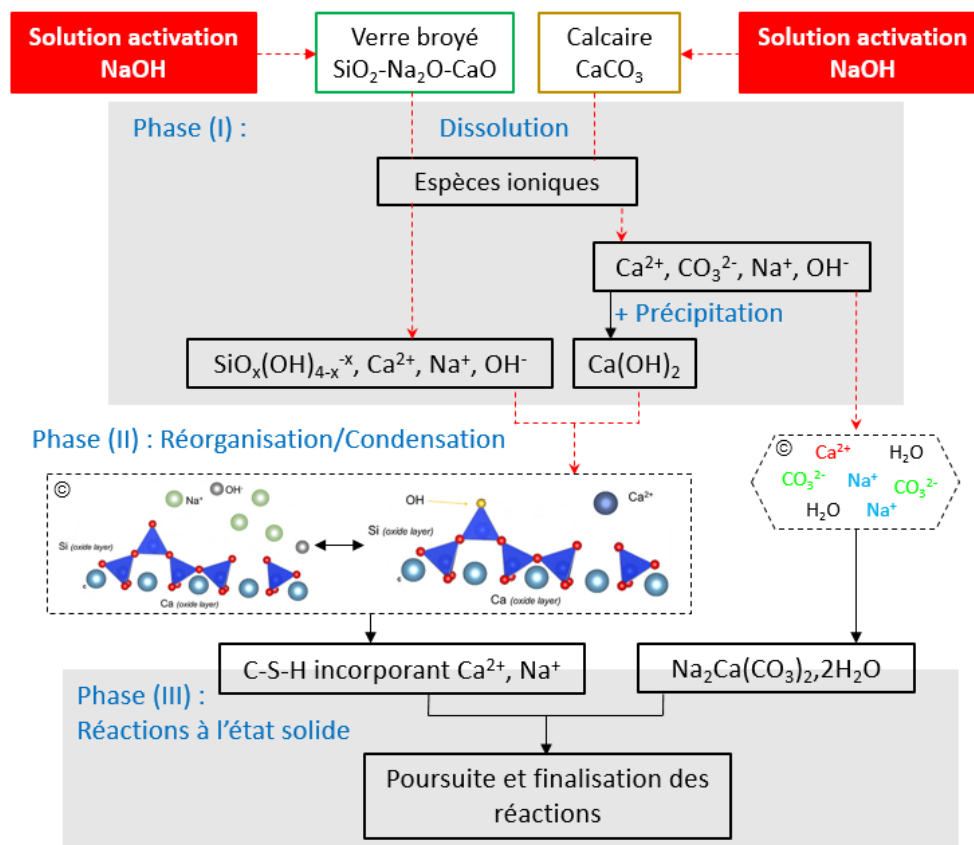


Figure 4.18 : Proposition de schéma réactionnel d'alcali-activation du calcaire et du verre broyé.

Conclusion IV.2 :

A partir des différentes techniques de caractérisation utilisées (analyses thermiques, DRX et FTIR), il a été possible d'affiner l'identification de la nouvelle phase formée lorsque du verre broyé est ajouté au calcaire. Il s'agit d'une phase amorphe, hydratée, de type gel silicaté incorporant des cations Ca^{2+}

(gel C-S-H), mais incorporant aussi des cations Al^{3+} voir Na^+ . Sa nature ne semble pas varier en fonction du rapport W/R mais sa quantité augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de verre broyé. Elle est le fruit de la présence de verre dissous par le NaOH qui réagit avec la portlandite formée (directement suite à la dissolution du calcaire). Du fait de la formation de gels silicatés, le processus réactionnel de l'alcali-activation est modifié : la dissolution du calcaire est ralentie puisque l'hydroxyde de sodium sert également à la dissolution du verre. La structuration de la pirssonite est accélérée puis la nouvelle phase se commence à se former (avec la participation de la portlandite) et se structurer. Avec l'avancement des réactions, la mobilité des ions potentiellement encore disponibles diminue et entraîne la fin du processus réactionnel total au bout de 14 jours. Ce processus s'apparente un processus de type géopolymérisation.

IV.3 Impact sur la durabilité

Nous venons de voir l'influence de l'ajout de verre broyé sur les propriétés à l'état frais (amélioration de l'ouvrabilité) et les propriétés à l'état durci (perte de résistance en compression, diminution de la porosité totale et modification de l'arrangement microstructural et du réseau poreux) des mortiers du fait de la création d'une nouvelle phase (gel de type C-S-H incorporant des cations). Il paraît donc opportun de vérifier si cet ajout et donc la présence de cette phase peut également être bénéfique quant à la durabilité des mortiers. Comme dans les mortiers sans verre, nous avons sélectionné la meilleure formulation, d'un point de vue ouvrabilité/résistance, pour tester sa résistance à l'exposition à des environnements humides. Il s'agit de celle ayant un rapport W/R=0,45 et un rapport $SiO_2/Na_2O=0,62$.

IV.3.1 Suivi massique et dimensionnel durant l'essai de lixiviation

Le mortier optimisé avec verre a donc été soumis à l'essai de lixiviation précédemment mis au point et présenté dans le chapitre précédent (Figure 3.36, §III.4.2). A titre comparatif une formulation équivalente, sans verre, a également été testée (0,45_0). Pour rappel, dans ce chapitre, les mortiers ont suivi la cure 1 (14 jours en sacs étanches suivi de 14 jours de séchage en étuve à 45°C). Les résultats du mortier sans verre ne sont donc pas ceux de la formulation optimisée du chapitre précédent (celle ayant suivi la cure 2). De plus, bien que l'identification de la nouvelle phase formée (en présence de verre) tende à conclure qu'il s'agisse d'un gel de silice incorporant des cations, sa microstructure peut faire penser à des produits de la réaction alcali-silice (ASR). C'est pourquoi un suivi des variations dimensionnelles des échantillons, en plus du suivi des variations a été réalisé durant la phase d'immersion. Il a été effectué selon la norme NF P 15-433 [257] : des mortiers ont été réalisés dans des moules 4×4×16cm percés aux extrémités afin de fixer des plots métalliques

durant la phase de durcissement. La mesure des dimensions des éprouvettes a été effectuée à l'aide d'un bâti métallique muni d'un comparateur et d'une tige étalon (Figure 4.19).



Figure 4.19 : Bâti de mesure des variations dimensionnelles.

Les éprouvettes sont placées entre les deux palpeurs de l'appareil munis de billes, les goujons métalliques venant s'y emboîter et donc assurer un bon positionnement. Le zéro est effectué à l'aide d'une tige étalon métallique de 160 mm de longueur. Ce dispositif permet de mesurer les variations dimensionnelles liées à un retrait ou à un gonflement des éprouvettes en fonction de leurs conditions de conservation. La variation dimensionnelle, exprimée en pourcentage, est calculée avec l'équation suivante :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \quad (4.3)$$

où L_t représente la longueur de l'échantillon à l'instant t exprimée en millimètres et L_0 la longueur de l'échantillon avant le test de lixiviation (soit 28 jours après sa formulation).

La Figure 4.20 regroupe la moyenne des variations massiques et dimensionnelles de trois échantillons de mortier avec et sans verre, respectivement 0.45_0.62 ou $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,62$ et 0.45 ou $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0$, durant la phase d'immersion de l'essai de lixiviation (28 jours). A titre comparatif, des données issues de la littérature [258] pour un mortier de ciment Portland (CEM I 42,5, nommé OCP), ont également été représentées.

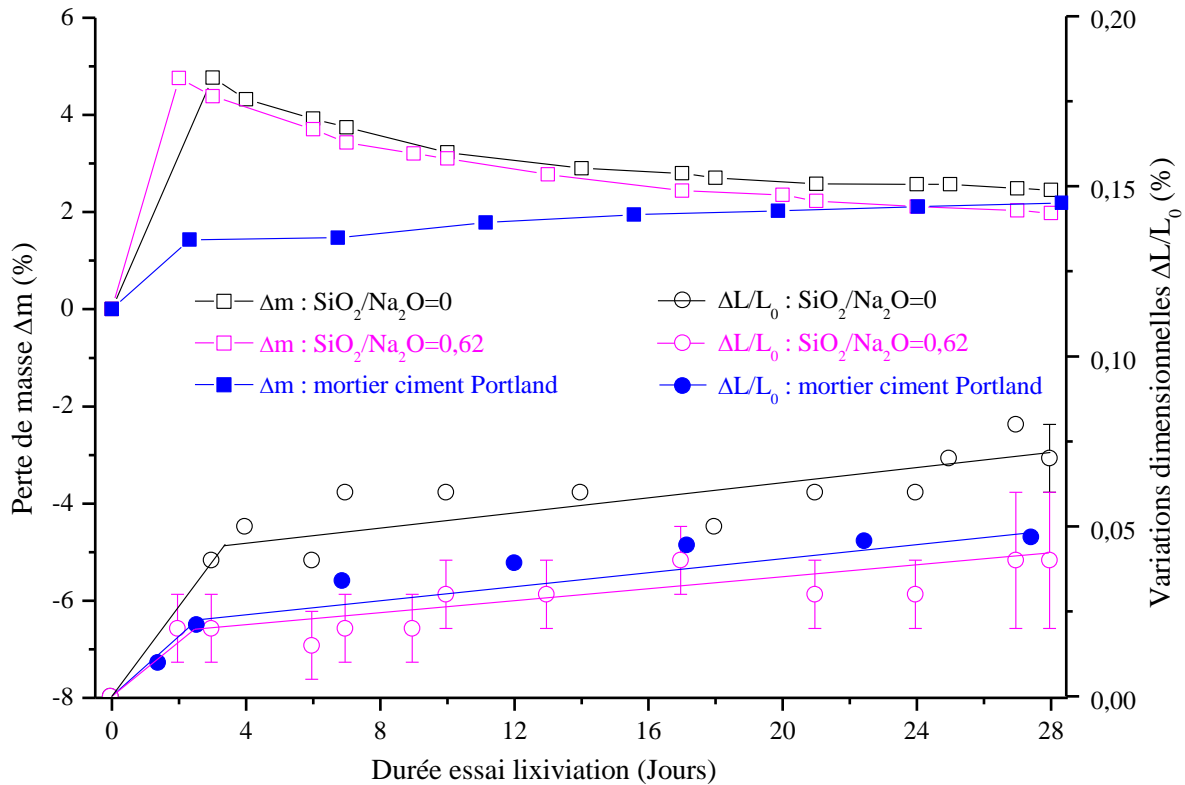


Figure 4.20 : Variations massiques et dimensionnelles des mortiers avec et sans verre durant la phase d'immersion de l'essai de lixiviation, comparativement à des mortiers de ciment Portland (données issues de la littérature [258]).

Les variations massiques des échantillons de mortier avec et sans verre broyé sont similaires sur toute la durée d'immersion de l'essai de lixiviation. Ils absorbent rapidement jusqu'à 4,8% d'eau (3 jours) puis leur prise de masse diminue légèrement pour arriver à environ 2% (25 jours). Le mortier OCP présente, quant à lui, une prise de masse presque linéaire qui atteint également les 2%. La différence de comportement observée, doit être liée, d'une part, à la dissolution des principaux produits de la phase liante des mortiers alcali-activés (pirlsonite et portlandite (solubles dans l'eau, §III.4.2) et des éventuels gels de silice incorporant du sodium (qui peuvent avoir une stabilité hydraulique faible et se dissoudre dans l'eau [259]) et, d'autre part, à la stabilité des produits hydratés des mortiers OCP (liant hydraulique). Le comportement similaire, du point de vue des variations massiques, entre les mortiers avec et sans verre permet de déduire que très probablement les phénomènes de dissolution concernent essentiellement les produits formés par l'activation du calcaire seul. Ceci sera à nouveau discuté dans les paragraphes suivants concernant les caractérisations physico-chimiques des mortiers après essai de lixiviation.

Du point de vue variations dimensionnelles, le comportement de l'ensemble des mortiers est globalement similaire : léger gonflement durant les 3-4 premiers jours de conservation dans l'eau attribuable à l'entrée de l'eau dans les pores [89], suivi d'une augmentation continue, mais dans des proportions moindres, jusqu'à la fin de la phase d'immersion. Les différences entre les mortiers

viennent principalement des valeurs des dimensions mesurées : le premier gonflement observé est plus important dans les mortiers sans verre (0,05%). Lorsque du verre est ajouté à la formulation, il est 2,5 fois moins important (0,02%). A la fin des 28 jours d'immersion, il atteint respectivement 0,07, 0,05% et 0,04% pour les mortiers sans verre, les mortiers hydrauliques (OCP) et les mortiers avec verre. Il semblerait que les dimensions des gonflements mesurées soient à relier à la porosité des différentes formulations (respectivement 18, 15 et 9% pour les mortiers sans verre, les mortiers hydrauliques (OCP) et les mortiers avec verre).

Dans la littérature, les comportements des liants alcali-activés, vis-à-vis de l'expansion sont liées à la teneur en calcium des précurseurs et à la teneur en silicium de l'activateur :

- dans les systèmes à faible teneur en calcium (cendres volantes, verres) voir moyenne (laitiers) activés par des solutions basiques sans silice (NaOH, KOH), des expansions sont observées mais restent moindres que celles observées dans les OCP [89,258,260,261]. Malgré la forte teneur en alcalis dans ce type de liants, il n'y en a pas suffisamment de libres qui pourraient réagir avec les grains de sable [262],
- dans les systèmes à moyenne voire haute teneur en calcium (laitiers) activés par des solutions de silicate de sodium [263] les expansions sont supérieures à celles des OCP et des gels d'ASR ont été observés autour des grains de sable contenant de la silice réactive.

Le mortier alcali-activé contenant du verre est supposé être riche en calcium, silice réactive et alcalins. En présence d'eau, il est donc théoriquement susceptible de présenter des réactions ASR et devrait alors présenter des gonflements supérieurs à ceux observés dans les OCP. Cependant, du fait de la dissolution des produits de la réaction riche en calcium (i.e. pirssonite et portlandite) lors de l'immersion dans l'eau, un des éléments nécessaires à l'occurrence d'ASR n'est plus suffisamment présent et les expansions mesurées restent inférieures voire similaires à celles des OCP. Le mortier alcali-activé ne contenant pas de verre est très riche en calcium mais il ne contient pas de silice réactive, il n'est donc pas susceptible de présenter des réactions ASR. Or son gonflement est le plus important parmi les mortiers comparés. Ceci pourrait s'expliquer par la captation d'eau de plus en plus importante au fur et à mesure de l'immersion du fait de la place laissée par la dissolution de la pirssonite et de la portlandite.

Parallèlement, le pH des solutions d'immersion a été mesuré (Figure 4.21). Il augmente très rapidement quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ utilisé dans les formulations des mortiers alcali-activés. Il passe, après seulement 1 jour d'immersion, respectivement de 8,25 à 13,32 pour les mortiers contenant du verre et de 8,25 à 13,54 pour ceux sans verre.

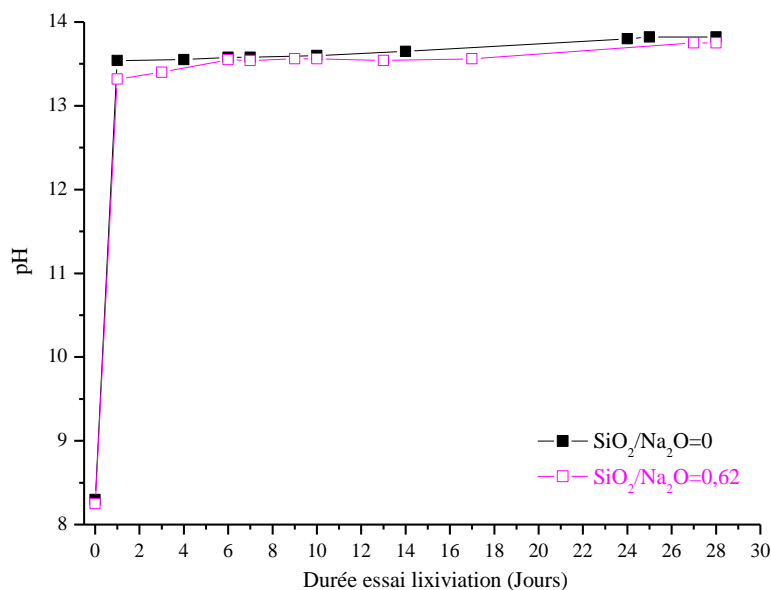


Figure 4.21 : Variation du pH de l'eau de conservation au cours de la phase d'immersion de l'essai de lixiviation.

Au-delà d'un jour, les pH des solutions tendent à se stabiliser entre respectivement 13,32-13,75 et 13,54-13,82 pour les solutions contenant des échantillons de mortiers avec et sans verre. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées dans la littérature que ce soit dans le cas de mortiers OCP (pH entre 11,5 et 12,6 [264]) ou de matériaux alcali-activés au sens large (pH entre 11,4 et 12,4 [88,265–267]). L'utilisation d'eau du robinet à la place d'eau déionisée implique un pH initial plus important pouvant expliquer nos valeurs de pH systématiquement supérieures à celles issues de la littérature. L'augmentation de pH, au cours de la phase d'immersion de l'essai de lixiviation, est à attribuer à la libération d'alcalins qui est très rapide sur les premières heures mais qui se stabilise par la suite du fait de l'allongement des trajets des processus de diffusion des ions pour pouvoir être lixiviés [88] et/ou de la saturation du milieu (pour rappel l'eau n'a pas été changée au cours des 28 jours d'immersion des échantillons). Du fait de la dissolution de la pirssonite et de la portlandite dans l'eau, il est plus probable que la deuxième hypothèse soit celle à retenir.

Synthèse des résultats : Le suivi des variations massiques et dimensionnelles des échantillons ainsi que le suivi du pH des solutions d'immersion durant l'essai de lixiviation ont montré que la dissolution des phases carbonatées (pirssonite et portlandite) n'est pas empêchée ni même ralentie lorsque du verre est ajouté à la formulation et ce malgré la présence de la nouvelle phase. Cependant sa présence limite le gonflement des mortiers qui sont alors similaires à ceux obtenus dans des matériaux cimentaires.

IV.3.2 Propriétés physiques après lixiviation

Après la phase d'immersion dans l'eau, les échantillons de mortier sont à nouveau séchés à 45°C pendant 14 jours pour pouvoir être caractérisés à l'état durci (résistances mécaniques, porosité totale

et arrangement microstructural) et ainsi estimer l'impact de l'ajout de verre. La Figure 4.22 présente les résistances mécaniques en flexion et en compression des mortiers avec et sans verre après l'essai de lixiviation mais également, à titre comparatif, celles obtenues avant lixiviation.

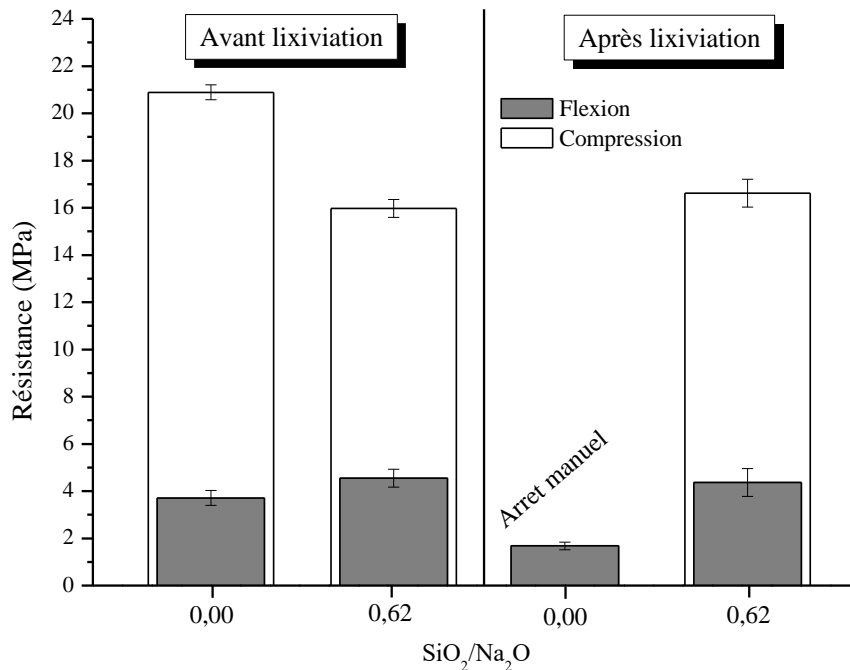


Figure 4.22 : Résistances mécaniques des mortiers avec et sans verres, avant et après essai de lixiviation.

Les échantillons de mortier sans verre ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0$), après avoir subi l'essai de lixiviation, perdent environ la moitié de leur résistance en flexion et la totalité de leur résistance en compression. Par contre, ceux contenant du verre ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,62$), présentent des résistances similaires avant et après essai de lixiviation, compte-tenu des écarts types mesurés. Bien que la présence de la nouvelle phase silicatée n'empêche/ne limite pas la dissolution de la pirssonite et de la portlandite, elle permet de maintenir les capacités liantes de la pâte. Ceci permet également de penser qu'elle présente une stabilité hydraulique satisfaisante et qu'elle ne doit donc pas être un simple gel de silice incorporant du sodium comme pouvait le laisser penser les variations massiques durant la phase d'immersion (Figure 4.20).

Afin de s'en assurer, des observations microstructurales ont été entreprises. La Figure 4.23 présente des micrographies obtenues sur des mortiers formulés avec ou sans verre.

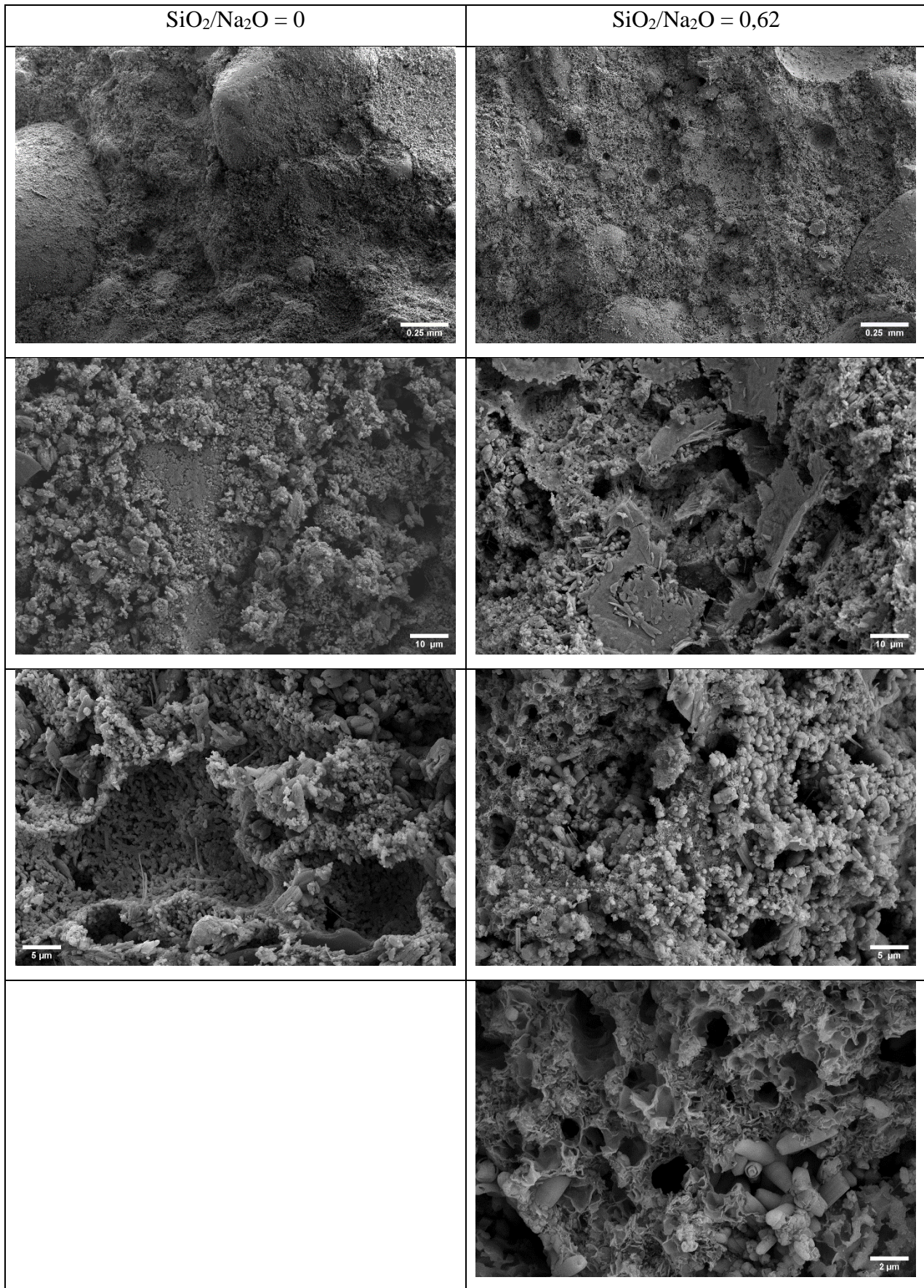


Figure 4.23 : Observations MEB de surfaces de fractures des mortiers avec et sans verre, après essai de lixiviation.

La microstructure des mortiers, après lixiviation, à très faible grandissement et quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, met en évidence les différents constituants des mortiers : des grains de sable arrondis, la pâte restante et de la porosité (première ligne de la Figure 4.23). A cette échelle, la pâte semble plus compacte (moins de gros pores visibles) mais plus pulvérulente que celle des mortiers non lixiviés, notamment dans le mortier sans verre (Figure 3.17, §III.2.1). De plus, les grains de sable ne semblent pas présenter de modifications microstructurales, bien que le pH de la solution d'immersion soit devenu très basique, indiquant ainsi l'absence de réactions ASR pendant l'essai de lixiviation. Dans la pâte, les microstructures préalablement identifiées, dans les échantillons non lixiviés (respectivement Figure 4.6, §IV.1.3 et Figure 3.17, §III.2.1 pour les mortiers avec et sans verre), présentent des modifications :

- dans le cas des mortiers sans verre, en fonction de la zone d'observation (première colonne, lignes 2 et 3 de la Figure 4.23), il est possible d'apercevoir des résidus de cristaux de pirssonite (ligne 2) fortement endommagés et entourés de zones grénées (synonyme choisi pour éviter la confusion entre les zones granuleuses observées avant l'essai de lixiviation), fortement poreuses et donc la microstructure est différente des zones granuleuses identifiées comme étant de la calcite ayant peu ou pas réagi. Dans d'autres zones observées (ligne 3), les structures granuleuses peuvent être retrouvées, elles sont fortement poreuses. Des aiguilles et des plaques sont également distinguables. Il s'agit probablement de résidus de cristaux de pirssonite et/ou portlandite dissous voir de nouveaux produits formés au cours de l'essai de lixiviation. Compte tenu de la taille de ces objets, il n'a pas été possible de réaliser des analyses EDX ponctuelles précises nous permettant d'identifier les éléments chimiques les constituant. Ces observations permettent cependant d'expliquer la chute des résistances mécaniques de ce type de mortier lixivié puisque la microstructure est maintenant totalement décousue (absence de cohésion observable entre les phases encore présentes), la porosité semble également être devenue majoritaire dans la pâte. Celle-ci ne présente donc plus de capacités liantes permettant de maintenir une résistance en compression minimale,
- dans le cas des mortiers avec verre, en fonction de la zone d'observation (deuxième colonne, lignes 2 et 3 de la Figure précédente), il est également possible d'apercevoir des résidus de cristaux de pirssonite (ligne 2), plus nombreux et plus fins. Leur dissolution semble donc être moins prononcée que ceux observés dans les mortiers sans verre. Ils sont entourés de zones grénées, fortement poreuses et de nouvelles microstructures (aiguilles et bâtonnets semblant provenir de l'enroulage de feuillets sur eux-mêmes). Dans d'autres zones observées (ligne 3), les microstructures en nid d'abeille sont visibles, elles sont également entourées de nombreuses porosités, de zones granuleuses et de nouvelles microstructures (toujours des aiguilles et des bâtonnets semblant provenir de l'enroulage de feuillets sur eux-mêmes).

Lorsque les observations sont réalisées au plus près de la structure en nid d'abeille (i.e. phase silicatée), il est possible de se rendre compte que cette structure a été légèrement modifiée au cours de l'essai de lixiviation. Elle est devenue moins pelucheuse, possiblement plus poreuse (du fait de l'augmentation de la taille des pores visibles en son sein). Cependant elle semble toujours aussi bien connectée avec les autres éléments restant dans la pâte. Dans ce cas aussi, compte tenu de la taille des nouvelles microstructures observées, il n'a pas été possible de réaliser des analyses EDX ponctuelles précises nous permettant d'identifier les éléments chimiques les constituant. Ces observations permettent cependant d'expliquer le maintien des résistances mécaniques de ce type de mortier lixivié puisque la microstructure est toujours cohésive par endroits (du fait de la présence de la phase silicatée obtenue via l'ajout de verre lors de la formulation des mortiers) bien que la porosité semble également avoir augmentée (en volume global mais pas forcément en taille de pores). Les capacités liantes des mortiers avec verre, après essai de lixiviation, sont donc principalement maintenues grâce à la présence de la nouvelle phase.

Les observations microstructurales confirment la non dissolution de la phase silicatée formée lorsque du verre broyé est ajouté à la formulation. Les variations massiques précédemment mesurées, quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, sont donc intrinsèquement liées aux seules dissolutions de la pirssonite et de la portlandite dont les quantités sont très proches que le mortier contienne ou non du verre. La faible modification de la microstructure de la phase silicatée permet de confirmer l'absence de réaction d'ASR, de gonflements et donc d'éventuelles fissurations macroscopique (Figure 4.24).



Figure 4.24 : Aspect des échantillons de mortiers après essai de lixiviation (immersion et séchage) : gauche formulation sans verre, droite formulation avec verre.

Les observations microstructurales mettent également en évidence l'augmentation de la porosité des mortiers.

La Figure 4.25 présente les porosités totales ainsi que les masses volumiques des mortiers avec et sans verre après essai de lixiviation. Les données obtenues avant l'essai de lixiviation sont également représentées à titre comparatif. En confirmation des mesures massiques et des observations

microstructurales, la porosité totale des mortiers augmente après l'essai de lixiviation quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ du fait de la dissolution des phases carbonatées et de la portlandite.

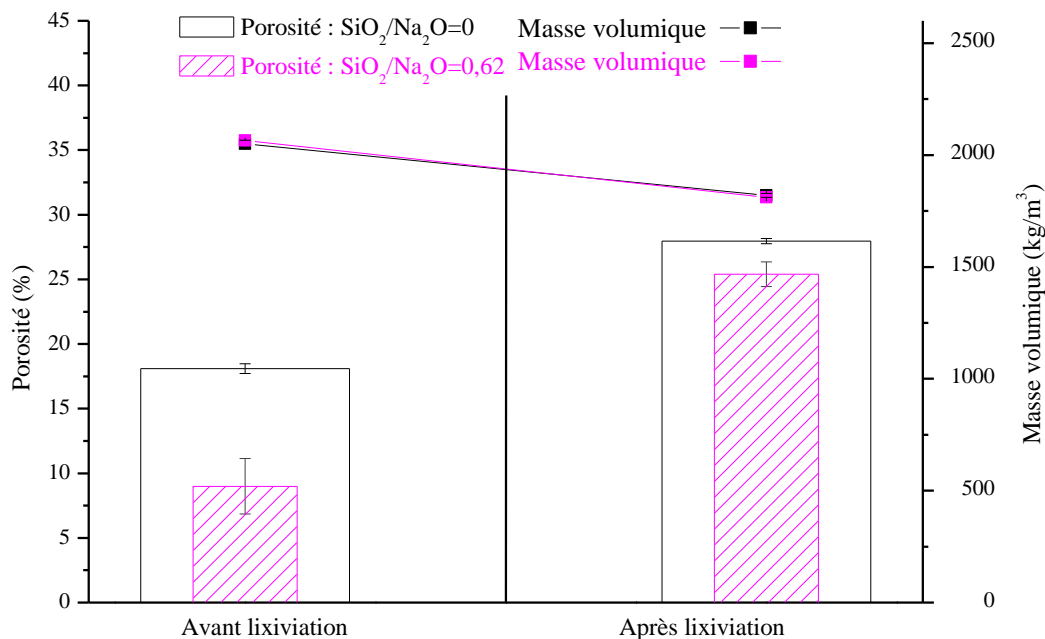


Figure 4.25 : Porosité totale et masse volumique des mortiers avec et sans verres, avant et après essai de lixiviation.

La formulation 0,45_0,62 atteint après lixiviation une porosité 2,8 fois plus élevée que sa valeur initiale alors que la formulation 0,45_0 atteint une porosité seulement 1,5 fois plus élevée que sa valeur initiale. Cette différence peut s'expliquer par la présence de nombreux très petits pores, dans la phase silicatée, non accessibles lors des mesures avant l'essai de lixiviation et rendues plus facilement accessibles une fois les phases carbonatées dissoutes. La masse volumique diminue également après l'essai de lixiviation dans des proportions similaires (11-12%) quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Cette similitude des mortiers avec et sans verre broyé confirme le fait que seules la pirssonite et de la portlandite sont dissoutes durant l'essai de lixiviation et pas la phase silicatée formée par le verre broyé. La phase silicatée, même si sa microstructure semble légèrement modifiée (possibilité de modification de composition chimique), n'est pas significativement dégradée et conservent donc sa densité initiale.

Synthèse des résultats : L'essai de lixiviation engendre la perte totale des propriétés mécaniques des mortiers sans verre (0,45_0) alors que celle des mortiers contenant du verre (0,45_0,62) est maintenue. Ce comportement est principalement dû à la nature des produits de l'alcali-activation : les produits carbonatés, tels que la pirssonite et la portlandite étant solubles dans l'eau, ils génèrent une augmentation de la porosité intrinsèque du mortier, une diminution de sa densité et donc une décohésion de la pâte responsable de la perte des capacités liantes. En revanche, les produits silicatés, formés lors de l'ajout de verre broyé à la formulation, sont peu ou pas solubles. Leur présence permet

de maintenir une cohésion dans le mortier et donc de conserver les capacités liantes de la pâte, bien que la porosité et la masse volumique diminuent suite à l'essai de lixiviation.

IV.3.3 Identification des produits après lixiviation

L'identification des produits restants après l'essai de lixiviation n'a pas pu être envisagée via des mesures ponctuelles d'EDX sur les microstructures observées, c'est pourquoi des analyses thermiques et des acquisitions de spectres FTIR ont été réalisées sur des échantillons réduits en poudre.

La Figure 4.26 présente les courbes d'analyses thermiques moyennes obtenues sur trois échantillons de mortier pour chaque formulation testée (0,45_0 et 0,45_0,62). Les courbes d'ATG-ATD des mortiers sans verre sont similaires à celles présentées dans le chapitre précédent (Figure 3.39, §III.4.2) et confirment la disparition de la pirssonite et de la portlandite durant l'essai de lixiviation. Celles des mortiers contenant du verre présentent deux pics endothermiques associés à des pertes de masses, respectivement situés à 177 et 790°C ainsi que le pic caractéristique de la transformation allotropique du quartz situé à 567°C.

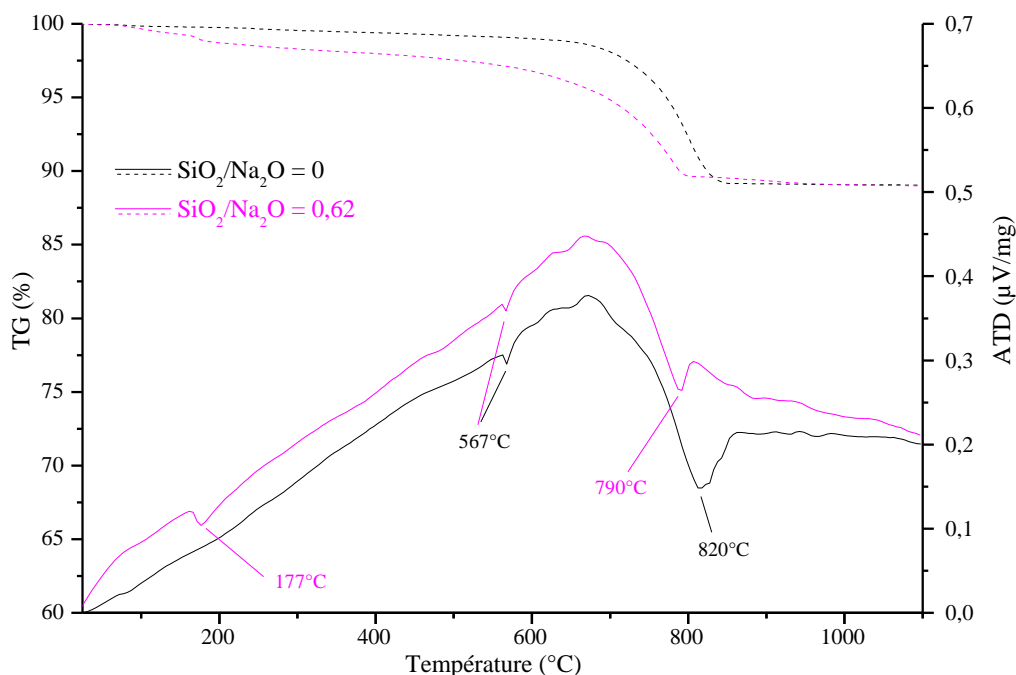


Figure 4.26 : Courbes d'ATG-ATD de mortiers avec et sans verre, après essai de lixiviation (courbe en pointillés : ATG et courbe en trait plein : ATD).

Les pics caractéristiques de la présence de nyerereite, sous-produit de la déshydratation de la pirssonite et de la portlandite (situés respectivement à 385°C à 432°C) ont disparus, confirmant la dissolution de la pirssonite et de la portlandite. Le pic caractéristique de la déshydratation de la phase silicatée (Figures 4.17 §IV.2.1), initialement situé entre 108-113°C, s'est décalé vers des températures plus élevées (177°C) et celui caractéristique de la calcite, initialement présent au-dessus de 800°C,

s'est décalé vers des températures moins élevées (790°C). Ces modifications dans les températures de déshydratation/décarbonatation pourraient s'expliquer par une éventuelle modification dans la structuration/composition chimique de la phase silicatée et/ou la formation de nouveaux produits suite à l'essai de lixiviation. Cette hypothèse est envisageable compte tenu des observations microstructurales. C'est pour cela que des spectres FTIR ont également été réalisés sur les échantillons de mortier lixivié.

La Figure 4.27 présente les résultats obtenus. A titre comparatif, les spectres obtenus sur des échantillons avant les essais de lixiviation sont à nouveau présentés. Les spectres FTIR des échantillons de mortier, réalisés avant et après lixiviation, quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, présentent des bandes caractéristiques du sable normalisé (1164, 1091, 796, 778 cm^{-1}). Ce résultat était attendu et corrobore la présence du pic de la transformation allotropique du quartz identifié lors des analyses thermiques.

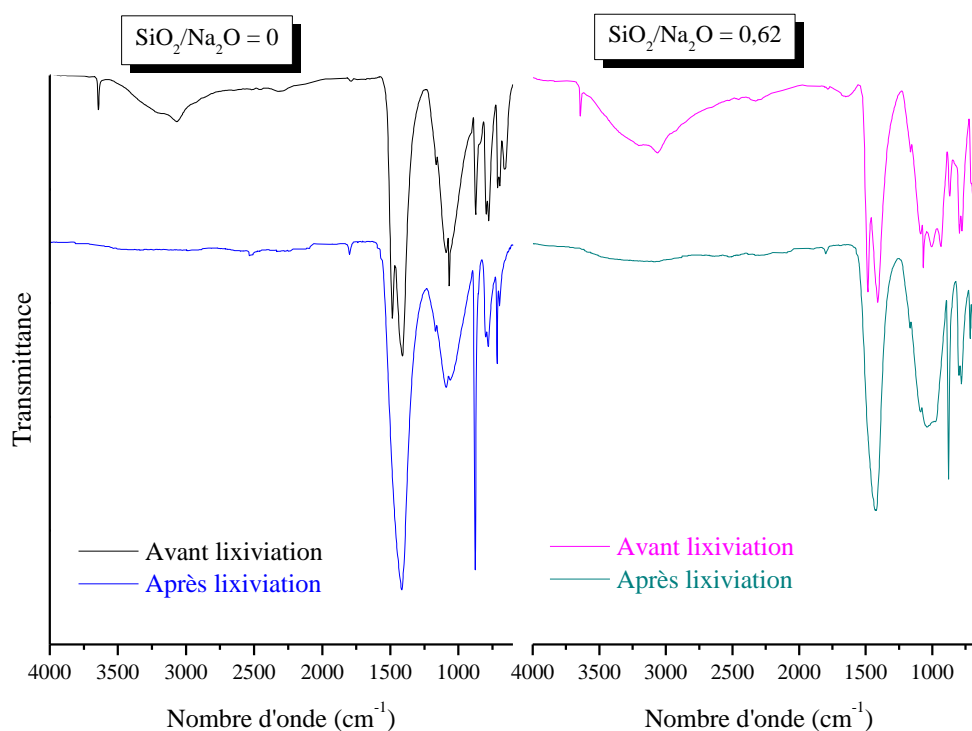


Figure 4.27 : Spectre FTIR moyenné obtenu sur trois échantillons de mortiers avec et sans verre, avant et après essai de lixiviation.

Dans les mortiers ne contenant pas de verre, la bande caractéristique de la portlandite (3465 cm^{-1} [218]) disparaît après l'essai de lixiviation confirmant une fois de plus la dissolution de celle-ci. De plus, la large bande, dans la région 3500-3000 cm^{-1} , relative à la vibration de la liaison O-H dans les molécules d'eau ou les groupement hydroxyles [219] a également disparu. Cette disparition peut être liée à la disparition des produits hydratés (faiblement liés) tels que la pirssonite. Celle-ci est également confirmée par la modification de ses différentes bandes caractéristiques :

- réassemblage du double pic à 1481-1408 cm^{-1} en un pic centré à 1411 cm^{-1} ,

- disparition de plusieurs pics : à 661, à 836 et aussi à 1068cm^{-1} , ce dernier étant remplacé par une bosse toujours visible qui peut être attribuée à l'un des pics caractéristiques du sable (Figure 3.11, §III.1.2.1)),
- diminution du pic à 695cm^{-1} .

Par contre, plusieurs bandes caractéristiques du calcaire (1795 , 872 et 712cm^{-1}) sont toujours présentes. Leur hauteur augmente et devient plus importante après l'essai de lixiviation qu'avant. L'ensemble de ces modifications, dans les spectres FTIR obtenus, confirme la disparition de la pirssonite et de la portlandite et la présence de calcaire résiduel mais initialement partiellement réagit (visible microscopiquement et identifiés au cours des essais d'analyses thermiques).

Dans les échantillons de mortier formulés avec du verre, les observations précédemment faites sur le mortier sans verre restent toujours valables. Il est également à noter que le pic à 1640cm^{-1} , caractéristique de l'incorporation d'eau dans la phase silicatée disparaît totalement mais les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si dans les structures de type C-S-H (situés autour de 1005 et à 936cm^{-1}) sont toujours présents mais modifiés. Ils ne sont plus autant distinguables (i.e. assemblage de ces deux pics). Ces modifications dans les spectres FTIR indiquent donc une modification de la structuration/composition chimique de la phase silicatée précédemment observée microstructurellement ainsi que sur les analyses thermiques. En effet, différentes études sur le comportement thermique de gels de C-S-H provenant de différents matériaux [84,144,268,269] ont montré que la déshydratation de ces phases se produit dans une gamme de température qui peut être comprise entre 25 et 300°C . La perte de masse associée est continue sur la plage de température [270,271] et est relative à l'évaporation de l'eau dans les pores et la capillarité en plus de la déshydratation propre des C-S-H.

Synthèse des résultats : Après l'essai de lixiviation, la disparition de la pirssonite et de la portlandite sont confirmées quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Le mortier sans verre broyé n'est alors plus composé que du sable normalisé et de calcaire résiduel. Lorsque du verre est ajouté à la formulation, une phase silicatée est toujours présente mais elle semble avoir été modifiée microstructurellement et chimiquement par l'essai de lixiviation. A ce stade, il n'a pas été possible, avec les techniques disponibles au laboratoire L2MGC et à la fédération I-Mat, d'identifier les modifications subies et/ou de déterminer sa nature chimique.

Conclusion IV.3 :

L'étude de la durabilité des mortiers alcali-activés incorporant du verre a été déterminée par la mise en œuvre d'un essai de lixiviation comportant une phase d'immersion dans l'eau (28 jours) suivie d'une phase de séchage à 45°C (14 jours). Durant cet essai, les produits de l'activation du calcaire (pirssonite et portlandite) se dissolvent et cette dissolution n'est pas empêchée ni même ralentie

lorsque du verre broyé est ajouté à la formulation. La présence de la nouvelle phase silicatée hydratée limite cependant le gonflement des mortiers sans pour autant limiter la basification du milieu humide environnant. La dissolution des produits de l'activation du calcaire entraîne une augmentation de la porosité des mortiers, une diminution de leur densité et donc une perte de résistance mécanique (i.e. perte des capacités liantes de la pâte) en l'absence de la phase silicatée. Par contre, lorsque du verre est ajouté, la présence de la phase silicatée hydratée, même si elle est modifiée durant l'essai de lixiviation, permet de maintenir la cohésion de la pâte et donc de conserver ses capacités liantes bien que la porosité totale augmente et que la masse volumique des mortiers diminue.

CONCLUSION CHAPITRE IV

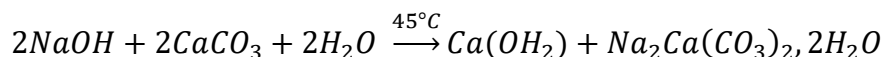
L'ajout de composé siliceux (verre broyé) modifie l'activation alcaline du calcaire à différents niveaux : propriétés des mortiers à l'état frais et durci, produits de la réaction, cinétique réactionnelle et comportement vis-à-vis de l'exposition à l'eau. L'ajout de verre broyé dans les formulations permet d'améliorer l'ouvrabilité du fait de l'augmentation des quantités d'eau pour maintenir des rapports W/R constants et probablement d'un meilleur arrangement spatial des particules de la pâte. La réaction d'activation du calcaire en présence de verre broyé forme, en plus de la pirssonite et de la portlandite une nouvelle phase. Il s'agit d'une phase amorphe, hydratée, de type gel silicaté incorporant des cations Ca^{2+} (gel C-S-H), mais incorporant aussi de cations Na^+ voir Al^{3+} . Son caractère gélique entraîne une adsorption (fixation) d'eau supplémentaire dans la pâte, affectant l'évaporation de l'eau libre pendant le séchage à 45°C. Sa nature ne semble pas varier en fonction du rapport W/R mais sa quantité augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de verre broyé. Elle est le fruit de la dissolution par le NaOH du verre broyé qui réagit avec la portlandite (formée directement suite à la dissolution du calcaire). Sa microstructure est microporeuse, en nid d'abeille. Elle se développe entre les cristaux de pirssonite et de calcite restante, bouchant ainsi une partie des vides (diminution de la porosité totale) mais générant par la même occasion de nouvelles microporosités dans la pâte. Ceci entraîne des changements dans le comportement mécanique des mortiers (i.e. une légère amélioration de la résistance en flexion et une diminution globale de la résistance en compression) ainsi qu'une diminution et un affinement de la porosité. L'effet de l'addition de verre est plus prononcé lorsque $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 0,62$. Il est cependant nécessaire de trouver un compromis entre la quantité de verre et la quantité d'eau pour que l'arrangement microstructural soit optimal et permette d'obtenir le meilleur comportement mécanique possible tout en diminuant le plus possible la porosité totale. En effet, lorsque $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,35$ l'impact de l'ajout de verre est globalement négatif car la dose de verre introduite est trop faible pour que la quantité de nouvelle phase permette d'améliorer la cohésion de la pâte. Lorsque $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,82$, l'impact de l'ajout de verre peut également être plutôt négatif du fait de la possible dissolution locale des phases carbonatées qui génère une hétérogénéité (cohésion dégradée) dans la pâte. Afin de respecter tous ces critères, la meilleure formulation semble être la formulation 0,45_0,62. De plus, la formation de la nouvelle phase (i.e. gels silicatés) entraîne une modification du processus réactionnel (passage d'un processus de type matériaux alcali-activés à géopolymérisation) de l'alcali-activation : la dissolution du calcaire est ralentie puisque l'hydroxyde de sodium sert également à la dissolution du verre mais la structuration de la pirssonite est accélérée. Ensuite, la nouvelle phase se forme (avec la participation de la portlandite) et se structure. Avec l'avancement des réactions, la mobilité des ions

potentiellement encore disponibles diminue et entraîne la fin du processus réactionnel total au bout de 14 jours. L'étude de la durabilité, déterminée par la mise en œuvre d'un essai de lixiviation, des mortiers alcali-activés incorporant du verre confirment la dissolution des phases carbonatées (pirssonite et portlandite) malgré la présence de la phase silicatée. Par contre, sa présence permet de maintenir une certaine cohésion, de conserver les capacités liantes de la pâte et donc de maintenir les résistances mécaniques ainsi que de limiter le gonflement des mortiers sans pour autant restreindre l'augmentation de la porosité totale et la basification du milieu humide environnant.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux ont été menés dans le but d'étudier de nouveaux liants issus de l'activation de filler calcaire, dont l'impact environnemental est faible, additionnés ou non de composés siliceux, issus du recyclage du verre, par l'hydroxyde de sodium dont l'impact environnemental ne dépasse pas celui d'un ciment Portland. Plus particulièrement, l'étude expérimentale des mortiers nous a permis d'identifier les processus réactionnels mis en jeu, la nature des produits formés et les paramètres influant, dans l'objectif de mettre au point un nouveau matériau de construction présentant un impact environnemental réduit et des performances physico-mécaniques satisfaisantes.

Dans les systèmes contenant seulement du calcaire, le processus réactionnel est similaire à celui observé dans la plupart des matériaux alcali-activés (MAA) dont la teneur en CaCO_3 est moindre : la calcite se dissout au contact de l'hydroxyde de sodium, de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) précipite et les premières structures de doubles carbonates tels que la pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$) et gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$) se forment (phase I). S'en suit une condensation/polycondensation de leurs liaisons caractéristiques (phase II). Une étape de séchage, à 45°C , permettant l'élimination de l'eau résiduelle est cependant nécessaire pour finaliser la cristallisation et transformer la gaylussite en pirssonite. Le processus peut être décrit par l'équation chimique suivante :



Les produits formés, portlandite et pirssonite, ont été identifiées grâce à différentes techniques physico-chimiques (DRX, FTIR, MEB-EDX, ATG-ATD) et ont pu être quantifiées via une méthodologie mise au point, basée sur le suivi des pertes de masses durant la cure et les courbes d'ATG-ATD qui s'est avérée être fiable et reproductible. Les pâtes durcies ont une composition massique dépendante du rapport eau/réactif (W/R) initial. Pour les rapports W/R de 0,45 et 0,50 la quantité relative de pirssonite/portlandite/calcite restante sont dans un rapport de 3,5/1,1/1 et de 8/2,5/1. Une modélisation thermodynamique (logiciel GEMS), pouvant prédire la composition en hydrates des mortiers de calcaire alcali-activés en fonction de différents paramètres, a alors pu être entreprise et a confirmé la pertinence des paramètres de formulation retenus pour cette étude ($[\text{NaOH}] = 13 \text{ mol.L}^{-1}$, W/R=0,45 et 0,50). Elle a également montré la nécessité de formuler des mortiers dans lesquels la calcite est en excès afin de limiter la basification de la solution interstitielle. Expérimentalement, il a été montré que l'optimisation des performances physico-mécaniques était obtenue en réduisant la quantité d'eau de la formulation (W/R minimal), en confectionnant les mortiers dans une température ambiante supérieure ou égale à 23°C et en séchant les échantillons à une température suffisante (i.e. 45°C) et ce dès leur démoulage (i.e. 3 jours). Dans ces conditions, les résistances en compression peuvent atteindre 26MPa à 28 jours du fait de l'augmentation des quantités d'hydrates formés et de l'optimisation de l'arrangement microstructural permettant une

bonne cohésion entre les différentes phases présentes et une porosité totale diminuée. Avec ces paramètres de formulation, l'impact environnemental du mortier de calcaire alcali-activé est réduit par rapport à ceux obtenus pour des mortiers de calcaire alcali-activé avec des solutions de silicate de sodium, des mortiers de plâtre et des mortiers cimentaires (respectivement entre 64-72%, 28-55% et 0-41%). La durabilité de ces mortiers, lors d'une exposition à l'eau, évaluée par un essai de lixiviation, n'est cependant pas satisfaisante. Du fait de la dissolution des produits de la réaction d'alcali-activation (i.e. pirssonite et portlandite), les mortiers de calcaire alcali-activé optimisés, perdent leurs propriétés mécaniques et larguent une forte basicité au milieu environnant. A ce stade, il n'est possible d'envisager l'utilisation des mortiers de calcaire alcali-activé optimisés qu'à des applications en intérieur, protégés des intempéries.

L'addition de verre broyé (composé siliceux), a alors été envisagée pour palier à la faible résistance à l'eau du système avec calcaire seul. Cet ajout modifie l'activation alcaline du calcaire à différents niveaux tels que les produits de la réaction, la cinétique réactionnelle et, consécutivement, les propriétés des mortiers à l'état frais et durci ainsi que le comportement vis-à-vis de l'exposition à l'eau. Les principales modifications apportées par la présence du verre broyé sont les suivantes :

- la réaction, en plus de la pirssonite et de la portlandite, forme une phase amorphe, hydratée, de type gel silicaté incorporant des cations Ca^{2+} (gel C-S-H), mais incorporant également des cations Na^+ voir Al^{3+} . Elle provient de la dissolution par le NaOH du verre broyé qui réagit avec la portlandite (formée directement suite à la dissolution du calcaire). La formation de ce gel entraîne la fixation d'une quantité d'eau supplémentaire dans la pâte. Sa nature reste similaire quel que soit le rapport W/R mais sa quantité augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de verre broyé. Sa microstructure est microporeuse, en nid d'abeille et se développe entre les cristaux de pirssonite et de calcite restante, remplissant ainsi une partie des vides (diminution de la porosité totale) mais générant par la même occasion une nouvelle microporosité dans la pâte (affinement),
- le processus réactionnel passe d'un processus de type matériau alcali-activé à une géopolymérisation : la dissolution du calcaire est ralentie puisque l'hydroxyde de sodium sert également à la dissolution du verre mais la structuration de la pirssonite est accélérée. Ensuite, la nouvelle phase se forme (avec la participation de la portlandite) et se structure. Avec l'avancement des réactions, la mobilité des ions potentiellement encore disponibles diminue et entraîne la fin du processus réactionnel total au bout de 14 jours,
- l'ouvrabilité des formulations est améliorée du fait de l'augmentation des quantités d'eau pour maintenir des rapports W/R constants et probablement d'un meilleur arrangement spatial des particules de la pâte,

- la résistance en compression des mortiers est globalement diminuée en fonction de la quantité de verre broyé ajoutée, mais la résistance en flexion est légèrement améliorée. De plus, la porosité des mortiers est plus faible et la taille des pores diminue par rapport à des mortiers ne contenant pas de verre. Lorsque la quantité de verre n'est pas suffisante ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,35$) ou, même, lorsqu'elle est trop importante ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,82$), la cohésion de la pâte n'est pas améliorée et peut même être dégradée, respectivement par manque de phase ou par dissolution locale des phases carbonatées créant des hétérogénéités. L'effet de l'addition de verre est plus prononcé lorsque $0,62 \leq \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 0,82$. Il est cependant nécessaire de trouver un compromis entre la quantité de verre et la quantité d'eau pour que l'arrangement microstructural soit optimal et permette d'obtenir le meilleur comportement mécanique possible tout en diminuant la porosité totale,
- lors de l'essai de lixiviation, la présence de la phase silicatée permet de maintenir une certaine cohésion, de conserver les capacités liantes de la pâte bien que les phases carbonatées (pirssonite et portlandite) se dissolvent. Les résistances mécaniques sont ainsi maintenues et le gonflement du mortier est limité sans pour autant restreindre l'augmentation de la porosité totale et la basification du milieu humide environnant.

En ce qui concerne les perspectives, cette étude pourrait être approfondie selon plusieurs axes afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de l'activation alcaline de composés calcaires et siliceux et de pouvoir proposer un liant optimisé, en termes de composition, de mise en œuvre et dont les propriétés seraient satisfaisantes pour une utilisation comme matériau de construction à faible impact environnemental. L'utilisation d'un suivi calorimétrique isotherme, pour les deux types de systèmes étudiés au cours de ces travaux, pourrait permettre de confirmer les résultats obtenus en calorimétrie semi-adiabatique. Un axe à développer serait la modification de la mise en œuvre de ces nouveaux liants. L'extrusion ou l'impression 3D sur lit de particules pourraient être des axes intéressants car ils permettraient d'éviter le contact des opérateurs avec la solution de soude fortement basique, limitant ainsi les risques professionnels, mais également d'utiliser des solutions d'activation encore plus concentrées (jusqu'à 50%_{wt} soit 19M) qui devraient conduire à l'amélioration des propriétés mécaniques mais également de modifier sa température (utilisation de tuyaux calorifugés) augmentant ainsi sa fluidité.

Dans les liants contenant du verre, il serait pertinent de poursuivre les investigations sur l'identification précise de la phase silicatée qui se forme par RMN du silicium et/ou par spéciation chimique (ligne PUMA du Synchrotron). Une étude complémentaire sur les paramètres de cure serait également la bienvenue afin de pouvoir réduire la durée de séchage à 45°C et éventuellement améliorer les propriétés mécaniques de ce type de liant. Un autre axe à développer serait la

modification de la solution d'activation soit en termes de composition soit en termes de mise en œuvre. Il est probable qu'un mélange de NaOH-KOH puisse permettre une amélioration de la dissolution du verre [88]. Il faudra cependant rester vigilant sur les quantités de potasse introduites (en substitution du NaOH) car des essais préliminaires sur du calcaire seul et non présentés dans ce manuscrit, ont mis en évidence la non réactivité du calcaire avec le KOH seul imposant des taux de substitution à ne pas dépasser (15%) pour limiter les pertes de résistances mécaniques. La préparation de la solution d'activation pourrait également être modifiée, en fonction de la composition de la solution :

- introduction du verre broyé dans une solution de NaOH jusqu'à dissolution, puis utilisation de cette solution basique, silicatée pour l'activation du calcaire,
- dissolution du verre broyé dans une solution de KOH puis ajout d'une solution de NaOH et utilisation de la solution finale (contenant le KOH, le verre dissout et le NaOH) pour l'activation du calcaire.

Pour les deux types de systèmes étudiés, il serait également pertinent de tester d'autres types de matières premières, principalement des déchets dont la composition chimique peut présenter des variabilités mais qui permettraient d'encore diminuer l'impact environnemental : des déchets de l'industrie agroalimentaire (coquilles d'œuf et/ou de crustacés) et des déchets de carrières marbre ou de taille de pierre décoratives pour les composés à haute teneur en carbonate de calcium mais également des déchets de verre provenant directement d'une filière de recyclage. Une analyse environnementale plus poussée (ACV) pourrait également être envisagée. Pour terminer, il est bien entendu évident que l'étude de la durabilité doit être approfondie avec la réalisation d'essais de lixiviation normalisés, l'analyse des lixiviats mais également complétée par l'examen d'autres paramètres de durabilité, comme par exemple les attaques chimiques, le gel-dégel, la résistance au feu et le risque d'alcali-réaction des granulats.

Références bibliographiques

- [1] Nations Unies. Accord de Paris. 21^{ème} Conférence Des Parties 2015.
- [2] Purvis B, Mao Y, Robinson D. Three pillars of sustainability: in search of conceptual origins. *Sustain Sci* 2019;14:681–95. <https://doi.org/10.1007/s11625-018-0627-5>.
- [3] Ministère de la Transition Ecologique. DataLab, Chiffres clés de l'énergie. 2021.
- [4] République Française notre environnement. L'extraction de matières minérales en France n.d. <https://www.notre-environnement.gouv.fr/rapport-sur-l-etat-de-l-environnement/themes-ree/pressions-exercees-par-les-modes-de-production-et-de-consommation/prelevements-de-ressources-naturelles/utilisation-des-ressources-naturelles-en-france/article/l-extr>.
- [5] FFB. Le cycle de vie d'un bâtiment 2015. <https://www.batirpouurlaplanete.fr/chiffres-cycle-de-vie-batiment-infographie-environnement-recyclage-dechets/>.
- [6] ADEME. Documentation Base Carbone - Bilan GES Bâtiments n.d. <https://base-empreinte.ademe.fr/>.
- [7] Haeusler L, Talpin J, Hestin M. Déchets chiffres-clés. L'essentiel 2021. ADEME Edit. 2022.
- [8] Haeusler L, Berthoin G. Déchets chiffres-clés. Edition 2015. ADEME Edit. 2015.
- [9] Xiao J, Li W, Fan Y, Huang X. An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996-2011). *Constr Build Mater* 2012;31:364–83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.074>.
- [10] Behera M, Bhattacharyya SK, Minocha AK, Deoliya R, Maiti S. Recycled aggregate from C&D waste & its use in concrete - A breakthrough towards sustainability in construction sector: A review. *Constr Build Mater* 2014;68:501–16. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.003>.
- [11] de Brito J, Agrela F. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*. Series in. Woodhead Publishing; 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01898-0>.
- [12] Remond S, Mechling JM, Trauchessec R, Garcia-Diaz E, Lavaud R, Cazacliu B. Characterization of recycled concrete aggregate. *Concr. Recycl. Res. Pract.*, Taylor and Francis Group; 2019, p. 28 pages. <https://doi.org/10.1201/9781351052825>.
- [13] Pacheco-Torgal F, Ding Y, Colangelo F, Tuladhar R, Koutamanis A. *Advances in Construction and Demolition Waste Recycling Management, Processing and Environmental Assessment*. Series in. Woodhead Publishing; 2020. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-05197-X>.
- [14] Santos S, da Silva PR, de Brito J. Self-compacting concrete with recycled aggregates – A literature review. *J Build Eng* 2019;22:349–71. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.001>.
- [15] Chen W, Jin R, Xu Y, Wanatowski D, Li B, Yan L, et al. Adopting recycled aggregates as sustainable construction materials: A review of the scientific literature. *Constr Build Mater* 2019;218:483–96. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.130>.
- [16] Mistri A, Bhattacharyya SK, Dhama N, Mukherjee A, Barai S V. A review on different treatment methods for enhancing the properties of recycled aggregates for sustainable construction materials. *Constr Build Mater* 2020;233:117894. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117894>.
- [17] Le HB, Bui QB. Recycled aggregate concretes – A state-of-the-art from the microstructure to the structural performance. *Constr Build Mater* 2020;257:119522. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119522>.
- [18] Nedeljković M, Visser J, Šavija B, Valcke S, Schlangen E. Use of fine recycled concrete

- aggregates in concrete: A critical review. *J Build Eng* 2021;38:102196. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102196>.
- [19] Fernandes B, Carré H, Mindeguia JC, Perlot C, La Borderie C. Effect of elevated temperatures on concrete made with recycled concrete aggregates - An overview. *J Build Eng* 2021;44:103235. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103235>.
- [20] Kim J. Influence of quality of recycled aggregates on the mechanical properties of recycled aggregate concretes: An overview. *Constr Build Mater* 2022;328:127071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127071>.
- [21] Pacheco-Torgal F, Tam VWY, Labrincha JA, Ding Y, de Brito J. Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste. Series in. Woodhead Publishing; 2013.
- [22] Larrard F, Colina H. Le béton recyclé. Ouvrages S. Ifsttar; 2018.
- [23] Comment recycler le béton dans le béton, Recommandations du projet national RECYBETON. Publications IREX; n.d.
- [24] Le Thierry S, Jacquemot F, Rougeau P. Ressources minérales pour les liants des bétons décarbonés : disponibilité, perspectives d'évolution et innovations. 2022.
- [25] Habert G, Roussel N. Study of two concrete mix-design strategies to reach carbon mitigation objectives. *Cem Concr Compos* 2009;31:397–402. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.001>.
- [26] Scrivener KL, John VM, Gartner EM. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cem Concr Res* 2018;114:2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [27] Cyr M, Lawrence P, Ringot E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cem Concr Res* 2006;36:264–77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001>.
- [28] Neville AM. Properties of Concrete. 5th Editio. Pearson; 2011.
- [29] NF EN 196-1 Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques 2016.
- [30] Syndicat Français de l'Industrie Cimentière. L'essentiel INFOCIMENT 2021 2022.
- [31] Éléments de connaissance et de compréhension pour maîtriser l'empreinte carbone des bâtiments et des ouvrages de génie civil en béton. Mines Carrières N° 295 - Rev La Société l'industrie Minérale 2021.
- [32] Base de données DIOGEN n.d. <http://www.diogen.fr/>.
- [33] Dhandapani Y, Santhanam M, Kaladharan G, Ramanathan S. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. *Cem Concr Res* 2021;143:106396. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106396>.
- [34] Bouasker M, Mounanga P, Turcry P, Loukili A, Khelidj A. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. *Cem Concr Compos* 2008;30:13–22. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.06.004>.
- [35] Briki Y, Zajac M, Haha M Ben, Scrivener K. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age. *Cem Concr Res* 2021;147:106515. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106515>.

- [36] John VM, Damineli BL, Quattrone M, Pileggi RG. Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential. *Cem Concr Res* 2018;114:65–78. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>.
- [37] Çetin C, Erdoğan ST, Tokyay M. Effect of particle size and slag content on the early hydration of interground blended cements. *Cem Concr Compos* 2016;67:39–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.001>.
- [38] Castellano CC, Bonavetti VL, Donza HA, Irassar EF. The effect of w/b and temperature on the hydration and strength of blastfurnace slag cements. *Constr Build Mater* 2016;111:679–88. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.001>.
- [39] Gokce A, Beyaz C, Ozkan H. Influence of fines content on durability of slag cement concrete produced with limestone sand. *Constr Build Mater* 2016;111:419–28. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.139>.
- [40] Lee KM, Lee HK, Lee SH, Kim GY. Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace slag. *Cem Concr Res* 2006;36:1279–85. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.01.005>.
- [41] Mo KH, Alengaram UJ, Jumaat MZ, Lee SC, Goh WI, Yuen CW. Recycling of seashell waste in concrete: A review. *Constr Build Mater* 2018;162:751–64. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.009>.
- [42] Wang J, Liu E, Li L. Characterization on the recycling of waste seashells with Portland cement towards sustainable cementitious materials. *J Clean Prod* 2019;220:235–52. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.122>.
- [43] Bamigboye GO, Nworgu AT, Odetoyan AO, Kareem M, Enabulele DO, Bassey DE. Sustainable use of seashells as binder in concrete production: Prospect and challenges. *J Build Eng* 2021;34:101864. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101864>.
- [44] Shui Z, Xuan D, Chen W, Yu R, Zhang R. Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Constr Build Mater* 2009;23:531–7. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.016>.
- [45] Florea MVA, Brouwers HJH. Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use. *Cem Concr Res* 2013;52:11–21. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.05.005>.
- [46] Florea MVA, Ning Z, Brouwers HJH. Activation of liberated concrete fines and their application in mortars. *Constr Build Mater* 2014;50:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.012>.
- [47] Nelfia LO. Incorporation de fines issues de granulats recyclés dans la fabrication de nouveaux liants hydrauliques. Université de La Rochelle, 2015.
- [48] Bordy A, Younsi A, Aggoun S, Fiorio B. Cement substitution by a recycled cement paste fine: Role of the residual anhydrous clinker. *Constr Build Mater* 2017;132:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.080>.
- [49] Bouarroudj MEK, Rémond S, Bulteel D, Potier G, Michel F, Zhao Z, et al. Use of grinded hardened cement pastes as mineral addition for mortars. *J Build Eng* 2021;34:101863. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101863>.
- [50] Alsaif A. Utilization of ceramic waste as partially cement substitute – A review. *Constr Build Mater* 2021;300:124009. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124009>.

- [51] Chang Z, Long G, Zhou JL, Ma C. Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review. *Resour Conserv Recycl* 2020;154:104606. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104606>.
- [52] Amar M, Benzerzour M, Kleib J, Abriak NE. From dredged sediment to supplementary cementitious material: characterization, treatment, and reuse. *Int J Sediment Res* 2021;36:92–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2020.06.002>.
- [53] Crocetti P, González-Camejo J, Li K, Foglia A, Eusebi AL, Fatone F. An overview of operations and processes for circular management of dredged sediments. *Waste Manag* 2022;146:20–35. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.040>.
- [54] Mo KH, Alengaram UJ, Jumaat MZ, Yap SP, Lee SC. Green concrete partially comprised of farming waste residues: A review. *J Clean Prod* 2016;117:122–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.022>.
- [55] Luhar S, Cheng TW, Luhar I. Incorporation of natural waste from agricultural and aquacultural farming as supplementary materials with green concrete: A review. *Compos Part B Eng* 2019;175:107076. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107076>.
- [56] Chinnu SN, Minnu SN, Bahurudeen A, Senthilkumar R. Reuse of industrial and agricultural by-products as pozzolan and aggregates in lightweight concrete. *Constr Build Mater* 2021;302:124172. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124172>.
- [57] Federico LM, Chidiac SE. Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete - Critical review of treatment methods. *Cem Concr Compos* 2009;31:606–10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001>.
- [58] Ling TC, Poon CS, Wong HW. Management and recycling of waste glass in concrete products: Current situations in Hong Kong. *Resour Conserv Recycl* 2013;70:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.10.006>.
- [59] Rashad AM. Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement. *Constr Build Mater* 2014;72:340–57. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.092>.
- [60] Jani Y, Hogland W. Waste glass in the production of cement and concrete - A review. *J Environ Chem Eng* 2014;2:1767–75. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.016>.
- [61] Mohajerani A, Vajna J, Cheung THH, Kurmus H, Arulrajah A, Horpibulsuk S. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review. *Constr Build Mater* 2017;156:443–67. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005>.
- [62] Guo P, Meng W, Nassif H, Gou H, Bao Y. New perspectives on recycling waste glass in manufacturing concrete for sustainable civil infrastructure. *Constr Build Mater* 2020;257:119579. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119579>.
- [63] Harrison E, Berenjian A, Seifan M. Recycling of waste glass as aggregate in cement-based materials. *Environ Sci Ecotechnology* 2020;4:100064. <https://doi.org/10.1016/j.esse.2020.100064>.
- [64] Dong W, Li W, Tao Z. A comprehensive review on performance of cementitious and geopolymeric concretes with recycled waste glass as powder, sand or cullet. *Resour Conserv Recycl* 2021;172:105664. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105664>.
- [65] Yang S, Lu JX, Poon CS. Recycling of waste glass in cement mortars: Mechanical properties under high temperature loading. *Resour Conserv Recycl* 2021;174:105831. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105831>.

- [66] Hamada H, Alattar A, Tayeh B, Yahaya F, Thomas B. Effect of recycled waste glass on the properties of high-performance concrete: A critical review. *Case Stud Constr Mater* 2022;17:e01149. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01149>.
- [67] Idir R, Cyr M, Tagnit-Hamou A. Use of fine glass as ASR inhibitor in glass aggregate mortars. *Constr Build Mater* 2010;24:1309–12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030>.
- [68] Köhl H. *Zementchemie*. Berlin, Germany. Verlag Tech 1930;III.
- [69] Purdon AO. The action of alkalis on blast furnace slag. *J Soc Chem Ind* 1940;59:191–202.
- [70] Glukhovskiy VD. *Soil silicate-based products and structures*. Gosstroizdat Publ Kiev, URSS 1957.
- [71] Davidovits J. *Materiaux minéraux expansés à base de silico-aluminates de type K-poly(sialate) et/ou (Na, K)-Poly(sialatesiloxo)*. 81 17543, 1981.
- [72] Palomo A, Krivenko P, Garcia-Lodeiro I, Kavalerova E, Maltseva O, Fernández-Jiménez A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Mater Construcción* 2014;64:e022. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>.
- [73] Davidovits J. *Geopolymer Chemistry & Application*. 4th editio. Institut Géopolymère; 2015.
- [74] Shi C, Krivenko P V., Roy D. *Alkali-activated cements and concretes*. Abingdon a. Taylor & Francis; 2006.
- [75] Provis JL, Van Deventer JSJ. *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited; 2009.
- [76] Provis JL, Van Deventer JSJ. *Alkali activated Materials. State of the art. Report. RILEM TC 2*. Springer; 2014.
- [77] Provis JL, Van Deventer JSJ. *Geopolymers and other alkali-activated materials*. *Lea's Chem. Cem. Concr*. 5th ed., Elsevier Ltd.; 2019, p. 779–805. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00016-2>.
- [78] Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J, Jalali S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Constr Build Mater* 2008;22:1305–14. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>.
- [79] Luukkonen T, Abdollahnejad Z, Yliniemi J, Kinnunen P, Illikainen M. One-part alkali-activated materials: A review. *Cem Concr Res* 2018;103:21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.
- [80] Provis JL. Alkali-activated materials. *Cem Concr Res* 2018;114:40–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.
- [81] Tang Z, Li W, Hu Y, Zhou JL, Tam VWY. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). *Constr Build Mater* 2019;200:474–89. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.157>.
- [82] Xu H, Van Deventer JSJ. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cem Concr Res* 2002;32:1705–16. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00859-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00859-1).
- [83] El Hafid K, Hajjaji M, El Hafid H. Influence of NaOH concentration on microstructure and properties of cured alkali-activated calcined clay. *J Build Eng* 2017;11:158–65. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2017.04.012>.

- [84] Martínez-Lopez R, Ivan Escalante-García J. Alkali activated composite binders of waste silica soda lime glass and blast furnace slag: Strength as a function of the composition. *Constr Build Mater* 2016;119:119–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.064>.
- [85] Ramagiri KK, Kar A. Effect of high-temperature on the microstructure of alkali-activated binder. *Mater Today Proc* 2020;28:1123–9. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.093>.
- [86] Bernal SA, Provis JL, Walkley B, San Nicolas R, Gehman JD, Brice DG, et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cem Concr Res* 2013;53:127–44. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>.
- [87] Ahmari S, Ren X, Toufigh V, Zhang L. Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash. *Constr Build Mater* 2012;35:718–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.044>.
- [88] Cyr M, Idir R, Poinot T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *J Mater Sci* 2012;47:2782–97. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>.
- [89] Idir R, Cyr M, Pavoine A. Investigations on the durability of alkali-activated recycled glass. *Constr Build Mater* 2020;236:117477. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117477>.
- [90] Payá J, Borrachero M V., Monzó J, Soriano L, Tashima MM. A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement. *Mater Lett* 2012;74:223–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.132>.
- [91] Fernández-Jiménez A, Monzó M, Vicent M, Barba A, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;108:41–9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.024>.
- [92] Chaipanich A, Wianglor K, Piyaworapaiboon M, Sinthupinyo S. Thermogravimetric analysis and microstructure of alkali-activated metakaolin cement pastes. *J Therm Anal Calorim* 2019;138:1965–70. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08592-z>.
- [93] Pouhet R, Cyr M, Bucher R. Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer. *Constr Build Mater* 2019;201:421–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201>.
- [94] Rakhimova NR, Rakhimov RZ, Morozov VP, Gaifullin AR, Potapova LI, Gubaidullina AM, et al. Marl-based geopolymers incorporated with limestone: A feasibility study. *J Non Cryst Solids* 2018;492:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.015>.
- [95] Bernal SA, Rodríguez ED, Mejía de Gutiérrez R, Provis JL. Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. *J Of Sustainable Cem Mater* 2012;1:138–51. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.747235>.
- [96] Deb PS, Nath P, Sarker PK. The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Mater Des* 2014;62:32–9. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.001>.
- [97] Hardjito D, Wallah SE, Sumajouw DM, Vijaya Rangan B. Fly ash based geopolymer concrete. *Aust J Struct Eng* 2006;6:1–10. <https://doi.org/10.1080/13287982.2005.11464946>.
- [98] Burciaga-Díaz O, Escalante-García JI. Structure, mechanisms of reaction, and strength of an alkali-activated blast-furnace slag. *Am Ceram Soc* 2013;96:3939–48. <https://doi.org/10.1111/jace.12620>.

- [99] Van Deventer JSJ, Provis JL, Duxson P, Brice DG. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste and Biomass Valorization* 2010;1:145–55. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9>.
- [100] Fernández-Jiménez A, Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 2003;82:2259–65. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7).
- [101] Torres-Carrasco M, Puertas F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. *J Clean Prod* 2015;90:397–408. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.074>.
- [102] Leong HY, Ong DEL, Sanjayan JG, Nazari A. The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer. *Constr Build Mater* 2016;106:500–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.141>.
- [103] Al-mashhadani MM, Canpolat O. Effect of various NaOH molarities and various filling materials on the behavior of fly ash based geopolymer composites. *Constr Build Mater* 2020;262:120560. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120560>.
- [104] Bayiha BN, Billong N, Yamb E, Kaze RC, Nzengwa R. Effect of limestone dosages on some properties of geopolymer from thermally activated halloysite. *Constr Build Mater* 2019;217:28–35. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.058>.
- [105] Heah CY, Kamarudin H, Al Bakri AMM, Bnhussain M, Luqman M, Khairul Nizar I, et al. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater* 2012;35:912–22. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102>.
- [106] Heah CY, Kamarudin H, Mustafa Al Bakri AM, Bnhussain M, Luqman M, Khairul Nizar I, et al. Kaolin-based geopolymers with various NaOH concentrations. *Int J Miner Metall Mater* 2013;20:313–22. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0729-0>.
- [107] Arellano-Aguilar R, Burciaga-Díaz O, Gorokhovskiy A, Escalante-García JI. Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate:binder ratio. *Constr Build Mater* 2014;50:642–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023>.
- [108] Yip CK, Provis JL, Lukey GC, van Deventer JSJ. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cem Concr Compos* 2008;30:979–85. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004>.
- [109] Aboulayt A, Riahi M, Ouazzani Touhami M, Hannache H, Gomina M, Moussa R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. *Adv Powder Technol* 2017;28:2393–401. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.06.022>.
- [110] Novais RM, Ascensão G, Seabra MP, Labrincha JA. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. *Waste Manag* 2016;52:245–55. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.003>.
- [111] Burciaga-Díaz O, Durón-Sifuentes M, Díaz-Guillén JA, Escalante-García JI. Effect of waste glass incorporation on the properties of geopolymers formulated with low purity metakaolin. *Cem Concr Compos* 2020;107:103492. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103492>.
- [112] Rivera JF, Cuarán-Cuarán ZI, Vanegas-Bonilla N, Mejía de Gutiérrez R. Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles. *Adv Powder Technol* 2018;29:3448–54. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.09.023>.
- [113] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, Van Deventer JSJ. Geopolymer technology: The current state of the art. *J Mater Sci* 2007;42:2917–33.

- <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [114] Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem Concr Res* 1999;29:1323–9. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9).
- [115] Palomo A, Alonso S, Fernández-Jiménez, A. Sobrados I, Sanz J. Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products. *J Am Ceram Soc* 2004;87:1141–1145. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x>.
- [116] Fernández-jimenez A, Puertas F. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J Am Ceram Soc* 2003;86:1389–94.
- [117] Yip CK, Van Deventer JSJ. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *J Mater Sci* 2003;38:3851–60. <https://doi.org/10.1023/A:1025904905176>.
- [118] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, Van Deventer JSJ. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2005;269:47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [119] de Jong BHWS, Brown Jr GE. Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions-I. Electronic structure of H₆Si₂O₇, H₆AlSiO₇-, and H₆Al₂O₇-. *Geochim Cosmochim Acta* 1980;44:491–511. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90046-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90046-0).
- [120] Kong DLY, Sanjayan JG, Sagoe-Crentsil K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *J Mater Sci* 2008;43:824–31. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2205-6>.
- [121] Burciaga-Díaz O, Escalante-García JI. Strength and durability in acid media of alkali silicate-activated metakaolin geopolymers. *J Am Ceram Soc* 2012:1–7. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05249.x>.
- [122] Verbeck G, Helmuth R. Structures and physical properties of cement paste. 5th Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, Japan: 1968, p. 1_31.
- [123] Torres-Carrasco M, Puertas F. Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products. *Constr Build Mater* 2017;139:342–54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.071>.
- [124] Menchaca-Ballinas LE, Gorokhovskiy A V., Escalante-Garcia JI. Waste glass as a precursor in sustainable hydraulic cements activated with CaO-NaOH-Na₂CO₃. *Constr Build Mater* 2021;302:124099. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124099>.
- [125] Shi C, Zheng K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resour Conserv Recycl* 2007;52:234–47. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.01.013>.
- [126] Ravikumar D, Peethamparan S, Neithalath N. Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder. *Cem Concr Compos* 2010;32:399–410. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.007>.
- [127] Abdalqader AF, Jin F, Al-Tabbaa A. Development of greener alkali-activated cement: Utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *J Clean Prod* 2016;113:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.010>.
- [128] Gao X, Yu QL, Brouwers HJH. Apply ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR and selective dissolution in

- identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites. *Ceram Int* 2017;43:12408–19. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.108>.
- [129] Zuo Y, Nedeljković M, Ye G. Pore solution composition of alkali-activated slag / fly ash pastes. *Cem Concr Res* 2019;115:230–50. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.010>.
- [130] Bernal SA, Provis JL, Rose V, Mejía De Gutierrez R. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cem Concr Compos* 2011;33:46–54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>.
- [131] Burciaga-Díaz O, Magallanes-Rivera RX, Escalante-Garcia JI. Alkali-activated slag-metakaolin pastes: Strength, structural, and microstructural characterization. *J Sustain Cem Mater* 2013;2:111–27. <https://doi.org/10.1080/21650373.2013.801799>.
- [132] Puertas F, Torres-Carrasco M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cem Concr Res* 2014;57:95–104. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.005>.
- [133] Torres-Carrasco M, Rodríguez-Puertas C, Del Mar Alonso M, Puertas F. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *Bol La Soc Esp Ceram y Vidr* 2015;54:45–57. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.03.004>.
- [134] Zhang S, Keulen A, Arbi K, Ye G. Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system. *Cem Concr Res* 2017;102:29–40. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.012>.
- [135] Rakhimova NR, Rakhimov RZ, Naumkina NI, Khuzin AF, Osin YN. Influence of limestone content, fineness, and composition on the properties and microstructure of alkali-activated slag cement. *Cem Concr Compos* 2016;72:268–74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.06.015>.
- [136] Yuan B, Yu QL, Dainese E, Brouwers HJH. Autogenous and drying shrinkage of sodium carbonate activated slag altered by limestone powder incorporation. *Constr Build Mater* 2017;153:459–68. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.112>.
- [137] Zhu X, Kang X, Deng J, Yang K, Jiang S, Yang C. Chemical and physical effects of high-volume limestone powder on sodium silicate-activated slag cement (AASC). *Constr Build Mater* 2021;292:123257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123257>.
- [138] Gao X, Yu QL, Brouwers HJH. Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition. *Cem Concr Compos* 2015;59:119–28. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.007>.
- [139] Xiang J, Liu L, Cui X, He Y, Zheng G, Shi C. Effect of limestone on rheological, shrinkage and mechanical properties of alkali – Activated slag/fly ash grouting materials. *Constr Build Mater* 2018;191:1285–92. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.209>.
- [140] Dai X, Aydin S, Yücel Yardimci M, Qiang REN, Lesage K, De Schutter G. Rheology, early-age hydration and microstructure of alkali-activated GGBFS-Fly ash-limestone mixtures. *Cem Concr Compos* 2021;124:104244. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104244>.
- [141] Glasser FP. Cements from micro to macrostructure. *Trans J Br Ceram Soc* 1990;89:192–202.
- [142] Fernández-Jiménez A, Palomo A, Revuelta D. Alkali activation of industrial by-products to develop new Earth-friendly cements. 11th Int. Conf. Non-conventional Mater. Technol. (NOCMAT 2009), Bath, UK., Bath, UK: 2009, p. 1–15.
- [143] Wang SD, Pu XC, Scrivener KL, Pratt PL. Alkali-activated slag cement and concrete: A review

- of properties and problems. *Adv Cem Res* 1995;7:93–102. <https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.27.93>.
- [144] Wang SD, Scrivener KL. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cem Concr Res* 1995;25:561–71. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00045-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E).
- [145] Schilling PJ, Butler LG, Roy A, Eaton HC. Si and Al MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnace Slag. *J Am Ceram Soc* 1994;77:2363–8.
- [146] GEM-Selektor n.d. <https://gems.web.psi.ch>.
- [147] Kulik DA, Wagner T, Dmytrieva S V., Kosakowski G, Hingerl FF, Chudnenko K V., et al. GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Comput Geosci* 2013;17:1–24. <https://doi.org/10.1007/s10596-012-9310-6>.
- [148] Wagner T, Kulik DA, Hingerl FF, Dmytrieva SV. GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. *Can Mineral* 2012;50:1173–95. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.5.1173>.
- [149] Myers RJ, Lothenbach B, Bernal SA, Provis JL. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. *Appl Geochemistry* 2015;61:233–47. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.06.006>.
- [150] Fernández Jimenez A, Puertas F, Fernández - Carrasco L. Alkaline - sulphate activation processes of a spanish blast furnace slag. *Mater Constr* 1996;46:23–37. <https://doi.org/10.3989/mc.1996.v46.i241.538>.
- [151] Roy A, Schilling PJ, Eaton HC, Malone PG, Brabston WN, Wakeley LD. Activation of Ground Blast-Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkaline-Earth Hydroxides. *J Am Ceram Soc* 1992;75:3233–40. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04416.x>.
- [152] Myers RJ, Bernal SA, Provis JL. Phase diagrams for alkali-activated slag binders. *Cem Concr Res* 2017;95:30–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.006>.
- [153] Shi Z, Shi C, Wan S, Li N, Zhang Z. Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars. *Cem Concr Res* 2018;113:55–64. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.005>.
- [154] Ravikumar D, Neithalath N. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. *Thermochim Acta* 2012;546:32–43. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.010>.
- [155] Roosz C. Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H. Université de Poitiers, 2016.
- [156] Taguchi G. *The System of Experimental Design: Engineering Methods to Optimize Quality and Minimize Costs*. 3th editio. New York: American Supplier Institute, INC; 1987.
- [157] Ruiz-Santaquiteria C, Torres-Carrasco M, Alonso MM, Puertas F. Valorization of vitreous residues in the production of alkaline mortars. *Work. Environ. Impact Build.*, 2013, p. 11–9.
- [158] Bassuoni MT, Nehdi ML. Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction. *Cem Concr Res* 2007;37:1070–84. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.014>.
- [159] Charles N., Colin S. LG. *Mémento Carbonates calciques et magnésiens*. Rapport final. 2017.
- [160] Dry ground calcium carbonate (GCC-Dry) Coarse - Sector EPD 2021.

- [161] Dry ground calcium carbonate (GCC-Dry) Fine - Sector EPD 2021.
- [162] Dry ground calcium carbonate (GCC-Dry) Ultrafine - Sector EPD 2021.
- [163] Avila-López U, Almanza-Robles JM, Escalante-García JI. Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods. *Constr Build Mater* 2015;82:296–303. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.085>.
- [164] Ortega-Zavala DE, Santana-Carrillo JL, Burciaga-Díaz O, Escalante-García JI. An initial study on alkali activated limestone binders. *Cem Concr Res* 2019;120:267–78. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.002>.
- [165] Firdous R, Hirsch T, Klimm D, Lothenbach B, Stephan D. Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solution and its role in alkali-activated systems. *Miner Eng* 2021;165:106849. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106849>.
- [166] Moseson AJ, Moseson DE, Barsoum MW. High volume limestone alkali-activated cement developed by design of experiment. *Cem Concr Compos* 2012;34:328–36. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.004>.
- [167] Cwirzen A, Provis JL, Penttala V, Habermehl-Cwirzen K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater* 2014;66:53–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.022>.
- [168] Menchaca-Ballinas LE, Escalante-García JI. Limestone as aggregate and precursor in binders of waste glass activated by CaO and NaOH. *Constr Build Mater* 2020;262:120013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120013>.
- [169] Perez-Cortes P, Escalante-Garcia JI. Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers. *J Clean Prod* 2020;273:123118. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123118>.
- [170] Perez-Cortes P, Escalante-Garcia JI. Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses. *Cem Concr Compos* 2020;106:103450. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103450>.
- [171] Perez-Cortes P, Escalante-Garcia JI. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. *Cem Concr Res* 2020;137:106211. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106211>.
- [172] Adewumi AA, Ariffin MAM, Yusuf MO, Maslehuddin M, Ismail M. Effect of sodium hydroxide concentration on strength and microstructure of alkali-activated natural pozzolan and limestone powder mortar. *Constr Build Mater* 2021;271:121530. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121530>.
- [173] Qian J, Suong M. Study on influence of limestone powder on the fresh and hardened properties of early age metakaolin based geopolymer. In: Scrivener K, Favier A, editors. *RILEM Bookseries 10*, RILEM; 2015. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_31.
- [174] Granizo ML, Alonso S, Blanco-Varela MT, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *J Am Ceram Soc* 2002;85:225–31. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>.
- [175] PICHAT P. Fabrication d'un matériau solide à partir d'un hydroxyde alcalin. WO2006087484A3, 2006.
- [176] Han X. Etude des nouveaux liants à faible bilan CO2 pour la construction. n.d.

- [177] Bischoff JL, Herbst DB, Rosenbauer RJ. Gaylussite formation at mono lake, california. *Geochim Cosmochim Acta* 1991;55:1743–7. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90144-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90144-T).
- [178] Böttcher ME, Gehlken P-L. Dehydration of natural gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$) and pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$) as illustrated by FTIR spectroscopy. *J Mineral Geochemistry* 1996;2:73–91.
- [179] Frost RL, Dickfos M. Hydrated double carbonates – a Raman and infrared spectroscopic study. *Polyhedron* 2007;26:4503–8. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.06.003>.
- [180] Zaitsev AN, Keller J. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. *Lithos* 2006;91:191–207. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.018>.
- [181] Zaitsev AN, Keller J, Spratt J, Perova EN, Kearsley A. Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite Relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Can Mineral* 2008;46:843–60. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.843>.
- [182] Mangler MF, Marks MAW, Zaitzev AN, Eby GN, Markl G. Halogens (F, Cl and Br) at Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania): Effects of magmatic differentiation, silicate-natrocarbonatite melt separation and surface alteration of natrocarbonatite. *Chem Geol* 2014;365:43–53. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.027>.
- [183] Perova EN, Zaitsev AN. Thermodynamic Analysis of Secondary Minerals Stability in Altered Carbonatites of the Oldoinyo Lengai Volcano, Northern Tanzania. *Geol Ore Depos* 2017;59:584–91. <https://doi.org/10.1134/S1075701517070091>.
- [184] Bury CR, Redd R. The System Sodium Carbonate-Calcium Carbonate-Water. *J Chem Soc* 1933:1160–2.
- [185] Brooks R, Clark LM, Thurston EF. Calcium carbonate and its hydrates. *Philos Trans R Soc London Ser A, Math Phys Sci* 1950;243:145–67. <https://doi.org/10.1098/rsta.1950.0016>.
- [186] Sherwood WC, Newlon HH. Studies on the Mechanisms of Alkali “.” Carbonate Reaction Part I. Chemical Reactions.” *Highw Res Rec* 1964;45:41–56.
- [187] Butschli O. On gaylussite and a second double salt of calcium and sodium carbonate. *J Pr Chem* 1967;75:556–60.
- [188] Dickens B, Brown WE. The crystal structures of $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$, synthetic gaylussite and $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ synthetic pirssonite. *Inorg Chem* 1969;8:2093–103.
- [189] Johnson DR, Robb WA. Gaylussite: Thermal Properties by Simultaneous Thermal Analysis. *Am Mineral* 1973;58:778–84.
- [190] Dheilly R, Tudo J. Contribution à l'étude de la gaylussite : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$. *CR Acad Sci Paris* 1997;325:407–14.
- [191] Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC. *Handbook of Mineralogy*. USA: Mineralogical Society of America; n.d.
- [192] Frederick Jr. WJ, Krishnan R, Ayers RJ. Pirssonite deposits in green liquor processing. *Tappi J* 1990;73:135–40.
- [193] Wegscheider R. Caustification of soda. *Liebigs Ann* 1907;351:87–99.
- [194] Wegscheider R, Walter H. On the conditions of existence of the calcium sodium carbonates. *Monatsh* 1907;28:633–72.

- [195] Forest F. Béton à faible bilan CO₂- Béton silicocalcaire sodique. 2013.
- [196] Gallias JL, Cousture A, Forest F, PICCHAT P. Etude de l'activation du filler calcaire par l'hydroxyde de sodium. Conférence Int. Francoph. NoMaD, Douai, France: 2015.
- [197] NF P18-508 Additions pour béton hydraulique – Additions calcaires – spécifications et critères de conformité 2012.
- [198] Liu Y, Shi C, Zhang Z, Li N. An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials. *Resour Conserv Recycl* 2019;144:297–309. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.007>.
- [199] ISO 679 Méthodes d'essai – détermination de la résistance mécanique 2009.
- [200] NF EN 12350-2 Essais pour béton frais – Partie 2 : essai d'affaissement 1999.
- [201] NF EN 196-9 Méthodes d'essais des ciments - Partie 9 : Chaleur d'hydratation – Méthode semi-adiabatique 2010.
- [202] Waples DW, Waples JS. A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks , Minerals , and Subsurface Fluids . Part 1 : Minerals and Nonporous Rocks. *Nat Resour Res* 2004;13:97–122. <https://doi.org/10.1023/B:NARR.0000032647.41046.e7>.
- [203] Chase Jr. MW. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Ed *J Phys Chem Ref Data*, Monogr 1998;9:1–1951. <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [204] Jacobini C. Calculated from glass composition and data table available n.d. <https://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/chim310B.html>.
- [205] NF EN 1936 Méthodes d'essai des pierres naturelles - Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouvertes et totale 2007.
- [206] NF EN P18-459 Essai pour béton durci : Essai de porosité et de masse volumique 2010.
- [207] Kempf H. Spath d'Islande et biréfringence, Maille et réseau cristallin de la calcite CaCO₃. Les SVT Au Lycée l'Elorn n.d. https://www.svt-lycee-elorn.ovh/spath_islande.php.
- [208] Fiche les cristaux dans la nature n.d. <https://www.annabac.com/revision-bac/les-cristaux-dans-la-nature>.
- [209] Loi de Bragg n.d. https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg.
- [210] Netzsch. Simultaneous Thermal Analyser-STA 449 F1 Jupiter n.d.
- [211] Vial B. Étude de résonateurs électromagnétiques ouverts par approche modale. Application au filtrage multispectral dans l'infrarouge. Ecole Centrale Marseille, 2013.
- [212] Brochure commerciale BRUKER, Alpha n.d.
- [213] Repoux M, Ruste J, Grillon F, Robaut F. Microscopie électronique à balayage et Microanalyses. EDP Scienc. Publication du Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de micro Analyses; 2008.
- [214] Buchwald A, Tatarin R, Stephan D. Reaction progress of alkaline-activated metakaolin-ground granulated blast furnace slag blends. *J Mater Sci* 2009;44:5609–17. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3790-3>.
- [215] Gao X, Yu QL, Brouwers HJH. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends. *Constr Build Mater* 2015;80:105–15.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.065>.
- [216] Gebregziabihier BS, Thomas R, Peethamparan S. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cem Concr Compos* 2015;55:91–102. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.001>.
- [217] Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J Raman Spectrosc* 2006;37:892–9. <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>.
- [218] Lafuente B, Downs RT, Yang H, Stone N. The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM, editors. *Highlights Mineral. Crystallogr.*, Berlin, München, Boston: De Gruyter (O); 2016, p. 1–30.
- [219] Yu P, Kirkpatrick RJ, Poe B, McMillan PF, Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 1999;82:742–8.
- [220] Estep PA, Kovach JJ, Hiser AL, Karr CJ. *Characterization of carbonate minerals from oil shales and coals by infrared spectroscopy*. Plenum Pre. New York – London: 1970.
- [221] Adler HH, Kerr PF. Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *Amer Miner* 1963;48:839–53.
- [222] Menéndez E, Andrade C, Vega L. Study of dehydration and rehydration processes of portlandite in mature and young cement pastes. *J Therm Anal Calorim* 2012;110:443–50. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2167-4>.
- [223] Zakir T. *Evaluation and Control of Pirssonite Scale Formation in Green Liquor Systems of the Kraft Process*. University of Toronto, 2011.
- [224] Wu X, Zhang Y, Zhang J, Liu R, Yang J, Yang B, et al. High pressure X-ray diffraction study of sodium oxide (Na₂O): Observations of amorphization and equation of state measurements to 15.9 GPa. *J Alloys Compd* 2020;823:153793. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153793>.
- [225] Zeng Q, Li K, Fen-Chong T, Dangla P. Effect of porosity on thermal expansion coefficient of cement pastes and mortars. *Constr Build Mater* 2012;28:468–75. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.09.010>.
- [226] Krejsová J, Doleželová M, Pernicová R, Svora P, Vimmrová A. The influence of different aggregates on the behavior and properties of gypsum mortars. *Cem Concr Compos* 2018;92:188–97. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.007>.
- [227] Feng X, Garboczi EJ, Bentz DP, Stutzman PE, Mason TO. Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure. *Cem Concr Res* 2004;34:1787–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.014>.
- [228] Hu Q, Aboustait M, Kim T, Ley MT, Hanan JC, Bullard J, et al. Direct three-dimensional observation of the microstructure and chemistry of C₃S hydration. *Cem Concr Res* 2016;88:157–69. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.006>.
- [229] Kumar Suluguru A, Jayatheja M, Kar A, GuhaRay A, Surana SR, James N. Experimental studies on the microstructural, physical and chemical characteristics of building derived materials to assess their suitability in ground improvement. *Constr Build Mater* 2017;156:921–32. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.058>.
- [230] Olsson J, Jernqvist Å, Aly G. Thermophysical properties of aqueous NaOH-H₂O solutions at high concentrations. *Int J Thermophys* 1997;18:779–93. <https://doi.org/10.1007/BF02575133>.

- [231] Le Bideau D, Mandin P, Benbouzid M, Kim M, Sellier M. Review of necessary thermophysical properties and their sensitivities with temperature and electrolyte mass fractions for alkaline water electrolysis multiphysics modelling. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:4553–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.222>.
- [232] Königsberger E, Königsberger L-C, Gamsjäger H. Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃-H₂O. *Geochim Cosmochim Acta* 1999;63:3105–19.
- [233] Lothenbach B, Kulik DA, Matschei T, Balonis M, Baquerizo L, Dilnesa B, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. *Cem Concr Res* 2019;115:472–506. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>.
- [234] Ndiaye K, Cyr M, Ginestet S. Development of a cementitious material for thermal energy storage at low temperature. *Constr Build Mater* 2020;242:118130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118130>.
- [235] Kajaste R, Hurme M. Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost. *J Clean Prod* 2016;112:4041–52. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.055>.
- [236] ATHIL. Déclaration environnementale produit, Ciments courants français n.d.
- [237] SINIAT S. Fiche de déclaration environnementale et sanitaire Plâtre n.d.
- [238] Turner LK, Collins FG. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Constr Build Mater* 2013;43:125–30. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [239] McLellan BC, Williams RP, Lay J, Van Riessen A, Corder GD. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *J Clean Prod* 2011;19:1080–90. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>.
- [240] Yang KH, Song JK, Song K II. Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete. *J Clean Prod* 2013;39:265–72. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.001>.
- [241] Nguyen L, Moseson AJ, Farnam Y, Spatari S. Effects of composition and transportation logistics on environmental, energy and cost metrics for the production of alternative cementitious binders. *J Clean Prod* 2018;185:628–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.247>.
- [242] Marchand B, Davy C, Bakowski S, Eddahabi M. Mise au point de ciments à base de verre coloré alcali-activé pour applications routières. *Acad J Civ Eng* 2020;35:252–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.26168/ajce.35.1.61>.
- [243] NF EN 206/CN Beton - spécification, performance, production et conformité – Complément national à la norme NF EN 206 2014.
- [244] Huang D, Sun P, Gao P, Liu G, Wang Y, Chen X. Study on the effect and mechanism of alkali-silica reaction expansion in glass concrete. *Sustain* 2021;13:1–10. <https://doi.org/10.3390/su131910618>.
- [245] Foucault A, Raoult J-F. Dictionnaire de Géologie. Dunod. 2005.
- [246] Ben Haha M, Le Saout G, Winnefeld F, Lothenbach B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cem Concr Res* 2011;41:301–10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.016>.
- [247] Kapeluszna E, Kotwica Ł, Różycka A, Gołek Ł. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with

- various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Constr Build Mater* 2017;155:643–53. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091>.
- [248] Bouchikhi A, Mamindy-Pajany Y, Maherzi W, Albert-Mercier C, El-Moueden H, Benzerzour M, et al. Use of residual waste glass in an alkali-activated binder – Structural characterization, environmental leaching behavior and comparison of reactivity. *J Build Eng* 2021;34:101903. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101903>.
- [249] Gervais F, Blin A, Massiot D, Coutures JP, Chopinet MH, Naudin F. Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses. *J Non Cryst Solids* 1987;89:384–401. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80280-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80280-6).
- [250] Redden R, Neithalath N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cem Concr Compos* 2014;45:46–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011>.
- [251] García-Lodeiro I, Fernández-Jiménez A, Blanco MT, Palomo A. FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H. *J Sol-Gel Sci Technol* 2008;45:63–72. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6>.
- [252] Ryskin YI. The vibrations of protons in minerals: Hydroxyl, water and ammonium. In: Farmer VC, editor. *Infrared Spectra Miner.*, London: The Mineralogical Society; 1974, p. 137–81.
- [253] Tambelli CE, Schneider JF, Hasparyk NP, Monteiro PJM. Study of the structure of alkali-silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy. *J Non Cryst Solids* 2006;352:3429–36. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.03.112>.
- [254] Puligilla S, Mondal P. Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction. *Cem Concr Res* 2015;70:39–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.006>.
- [255] DeJong MJ, Ulm FJ. The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700 °C). *Cem Concr Res* 2007;37:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.006>.
- [256] Bernard E, Yan Y, Lothenbach B. Effective cation exchange capacity of calcium silicate hydrates (C-S-H). *Cem Concr Res* 2021;143:106393. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106393>.
- [257] NF P 15-433 Méthodes d’essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement 1994.
- [258] Fernández-Jiménez A, Puertas F. The alkali-silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate. *Cem Concr Res* 2002;32:1019–24. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00745-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00745-1).
- [259] Menchaca-Ballinas LE, Escalante-Garcia JI. Low CO₂ emission cements of waste glass activated by CaO and NaOH. *J Clean Prod* 2019;239:117992. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117992>.
- [260] García-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A. Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cem Concr Res* 2007;37:175–83. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.002>.
- [261] Puertas F, Palacios M, Gil-Maroto A, Vázquez T. Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type. *Cem Concr Compos* 2009;31:277–84. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.02.008>.
- [262] Li K-L, Huang G-H, Jiang L-H, Cai Y-B, Chen J, Ding J-T. Study on abilities of mineral

- admixtures and Geopolymer to restrain ASR. *Eng Mater* 2006;302–303:248–54. <https://doi.org/10.4028/0-87849-983-0.248>.
- [263] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali-aggregate reaction. *Cem Concr Res* 2001;31:331–4. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00483-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00483-X).
- [264] Cyr M, Ludmann C. Low risk meat and bone meal (MBM) bottom ash in mortars as sand replacement. *Cem Concr Res* 2006;36:469–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.09.009>.
- [265] Aly Z, Vance ER, Perera DS, Hanna J V., Griffith CS, Davis J, et al. Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5-4. *J Nucl Mater* 2008;378:172–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.015>.
- [266] Izquierdo M, Querol X, Phillipart C, Antenucci D, Towler M. The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers. *J Hazard Mater* 2010;176:623–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.075>.
- [267] Yang M, Zheng Y, Li X, Yang X, Rao F, Zhong L. Durability of alkali-activated materials with different C–S–H and N–A–S–H gels in acid and alkaline environment. *J Mater Res Technol* 2022;16:619–30. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.031>.
- [268] Tajuelo Rodriguez E, Garbev K, Merz D, Black L, Richardson IG. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cem Concr Res* 2017;93:45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.005>.
- [269] Maddalena R, Hall C, Hamilton A. Effect of silica particle size on the formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] using thermal analysis. *Thermochim Acta* 2019;672:142–9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.003>.
- [270] Garbev K, Bornefeld M, Beuchle G, Stemmermann P. Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study. *J Am Ceram Soc* 2008;91:3015–23. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02601.x>.
- [271] Biricik H, Sarier N. Comparative study of the characteristics of nano silica-, silica fume- and fly ash-incorporated cement mortars. *Mater Res* 2014;17:570–82. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000054>.

Annexes

Liste des Annexes

Deuxième partie : Matériaux et méthodes expérimentales

Annexe A : Fiche technique filler BETOCARB HP-MX

Annexe B : Caractéristiques du sable normalisé

Annexe C : Certificats d'analyse de la soude

Troisième partie : Etude de l'activation alcaline du calcaire

Annexe D : Flux thermiques calculés à partir des chaleurs d'activations des pâtes W/R=0,45 et 0,50

Annexe E : Modes vibrationnels du NaOH, Na₂O et des doubles carbonates hydratés

Annexe F : Courbe d'ATG-ATD du filler calcaire

Annexe G : Calcul d'avancement de la réaction d'alcali-activation

Annexe H : Analyses EDX et quantification des mortiers 0.45 et 0.50

Annexe I : Courbes moyennes de perte de masse et d'ATG-ATD des échantillons formulés avec différentes températures dans le laboratoire (W/R=0,45 et 0,50).

Annexe J : Tableau récapitulatif des valeurs issues des courbes de perte de masse et d'ATG-ATD nécessaires à la quantification

Annexe K : Composition moyenne, après alcali-activation et avant carbonatation, des mortiers avec des rapports W/R=0,45 et 0,50 pour différentes températures dans le laboratoire

Annexe L :: Bilan carbone filler calcaire OMYA

Annexe M : Calcul bilan carbone de différents matériaux de construction à résistance équivalente

Quatrième partie : Etude de l'activation alcaline du calcaire avec ajout de composé siliceux

Annexe N : Cartographies élémentaires de trois zones d'intérêt dans le mortier 0.45_0.82 confectionné avec du verre broyé

Annexe O : Courbes d'ATG de l'ensemble des échantillons de mortier formulés avec du verre broyé

Annexe A

Fiche technique filler BETOCARB HP-MX



Fiche technique

Test Company
POBox
Test Postal Code Test City
Tel
Fax
URL

Betocarb® HP - MX

SITE:	MAXEY, France																														
DESCRIPTION DU PRODUIT:	Addition calcaire sélectionnée pour bétons hydrauliques et filler pour bétons hydrauliques hautes performances (EN 12620). Produit particulièrement adapté aux bétons de parement et architectoniques (essai LG_007). Ce produit est de catégorie A-F _M selon la norme NF P 18-508.																														
COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:	<table border="0"> <tr><td>CaCO₃</td><td>98.3</td><td>%</td></tr> <tr><td>Carbonates totaux</td><td>99</td><td>%</td></tr> <tr><td>Chlorures</td><td>7</td><td>ppm</td></tr> <tr><td>Sulfates</td><td>0.0125</td><td>%</td></tr> <tr><td>Soufre total</td><td>0.060</td><td>%</td></tr> <tr><td>Matières organiques</td><td>0.010</td><td>%</td></tr> <tr><td>Essai au bleu de méthylène</td><td>0.4</td><td>g/kg</td></tr> <tr><td>Alcalins équivalents</td><td>0.010</td><td>%</td></tr> <tr><td>Silice totale</td><td>0.1</td><td>%</td></tr> <tr><td>Réactivité aux alcalins</td><td>NR</td><td></td></tr> </table>	CaCO ₃	98.3	%	Carbonates totaux	99	%	Chlorures	7	ppm	Sulfates	0.0125	%	Soufre total	0.060	%	Matières organiques	0.010	%	Essai au bleu de méthylène	0.4	g/kg	Alcalins équivalents	0.010	%	Silice totale	0.1	%	Réactivité aux alcalins	NR	
CaCO ₃	98.3	%																													
Carbonates totaux	99	%																													
Chlorures	7	ppm																													
Sulfates	0.0125	%																													
Soufre total	0.060	%																													
Matières organiques	0.010	%																													
Essai au bleu de méthylène	0.4	g/kg																													
Alcalins équivalents	0.010	%																													
Silice totale	0.1	%																													
Réactivité aux alcalins	NR																														
CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	<table border="0"> <tr><td>Granulométrie:</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>- Particules < 2 mm</td><td>100</td><td>%</td></tr> <tr><td>- Particules < 0.125 mm</td><td>99</td><td>%</td></tr> <tr><td>- Particules < 0.063 mm</td><td>97</td><td>%</td></tr> <tr><td>- Surface spécifique Blaine (DIN 66126)</td><td>786</td><td>m²/kg</td></tr> <tr><td>CIE L* (ISO 11664-4)</td><td>92</td><td></td></tr> <tr><td>Indice d'activité à 28 jours</td><td>0.79</td><td></td></tr> <tr><td>Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)</td><td>0.2</td><td>%</td></tr> </table>	Granulométrie:			- Particules < 2 mm	100	%	- Particules < 0.125 mm	99	%	- Particules < 0.063 mm	97	%	- Surface spécifique Blaine (DIN 66126)	786	m ² /kg	CIE L* (ISO 11664-4)	92		Indice d'activité à 28 jours	0.79		Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.2	%						
Granulométrie:																															
- Particules < 2 mm	100	%																													
- Particules < 0.125 mm	99	%																													
- Particules < 0.063 mm	97	%																													
- Surface spécifique Blaine (DIN 66126)	786	m ² /kg																													
CIE L* (ISO 11664-4)	92																														
Indice d'activité à 28 jours	0.79																														
Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.2	%																													
CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	<table border="0"> <tr><td>Densité (ISO 787/10)</td><td>2.7</td><td>g/ml</td></tr> <tr><td>Densité apparente tassée (ISO 787/11)</td><td>1.1</td><td>g/ml</td></tr> </table>	Densité (ISO 787/10)	2.7	g/ml	Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.1	g/ml																								
Densité (ISO 787/10)	2.7	g/ml																													
Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.1	g/ml																													
APPLICATIONS PRINCIPALES:	REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):																														
Béton auto-plaçant Béton prêt à l'emploi Éléments préfabriqués architectoniques Applications spéciales - Béton projeté																															

CONDITIONNEMENT STANDARD:


- VRAC

Les informations contenues dans cette fiche technique ne concernent que le matériel spécifique mentionné et ne concernent pas l'utilisation conjointement avec tout autre matériel ou dans tout procédé. Les informations fournies dans le présent document se basent sur des données techniques qui, à la connaissance de Omya, sont fiables, toutefois Omya ne fournit aucune garantie de complétude ou d'exactitude de ces informations, et Omya n'assume aucune responsabilité résultant de leur utilisation ou vis-à-vis de toutes réclamations, pertes ou dommages subis par une tierce partie. Toute personne recevant ces informations doit exercer son jugement propre en ce qui concerne leur utilisation appropriée et il incombe à l'utilisateur d'évaluer si le matériel convient (y compris en matière de sécurité) pour un usage particulier avant d'en faire usage.

édition : 19.11.2012
Product Information :
508.03.01_FR_CORPFRMX
02193_12_F
version : 6

Annexe B

Caractéristiques du sable normalisé



Société Nouvelle du Littoral

**SABLE NORMALISE CEN CERTIFIE
CONFORME EN 196-1**

**SABLE NORMALISE ISO
CONFORME ISO 679**

Méthodes d'essais des ciments
 Sable pour mesure des résistances mécaniques

1- CARACTERISTIQUES

Le sable normalisé CEN (sable normalisé ISO) est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché, criblé et préparé dans un atelier moderne offrant toutes garanties de qualité et de régularité.

Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun $1\,350 \pm 5$ g.

Les livraisons se font à l'unité carton de 20 sachets pesant 27.5 kg et sur palette de 2 à 45 cartons, protégés par une housse en polyéthylène (transport routier) ou en carton renforcé (transport maritime).

2- CONTROLES

La composition granulométrique déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes EN 196-1 (§ 5) et ISO 679 : 2009 (§ 5).




Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés (%)
0.08	99 ± 1
0.16	87 ± 5
0.50	67 ± 5
1.00	33 ± 5
1.60	7 ± 5
2.00	0

Ces analyses sont complétées par des contrôles de masse des sachets, des mesures du taux d'humidité et des contrôles de résistances mécaniques, selon les exigences des normes EN 196-1 (§ 11) et ISO 679 : 2009 (§ 11).

3- CONFORMITE

La conformité à la norme est contrôlée par le L.E.M.V.P. (Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville de Paris), 4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy - 75014 PARIS

Le certificat de conformité à la norme Européenne est délivré par l'AFNOR (Association Française de Normalisation), 11 Rue Francis de Pressensé – 93571 La Plaine Saint Denis Cédex.

Siège Social & Usine : Z.A – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)

Tél : 33 (0) 4 68 40 14 05 Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72 • Internet : www.s-n.l.fr – e-mail : contact@s-n.l.fr

N° 3-11/09-F



Société Nouvelle du Littoral

Siège Social & Usine : Z.A. – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)

Tél. : 33 (0) 4 68 40 14 05 – Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72

Internet : www.s-n-l.fr - e.mail : contact@s-n-l.fr • s.n.l@wanadoo.fr

SABLE NORMALISE CEN CERTIFIE CONFORME -
EN 196.1 par l'AFNOR et conforme ISO 678

Contrôlé par le Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville
de Paris (L.E.M.V.P.)
4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy
75014 PARIS

Caractéristiques du sable - autres que granulométrie et masse sachet

Fabrication Sable Normalisé
CEN, conforme EN 196-1

	Date mesure	Valeur ponctuelle	Valeur min	Valeur max
Masse volumique réelle (Mg/m ³) EN 1067-6	novembre-11	2,64		
Absorption eau (%) EN 1097-6	novembre-11	0,2		
Module de finesse (%) EN 12620	novembre-11		2,6	2,7
Écoulement sable (s) EN 933-6	novembre-11	28		
Teneur en eau (%)	janv.-12		0,04	0,09
	févr.-12		0,02	0,08
	déc.-11		0,03	0,07
Teneur en chlorure (ppm)	janv.-12		< 50	
	févr.-12		< 50	
	déc.-11		< 50	
Teneur en silice (% SiO ₂)	novembre-11	96,2		
Teneur alumine (% Al ₂ O ₃)	novembre-11	2,1		
Teneur alumine (% Fe ₂ O ₃)	novembre-11	0,3		
Perte au feu 950 °C (EN 196-2)	novembre-11	0,39		



S.N.L. fondée en 1910 – SAS capital 250 000 € • NIF FR 03 976 750 257 – SIRET 976 750 257 00025 APE 0612Z
Certifiée pour la PRÉPARATION DU SABLE NORMALISÉ CEN POUR LA DÉTERMINATION DES RÉSISTANCES MÉCANIQUES DES CEMENTS

FR C4 - MAJ 12/02



Annexe C

Certificats d'analyse de la soude

Certificat analyse Soude Honeywell

Page: 1


Honeywell
 CERTIFICATE OF ANALYSIS

Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
 Wunstorferstrasse 40
 Seelze, 30926
 Telefon: +49 5137 999-0
www.lab-honeywell.com

Brand: Honeywell
 Product: 415413
 Lot No: H3000
 Production date: 27.Oct.2017
 Best before: 09.Apr.2021

Sodium hydroxide solution 50% in H₂O

Parameter	Specification	Units	Result	Units
assay	48.0-52.0	%	50.9	%

QC Release Date: 27.Nov.2017

The minimum shelf life is based on the current knowledge and holds only for proper storage conditions in the originally closed flasks/ packages.

We herewith confirm that the delivery is effected according to the technical delivery conditions agreed.

Particular properties of the products or the suitability for a particular area of application are not assured.

We guarantee a proper quality within our General Conditions of Sales.

Honeywell
 Quality Management

Certificat analyse Soude Sigma Aldrich

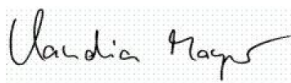
SIGMA-ALDRICH®

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
 Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name: SODIUM HYDROXIDE SOLUTION
 50 % in water
 Product Number: 415413
 Batch Number: STBH9704
 Brand: Sigma-Aldrich
 CAS Number: 1310-73-2
 Formula: NaOH
 Formula Weight: 40.00
 Quality Release Date: 13 DEC 2018
 Recommended Retest Date: DEC 2020

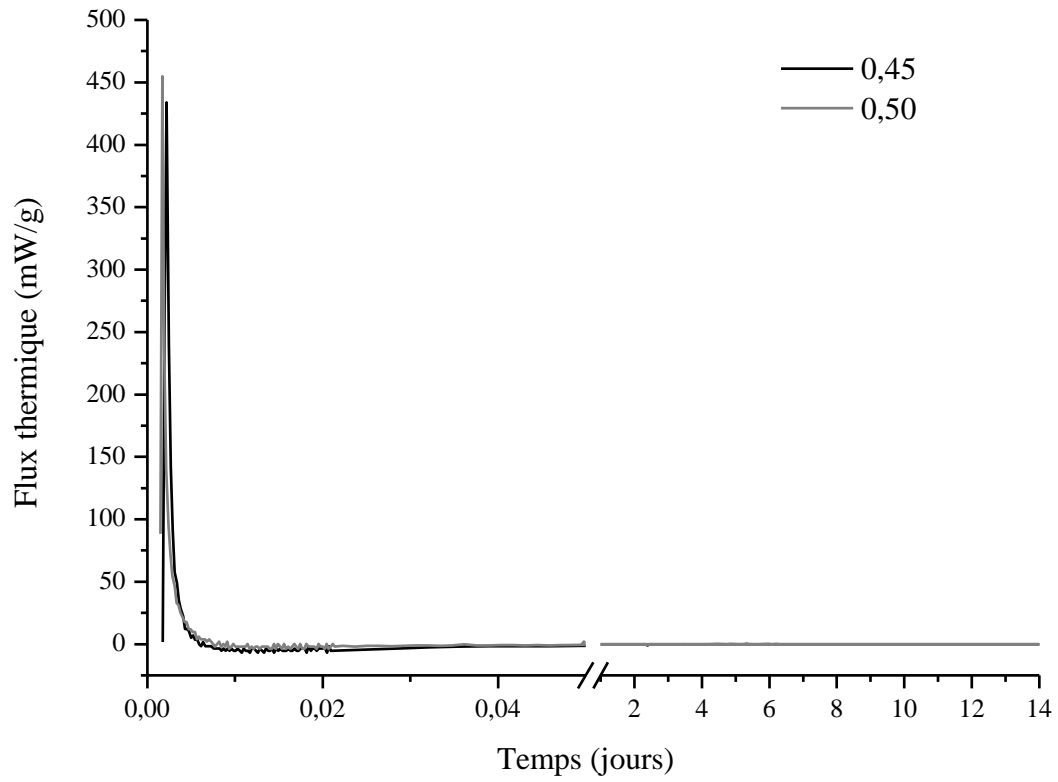
TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	LIQUID OR VISCOUS LIQUID	VISCOUS LIQUID
TITRATION (T) HCL 0.1M	48.0 - 52.0 %	48.9 %



Claudia Mayer
 Manager Quality Control
 Steinheim, Germany

Annexe D

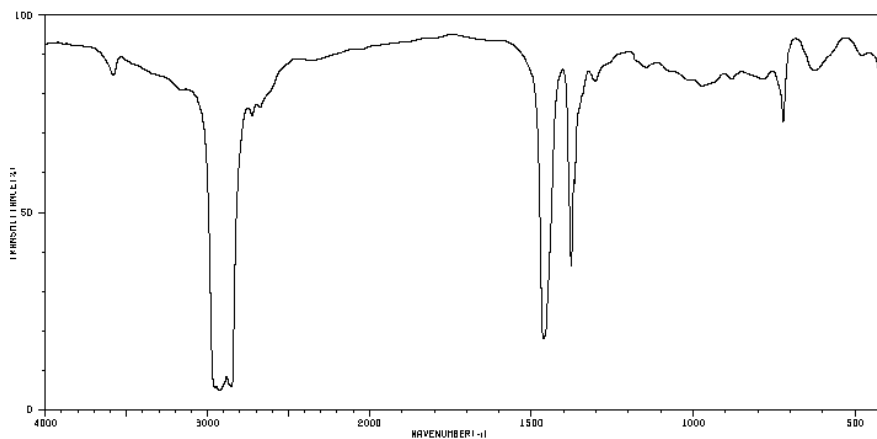
Flux thermiques calculés à partir des chaleurs d'activations des pâtes W/R=0,45 et 0,50



Annexe E

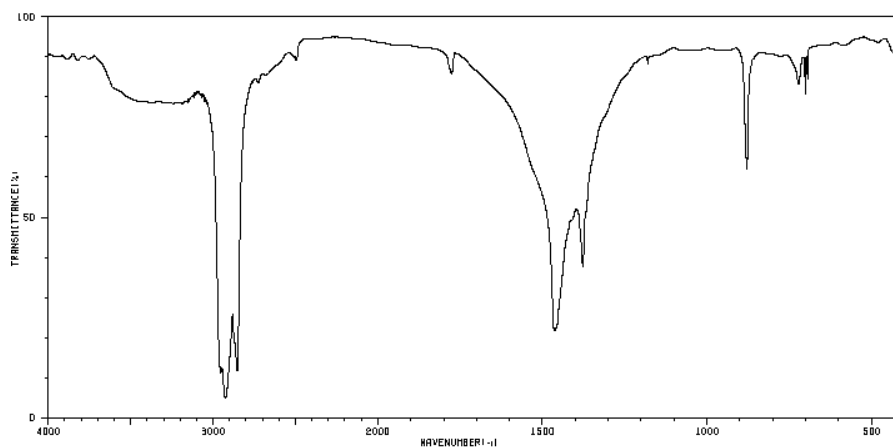
Modes vibrationnels du NaOH, Na₂O et des doubles carbonates hydratés

NaOH :



Nombre d'onde (cm ⁻¹)		
<u>3681</u>	<u>1462</u>	<u>1143</u>
<u>2940</u>	<u>1377</u>	<u>881</u>
<u>2925</u>	<u>1366</u>	<u>722</u>
<u>2863</u>	<u>1303</u>	<u>628</u>
<u>2725</u>	<u>1149</u>	<u>623</u>

<https://www.chemicalbook.com/>

Na₂O :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		
<u>3063</u>	<u>2495</u>	<u>879</u>
<u>2954</u>	<u>1776</u>	<u>881</u>
<u>2924</u>	<u>1463</u>	<u>723</u>
<u>2863</u>	<u>1378</u>	<u>702</u>
<u>2507</u>	<u>1180</u>	<u>696</u>

<https://www.chemicalbook.com/>

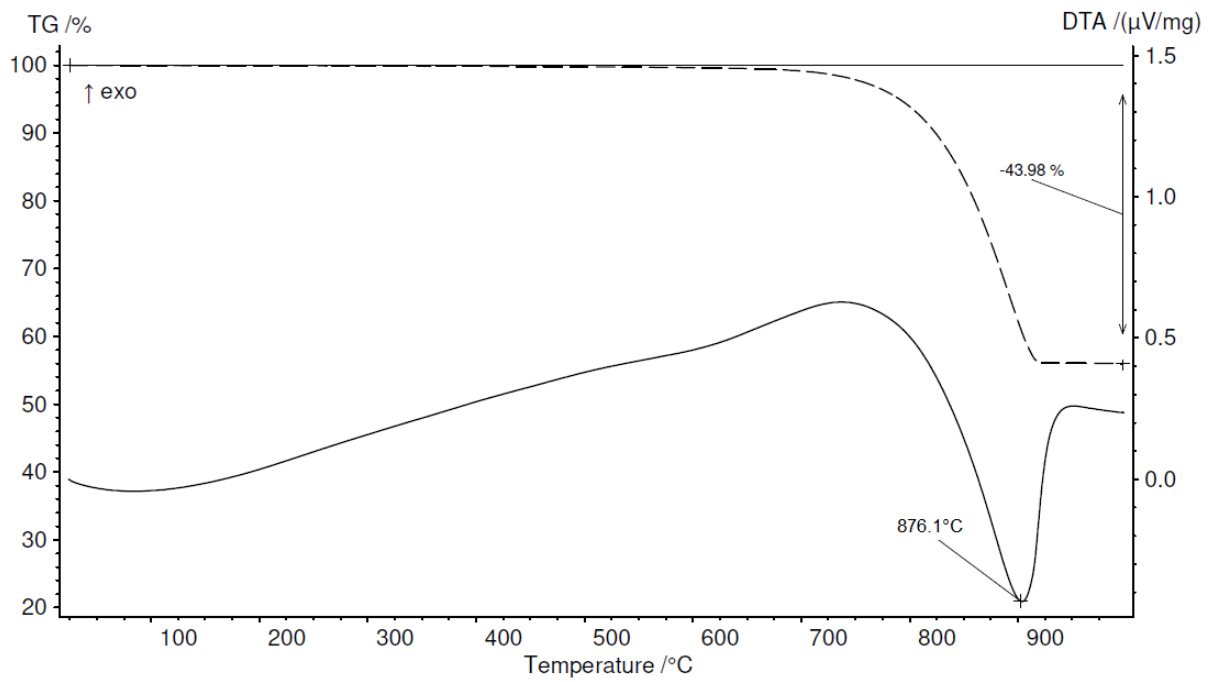
Pirssonite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Assignment	Nombre d'onde (cm^{-1})			
	Adler [221]	Estep [220]	Böttcher [178]	Frost [179]
		3430		3326 (OH unit)
ν_1 (H_2O)		3210	3214-3215	3188-3191 (OH unit)
ν_3 (H_2O)		3080	3074	3058 (OH unit)
				2954-2970 (OH unit)
$\nu_1 + \nu_3 \text{CO}_3^{2-}$			2523	
$\nu_1 + \nu_3 \text{CO}_3^{2-}$			2459	
$\nu_1 + \nu_4 \text{CO}_3^{2-}$			1784	
$\nu_1 + \nu_4 \text{CO}_3^{2-}$			1733	
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$			1697	
$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$	1488	1481	1489	1480
$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$				1465
$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$	1414	1408	1423	1402
		1103		
$\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$	1068	1064	1068,6	
H_2O or $\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$		897	900,8-901,9	
$\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$	870	865	869,5-869,6	879
$\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$		830	834,5-836,9	
$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$	712 and 699	705 and 700	709 and 700	704
$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$		650	659,1-659,3	650

Gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$:

Assignment	Nombre d'onde (cm^{-1})			
	Adler [221]	Estep [220]	Böttcher [178]	Frost [179]
ν_1 (H_2O)		3420	3343-3344	3480 (OH unit)
				3334 (OH unit)
				3268 (OH unit)
ν_3 (H_2O)		2970	2966-2967	2944 (OH unit)
$\nu_1 + \nu_3 \text{CO}_3^{2-}$			2498	
$\nu_1 + \nu_3 \text{CO}_3^{2-}$			2459	
$\nu_1 + \nu_4 \text{CO}_3^{2-}$			1788	
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$		1658 and 1605	1655 and 1619- 1660 and 1609	1658 and 1610
$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$		1430	1450	
$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$	1414	1410	1415	1398
$\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$		1067	1071,6	
H_2O or $\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$		893	896,2-896,6	905
$\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$	875	871	875,5-875,6	874
				857
$\nu_2 \text{ }^{12}\text{CO}_3^{2-}$		801	805,7-805,8	802
$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$	720 and 692	717 and 689	720,5 and 693,8- 720,6 and 693,9	717 and 694
$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$		635	655	647
Lattice modes			557,5 and 523,7- 558,9 and 524	

Annexe F

Courbe d'ATG-ATD du filler calcaire

Annexe G

Calcul d'avancement d'une réaction chimique

Théoriquement le tableau d'avancement d'une réaction chimique se présente comme suit.

Equation	a A + b B → b C + d D			
	Réactifs		Produits	
Etat initial	$n_A(\text{initial})$	$n_B(\text{initial})$	$n_C(\text{initial})$	$n_D(\text{initial})$
Etat intermédiaire	$n_A(\text{initial}) - a x$	$n_B(\text{initial}) - b x$	$n_C(\text{initial}) + c x$	$n_D(\text{initial}) + d x$
Etat final	$n_A(\text{initial}) - a x_{\max}$	$n_B(\text{initial}) - b x_{\max}$	$n_C(\text{initial}) + c x_{\max}$	$n_D(\text{initial}) + d x_{\max}$

Pour déterminer l'avancement maximal X_{\max} d'une réaction, il faut déterminer l'avancement X correspondant à l'annulation d'un des réactifs (son X_{\max} sera le minimal). Il correspond à l'épuisement du réactif limitant et donc à la fin de la réaction.

Pour ce faire, il faut connaître l'état initial, retrouver l'état intermédiaire grâce à l'équation bilan de la réaction et aux coefficients stœchiométriques en utilisant l'équation suivante :

$$X_{\text{reactif intermédiaire}} = \frac{n_{\text{reactif(initial)}}}{n_{\text{reactif(stoechiometrique)}}$$

Le $X_{\text{reactif intermédiaire}}$ minimal correspond alors au réactif limitant ($n_{\text{reactif limitant}}$), celui qui sera totalement consommé, qui va servir à déterminer l'état final de la réaction en utilisant l'équation suivante.

$$X_{\text{final reactif}} = X_{\text{initial reactif}} - (n_{\text{reactif stoechiometrique}} \times n_{\text{reactif limitant}})$$

Application au cas de l'activation alcaline

La réaction chimique d'alcali-activation est la suivante



Elle peut également s'écrire comme suit :



Le tableau d'avancement de la réaction se présente comme suit.

Equation	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$				
	Réactifs			Produits	
Etat initial	$n_{\text{Na}_2\text{O}(\text{initial})}$	$n_{\text{CaCO}_3(\text{initial})}$	$n_{\text{H}_2\text{O}(\text{initial})}$	$n_{\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\text{initial})}$	$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{initial})}$
Etat intermédiaire	$n_{\text{Na}_2\text{O}(\text{initial})} - 1x$	$n_{\text{CaCO}_3(\text{initial})} - 2x$	$n_{\text{H}_2\text{O}(\text{initial})} - 3x$	$n_{\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\text{initial})} + 1x$	$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{initial})} + 1x$
Etat final	$n_{\text{Na}_2\text{O}(\text{initial})}$	$n_{\text{CaCO}_3(\text{initial})}$	$n_{\text{H}_2\text{O}(\text{initial})}$	$n_{\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\text{initial})} + 1x_{\max}$	$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{initial})} + 1x_{\max}$

A l'état initial, les nombres de moles des réactifs sont déterminés à partir de leurs masses initiales et de leurs masses molaires avec l'équation suivante :

$$n_{\text{reactif}} = \frac{m_{\text{reactif}}}{M_{\text{reactif}}}$$

où $M_{\text{reactif}} = 18, 62$ et 100mol/L pour respectivement l'eau, le dioxyde de sodium et la calcite.

Le tableau suivant donne les compositions en nombre de moles des formulations avec W/R=0,45 et 0,50.

	M (g/mol)	W/R=0,45		W/R=0,50	
		m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)
H₂O	18	255,34	14,1857	289,90	16,1053
Na₂O	62	107,37	1,7317	123,44	1,9910
CaCO₃	100	442,35	4,4235	442,35	4,4235
SiO₂	60	1298,7	21,6450	1298,7	21,6450

Du coup le tableau d'avancement de la réaction, pour W/R=0,46 et 0,51 s'écrit alors comme suit.

Equilibre chimique		W/R	<i>Na₂O</i>	<i>CaCO₃</i>	<i>H₂O</i>	→	<i>Na₂Ca(CO₃)₂, 2H₂O</i>	<i>Ca(OH)₂</i>
Etat système	avancement (mol)		1	2	3		1	1
initial		0,45	1,73	4,42	14,19		0	0
		0,50	1,99	4,42	16,11			
en cours	x	0,45	1,73- 1X	4,42- 2X	14,19- 3X		1X	1X
		0,50	1,99- 1X	4,42- 2X	16,11- 3X			
final	X _{max}	0,45	1,73- 1X_{max}	4,42- 2X_{max}	14,19- 3X_{max}		1X_{max}	1X_{max}
		0,50	1,99- 1X_{max}	4,42- 2X_{max}	16,11- 3X_{max}			

Dans ce cas, les X des différents constituants sont :

$$X_{Na_2O} = 1,73 (W/R = 0,46) \text{ et } 1,99 (W/R = 0,51)$$

$$X_{CaCO_3} = 2,21 (W/R = 0,46) \text{ et } 2,21 (W/R = 0,51)$$

$$X_{H_2O} = 4,73 (W/R = 0,46) \text{ et } 5,37 (W/R = 0,51)$$

Les plus petits X obtenus sont ceux correspondant au Na₂O (et donc à la soude) quel que soit le rapport W/R. Ce réactif est donc le réactif limitant (premier à être totalement consommé).

Il est alors possible de déterminer l'état final de la réaction, regroupée dans le tableau suivant.

Equilibre chimique		W/R	<i>Na₂O</i>	<i>CaCO₃</i>	<i>H₂O</i>	→	<i>Na₂Ca(CO₃)₂, 2H₂O</i>	<i>Ca(OH)₂</i>
Etat système	avancement (mol)		1	2	3		1	1
initial		0,45	1,73	4,42	14,19		0	0
		0,50	1,99	4,42	16,11			
final	1,73	0,45	0,00	0,96	8,99		1,73	1,73
	1,99	0,50	0,00	0,44	10,13		1,99	1,99

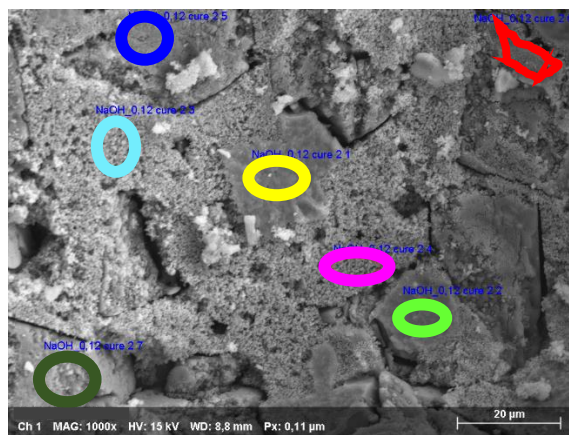
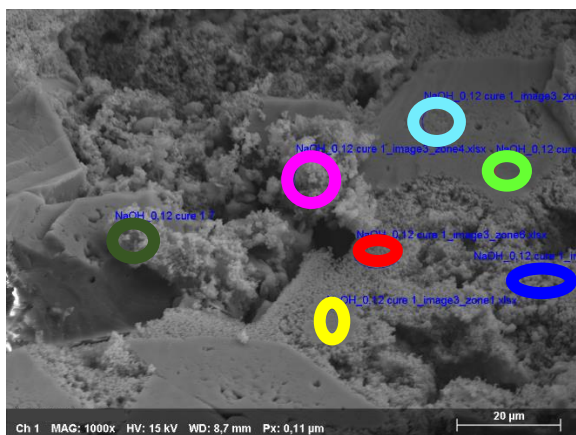
Lorsque la réaction est terminée, tout le dioxyde de sodium (ou soude) est consommé, il reste du calcaire, de l'eau et de la pirssonite et de la portlandite qui se sont formées.

Annexe H

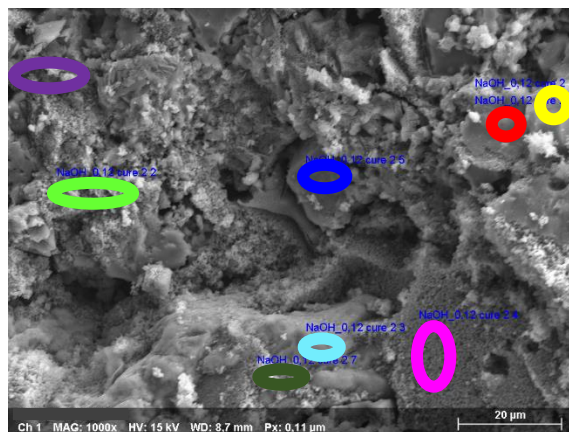
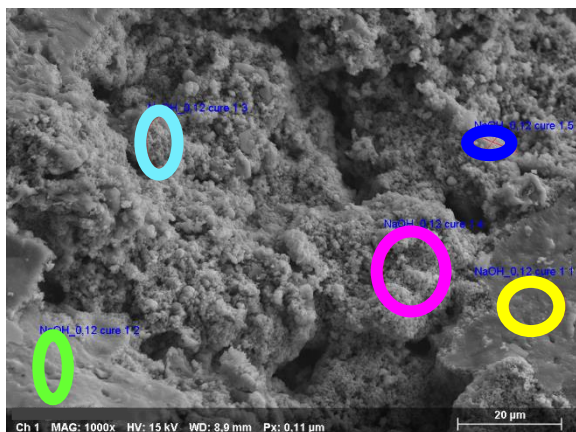
Analyses EDX et quantification des mortiers 0,45 et 0,50

Les rapports Na/Ca compris entre 0,7 et 1,3 sont considérés comme pouvant être associés à la pirssonite du fait des erreurs de mesures engendrées par le relief des zones analysées.

Mortier 0,45 :



Eléments (% _{at})	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7
Na	7,2	10,1	9,5	1,9	0,8	1,4	4,0	12,4	10,1	1,2	1,8	13,1	16,0	12,2
Ca	9,7	8,9	8,2	17,9	13,7	17,6	15,3	12,2	11,5	25,9	28,9	11,8	14,6	15,7
Na/Ca	0,7	1,1	1,2	0,1	0,1	0,1	0,2	1,0	0,9	0,1	0,1	1,1	1,1	0,8

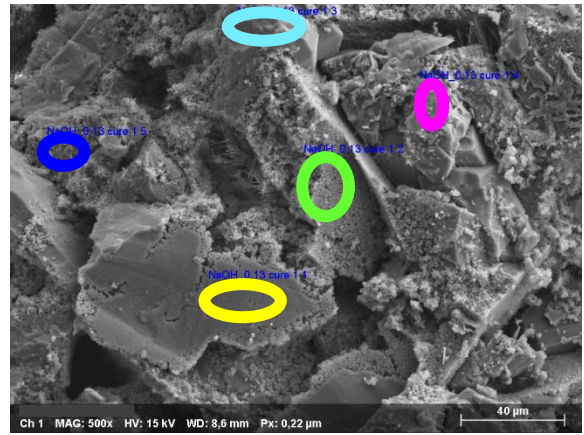
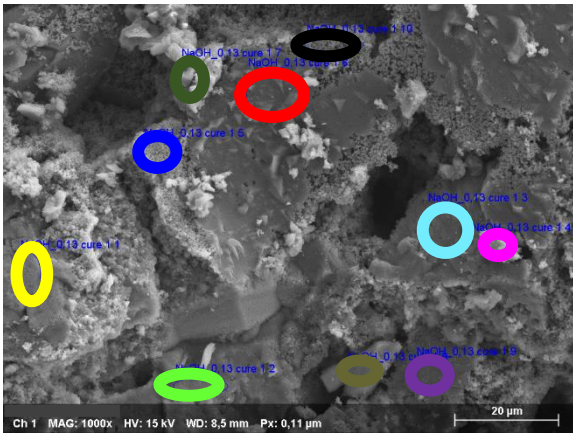


Eléments (% _{at})	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
Na	8,7	7,0	0,8	1,0	0,4	10,2	2,0	0,5	1,5	12,5	10,3	1,2	11,3
Ca	9,7	9,9	17,0	17,3	15,2	8,2	19,0	0,9	23,8	18,8	10,7	10,3	11,2
Na/Ca	0,9	0,7	0,1	0,1	0,0	1,2	0,1	0,0	0,1	0,7	1,0	0,1	1,0

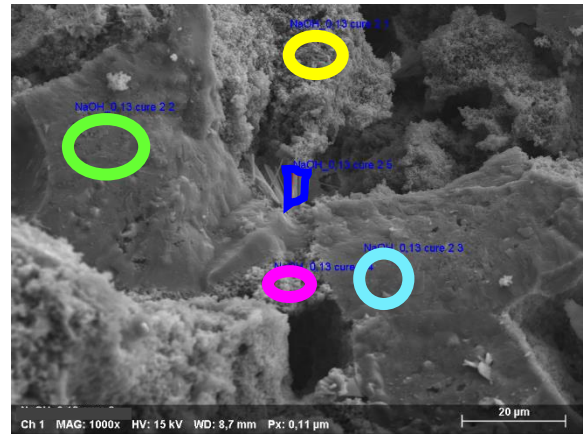
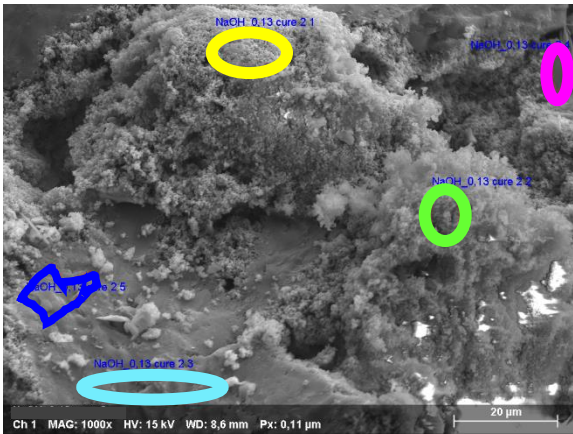
Zones denses : Na/Ca = 1,1 ± 0,1

Zones granuleuses : Na/Ca = 0,1 ± 0,0

Mortier 0,50 :



Eléments (%at)	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Na	10,0	10,7	10,7	8,1	2,1	11,2	8,1	1,4	14,2	6,2	17,3	1,8	9,6	16,8	2,7
Ca	9,2	10,2	9,6	13,6	17,9	12,3	10,9	1,8	13,8	16,2	13,4	21,8	13,0	12,9	9,2
Na/Ca	1,1	1,1	1,1	0,6	0,1	0,9	0,7	0,8	1,0	0,4	1,3	0,1	0,7	1,3	0,3



Eléments (%at)	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5*
Na	0,6	0,7	10,7	8,2	7,5	4,6	11,8	10,3	4,7	12,5
Ca	14,9	18,0	9,7	11,8	10,0	14,8	10,5	10,1	12,5	8,0
Na/Ca	0,0	0,0	1,1	0,7	0,8	0,3	1,1	1,0	0,4	1,5

*Microstructure zone totalement différente (ressemble plutôt à de l'ettringite, qui n'a pas de raison d'être présente ici) de celles généralement observées, l'analyse a été faite par curiosité.

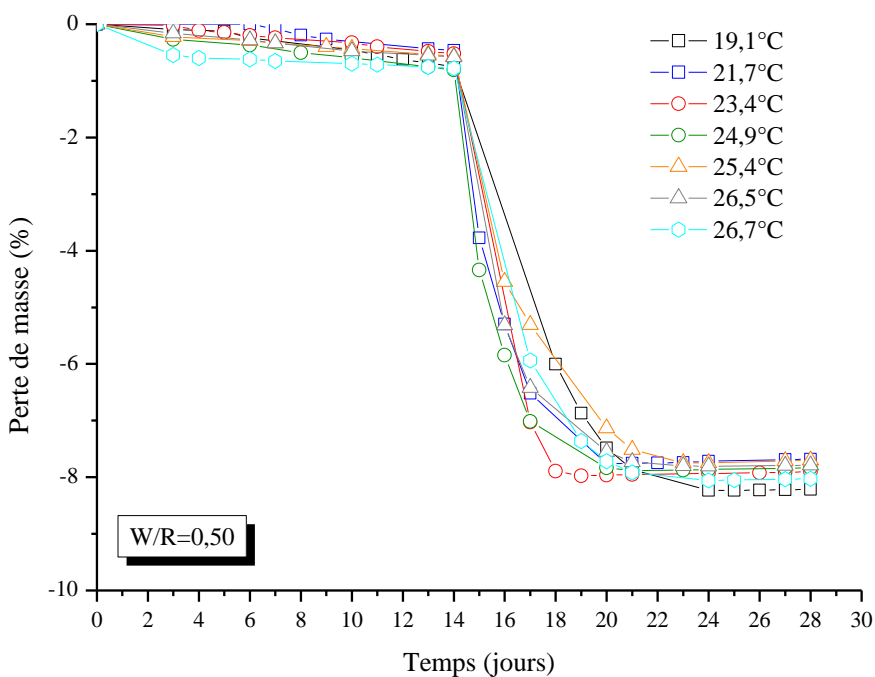
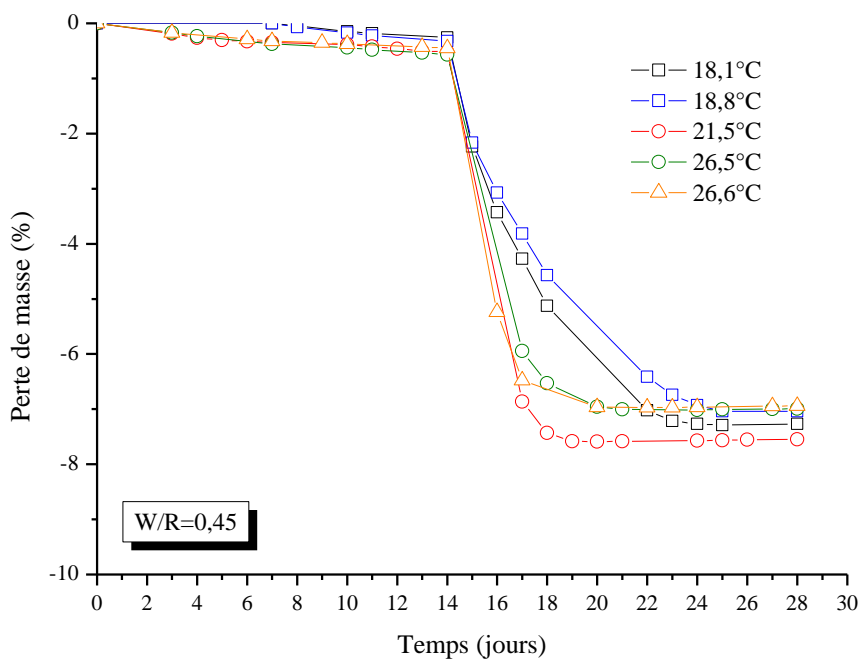
Zones denses : Na/Ca = 1,1 ± 0,1

Zones granuleuses : Na/Ca = 0,2 ± 0,2

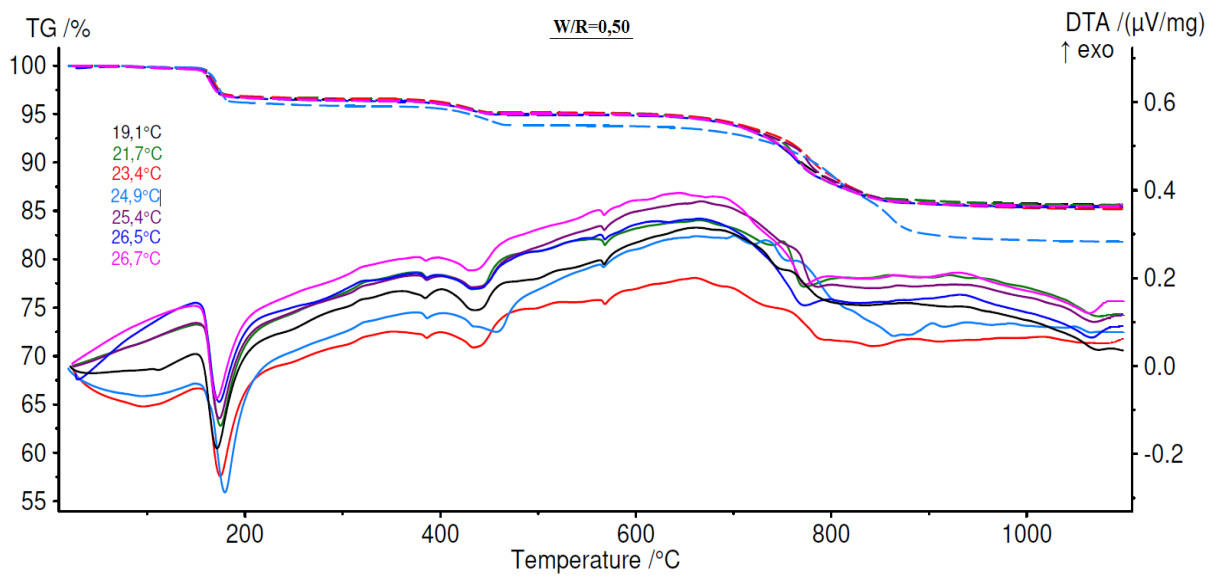
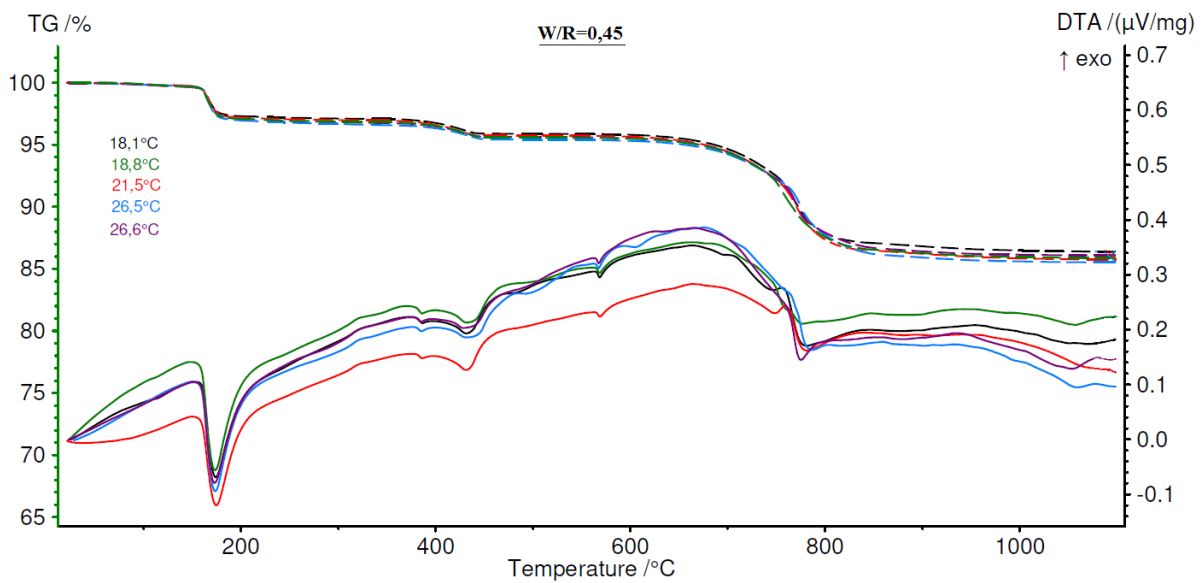
Annexe I

Courbes moyennes de perte de masse et d'ATG-ATD des échantillons formulés avec différentes températures dans le laboratoire (W/R=0,45 et 0,50)

Courbe de perte de masse



Courbes d'ATG-ATD



Annexe J

Tableau récapitulatif des valeurs issues des courbes de perte de masse et d'ATG-ATD nécessaires à la quantification

W/R=0,45		Quantités d'eau mesurées (% wt)		
T°C laboratoire (°C)	Eprouvette	$\Delta m_{\text{free w}}$	Δm_{pirss} (TGA)	Δm_{portl} (TGA)
18,1	A	7,94	2,91	1,23
	B	8,07	2,90	1,23
	C	7,97	2,91	1,23
18,8	A	7,79	3,04	1,26
	B	7,74	3,01	1,24
	C	7,63	3,30	1,32
21,5	A	7,53	2,99	1,27
	B	7,54	2,89	1,25
	C	7,52	3,05	1,23
26,5	A	6,99	3,38	1,22
	B	7,04	3,42	1,21
	C	6,94	3,38	1,24
26,6	A	6,89	3,22	1,18
	B	7,00	3,20	1,19
	C	6,93	3,21	1,18

W/R=0,50		Quantités d'eau mesurées (% wt)		
T°C laboratoire (°C)	Eprouvette	$\Delta m_{\text{free w}}$	Δm_{pirss} (TGA)	Δm_{portl} (TGA)
19,1	A	8,23	3,57	1,15
	B	8,53	3,37	1,25
	C	7,68	3,79	1,35
21,7	A	7,49	3,46	1,49
	B	7,43	3,38	3,47
	C	7,51	3,44	1,51
23,4	A	8,53	3,41	1,50
	B	8,61	3,34	1,54
	C	8,49	3,53	1,44
24,9	A	7,88	3,64	1,45
	B	7,88	3,99	1,95
	C	7,79	4,40	2,07
25,4	A	7,69	3,63	1,45
	B	7,74	3,56	1,43
	C	7,67	3,60	1,41
26,5	A	7,75	3,62	1,39
	B	7,83	3,44	1,41
	C	7,74	3,62	1,34
26,7	A	8,00	3,60	1,39
	B	8,06	3,58	1,32
	C	8,01	3,60	1,43

Annexe K

Composition moyenne, après alcali-activation et avant carbonatation, des mortiers avec des rapports W/R=0,45 et 0,50 pour différentes températures dans le laboratoire

W/R=0,45	Température laboratoire (°C)				
	18,1	18,8	21,5	26,5	26,6
Composition (%wt)					
SiO ₂	60,00 ± 0,00	59,97 ± 0,00	60,08 ± 0,00	60,13 ± 0,00	60,06 ± 0,00
CaCO ₃	5,37 ±0,03	4,47 ±0,82	5,17 ±0,42	2,95 ±0,12	3,89 ±0,05
Impuretés	2,72 ± 0,00	2,72 ± 0,00	2,73 ± 0,00	2,73 ± 0,00	2,73 ± 0,00
Pirssonite	17,99 ± 0,04	19,32 ± 0,99	18,50 ± 0,50	21,22 ± 0,14	20,09 ± 0,06
Portlandite	5,50 ± 0,01	5,91 ± 0,30	5,66 ± 0,15	6,49 ± 0,04	6,14 ± 0,02
Na ₂ O (de la solution)	0,47 ± 0,01	0,14 ± 0,25	0,30 ± 0,13	-0,49 ± 0,04	-0,18 ± 0,02
Eau libre	7,99 ± 0,07	7,72 ± 0,08	7,53 ± 0,01	6,99 ± 0,05	6,94 ± 0,06
Total	100,24 ± 0,06	100,25 ± 0,15	99,97 ± 0,10	100,20 ± 0,08	99,68 ± 0,04

W/R=0,50	Température laboratoire (°C)						
	19,1	21,7	23,4	24,9	25,4	26,5	26,7
Composition (%wt)							
SiO ₂	58,60 ± 0,00	58,65 ± 0,00	58,63 ± 0,00	58,70 ± 0,00	58,71 ± 0,00	58,53 ± 0,00	58,73 ± 0,00
CaCO ₃	1,72 ±1,07	2,37 ±0,21	2,61 ±0,46	-0,50 ±1,95	1,57 ±0,18	1,71 ±0,53	1,66 ±0,06
Impuretés	2,66 ± 0,00	2,66 ± 0,00	2,66 ± 0,00	2,67 ± 0,00	2,67 ± 0,00	2,66 ± 0,00	2,67 ± 0,00
Pirssonite	22,06 ± 1,30	21,31 ± 0,26	21,05 ± 0,56	24,83 ± 2,36	22,23 ± 0,22	22,08 ± 0,64	22,22 ± 0,07
Portlandite	6,75 ± 0,40	6,52 ± 0,08	6,44 ± 0,17	7,59 ± 0,72	6,82 ± 0,07	6,75 ± 0,20	6,80 ± 0,02
Na ₂ O (de la solution)	0,00 ± 0,33	0,17 ± 0,07	0,23 ± 0,14	-0,78 ± 0,60	-0,14 ± 0,06	0,00 ± 0,17	-0,12 ± 0,02
Eau libre	8,15 ± 0,43	7,48 ± 0,04	8,54 ± 0,06	7,85 ± 0,05	7,70 ± 0,04	7,77 ± 0,05	8,02 ± 0,03
Total	99,94 ± 0,15	99,15 ± 0,10	100,17 ± 0,07	100,36 ± 0,48	99,65 ± 0,03	99,49 ± 0,09	99,97 ± 0,02

Annexe L

Bilan carbone filler calcaire OMYA




Environmental Product Declaration

In accordance with ISO 14025 and EN 15804:2012+A2:2019 for:

Dry ground calcium carbonate (GCC-Dry) Ultrafine - Sector EPD

from **Calcium Carbonate Association – Europe (CCA - Europe), Brussels**

<http://www.environdec.com/>

Programme: The International EPD® System, www.environdec.com
 Programme operator: EPD International AB
 EPD registration number: S-P-05193
 Publication date: 2021-12-01
 Valid until: 2021-11-30

An EPD should provide current information and may be updated if conditions change. The stated validity is therefore subject to the continued registration and publication at www.environdec.com

Product informationProduct name:

Dry ground calcium carbonate (GCC-Dry) Ultrafine

Name	Purity	Particle size d ₅₀	Form of delivery
GCC-Dry ultrafine	Typically >98 % CaCO ₃	Typically, 2.5 - 5 µm	Dry

Potential environmental impacts – mandatory indicators according to EN 15804

Results per functional or declared unit (per 1 metric tonne product)		
Indicator	Unit	A1-A3
GCC-Dry ultrafine		
GWP-fossil	kg CO ₂ eq.	5.64E+01
GWP-biogenic	kg CO ₂ eq.	-2.38E+00**
GWP-luluc	kg CO ₂ eq.	1.06E-01
GWP-total	kg CO₂ eq.	5.42E+01
ODP	kg CFC 11 eq.	1.13E-11
AP	mol H ⁺ eq.	2.69E-01
EP-freshwater	kg P eq.	1.91E-04
EP-marine	kg N eq.	7.89E-02

Annexe M

Calcul bilan carbone de différents matériaux de construction à résistance équivalente

Le calcul des émissions de CO₂ des différents mortiers (Bilan CO₂ mortier) est estimé à partir du bilan CO₂ de production de leurs matières premières (CO_{2(mat.)}) en prenant en compte leur formulation (m_(mat.)) et leur masse volumique (ρ_{mortier}).

$$CO_{2(mortier)} = \frac{\sum m_{(mat.)} CO_{2(mat.)}}{m_{mortier}} + \left(\frac{CO_{2(séchage)}}{m_{mortier}} \right)$$

avec CO_{2(mortier)} le bilan CO₂ du mortier (exprimé en kg de CO₂/kg), m_{mortier} la masse totale du mortier (exprimé en kg), CO_{2(séchage)} le bilan CO₂ de l'opération de séchage (exprimé en kg de CO₂).

$$Bilan CO_{2(mortier)} = \frac{CO_{2(mortier)}}{\rho_{mortier} Rc}$$

avec Bilan CO_{2(mortier)} le bilan CO₂ du mortier (exprimé en kg de CO₂/m³/MPa), ρ_{mortier} la masse volumique du mortier et Rc, la résistance en compression à 28 jours du mortier.

Valeurs pour le mortier de calcaire alcali-activé optimisé :

Mortier optimisé	Quantité dans mortier			Emission CO ₂	
	kg CO ₂ eq/kg	brut	(kg)	(kg)	
Filler calcaire	0,0542	450g	0,450	0,0244	
NaOH (50% wt)	0,587	187mL	0,283	0,1663	
	0,75	187mL	0,283	0,2125	
eau	0,000132	78mL	0,078	0,00001	
sable	0,0026	1350g	1,350	0,0035	
Total			2,161		
séchage à 45°C (24h)	0,000017	25 jours		0,0009	CO₂ (mortier) (kg CO₂/kg)
Total CO ₂ min émis				0,1951	
Total CO ₂ max émis				0,2413	

Mortier optimisé (suite)	masse volumique (kg/m ³)	Bilan CO ₂ (kg CO ₂ /m ³)	Résistance compression à 28 jours (MPa)	Bilan CO ₂ (kg CO ₂ /m ³ /MPa)
Total CO ₂ min émis	2020,52	182	26,7	6,82
Total CO ₂ max émis		226		8,47

Valeurs pour le mortier de plâtre :

Données formulation et masse volumique issues de [226]

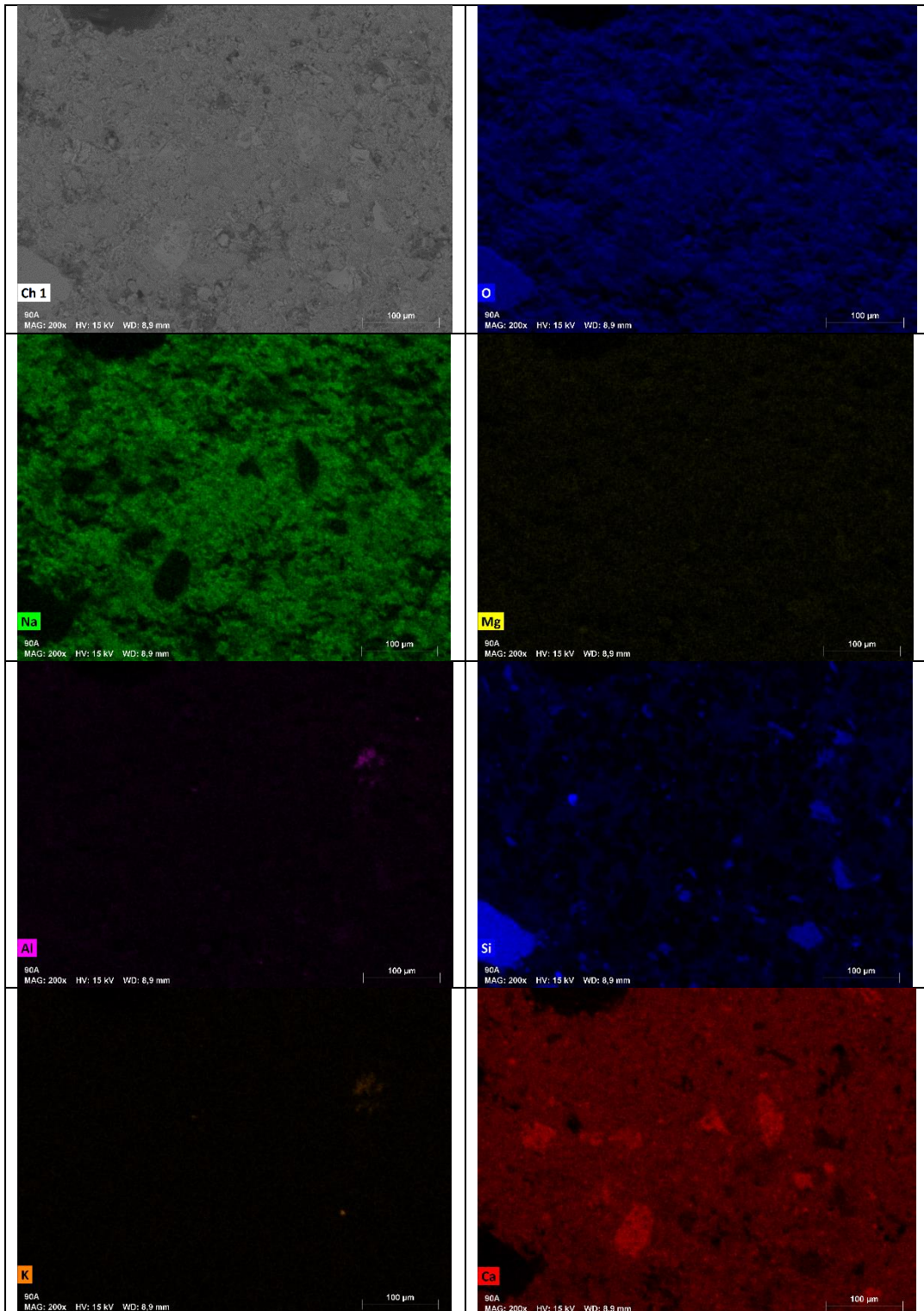
Mortier Plâtre	kg CO ₂ eq/kg	Quantité dans mortier		Emission CO ₂	CO ₂ (mortier) (kg CO ₂ /kg) 0,180
		brut	(kg)	(kg)	
plâtre	0,6290	450	0,450	0,2831	
eau	0,0001	239	0,239	0,0000	
sable	0,0026	900	0,900	0,0023	
Total		1,589		0,2854	
Total CO ₂ émis					0,180

Mortier plâtre (suite)	masse volumique (kg/m ³)	Bilan CO ₂ (kg CO ₂ /m ³)	Résistance compression à 28 jours (MPa)	Bilan CO ₂ (kg CO ₂ /m ³ /MPa)
Total CO ₂ émis	1794	317	13,4	23,66

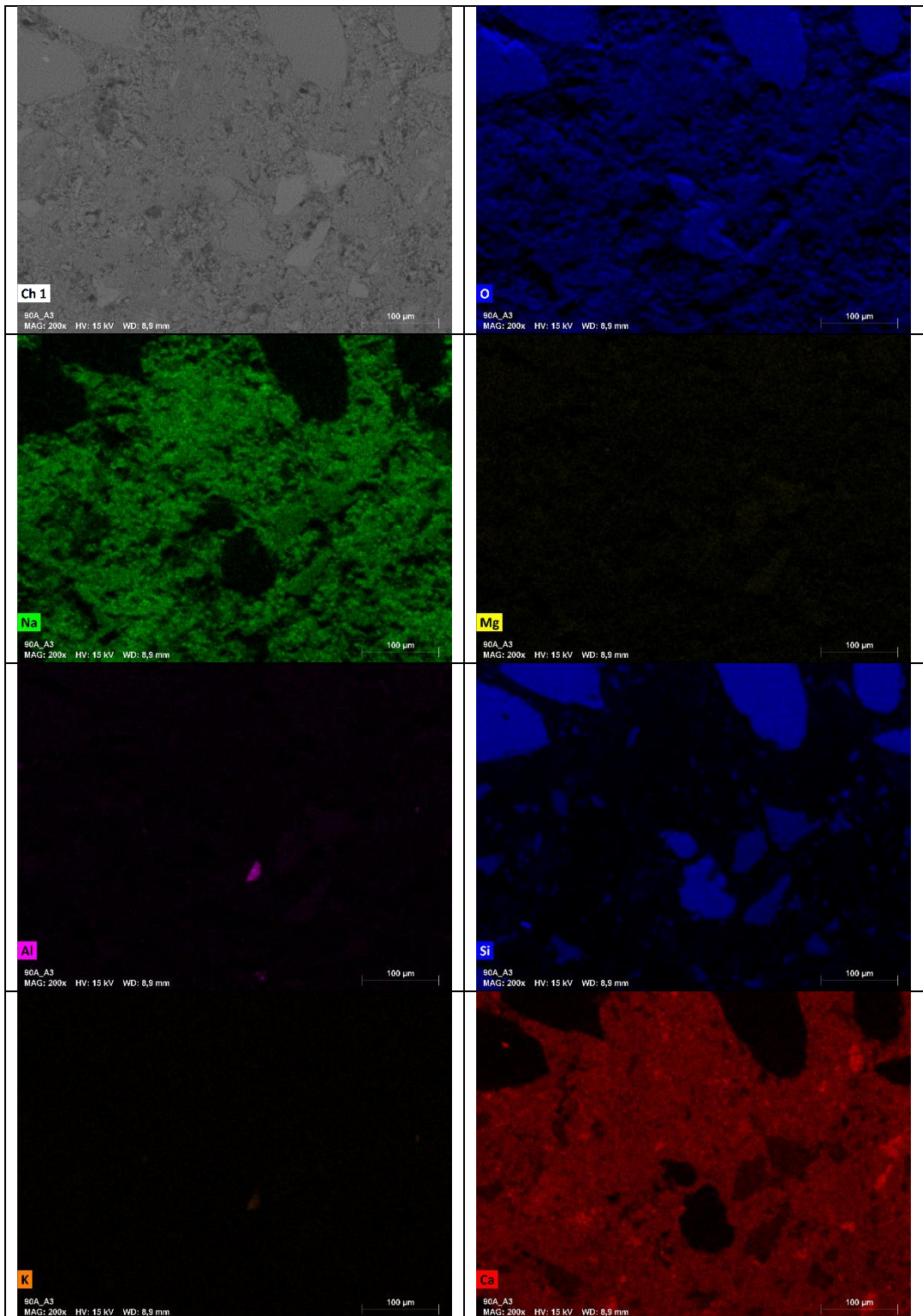
Annexe N

Cartographies élémentaires de trois zones d'intérêt dans le mortier 0,45 0,82 confectionné avec du verre broyé

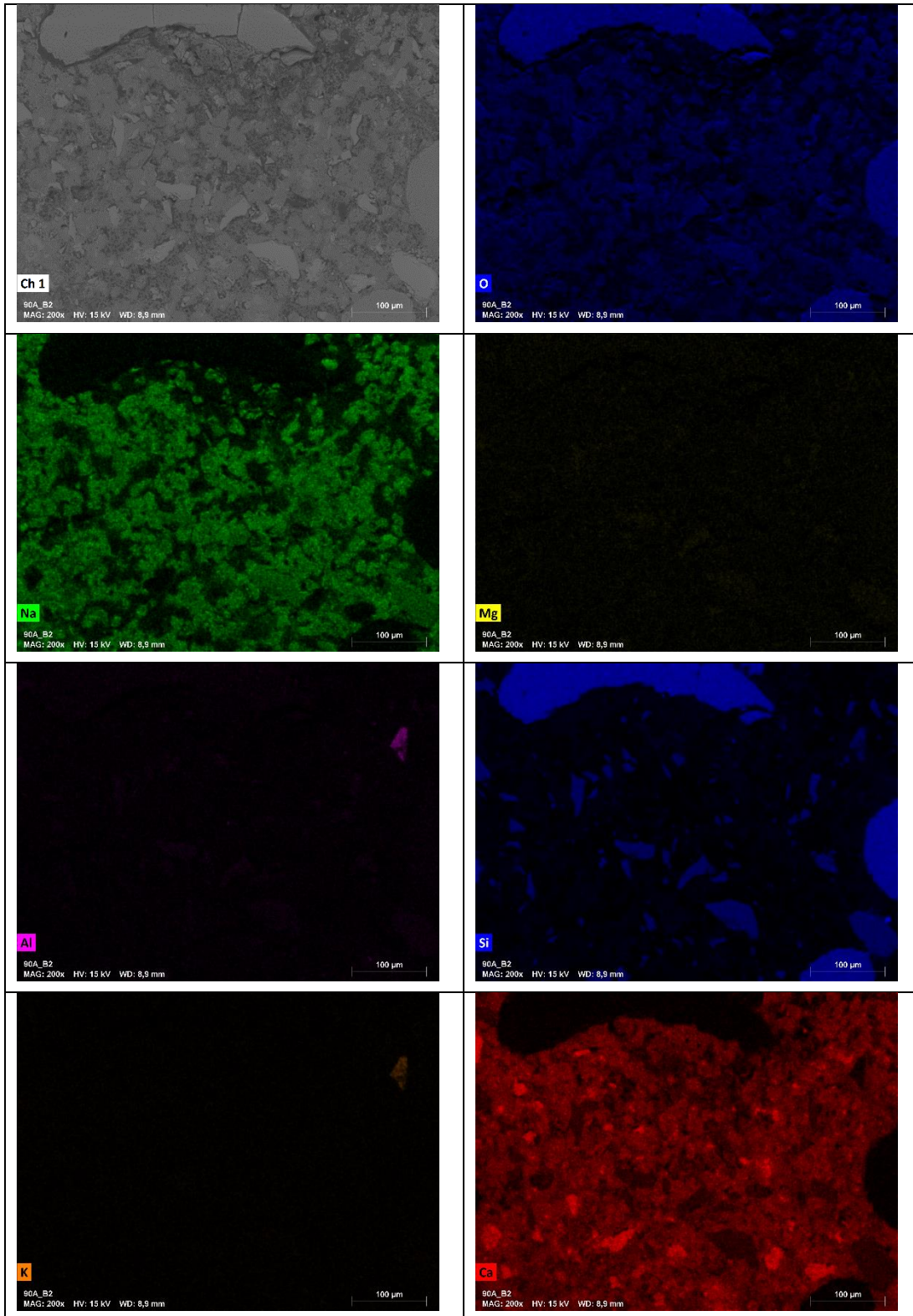
Zone A1 :



Zone A3 :



Zone B2 :



Annexe O

Courbes d'ATG de l'ensemble des échantillons de mortier formulés avec du verre broyé

